

**ИЗ ИСТОРИИ ФИЗИКИ**

537.531(09)

**75-ЛЕТИЕ ОТКРЫТИЯ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ*****Г. С. Жданов*****1. ВВЕДЕНИЕ**

К концу XIX века физика твердого тела достигла большого развития. Были разработаны методы изучения различных физических свойств твердых тел и накоплен обширный фактический материал, изданный в большом числе физико-химических справочников. Была создана феноменологическая картина мира. Казалось, в физике наступает период, когда дальнейшее ее развитие связывалось с борьбой за «девятый знак после запятой». Высокой степени совершенства достигла также технология обработки материалов (ковка, штамповка, литье и др.). Вместе с тем остро чувствовалась неудовлетворенность ситуацией, сложившейся в физике твердого тела. Об этом писал Д. Перри<sup>1</sup>: «Мне не нужно перечислять вам еще новые примеры из длинного каталога тех замечательных свойств твердых материалов, которые мы еще не понимаем. Производственники знают о них весьма много и опираются на свои знания, но ни у кого, по-видимому, нет сколько-нибудь ясного представления о том, чем эти свойства вызываются. Дело не в том, что производственник отжигает сталь и обнаруживает удивительные изменения свойств стали при незначительном изменении ее химического состава, а в том, что и ученый и производственник одинаково осведомлены об этих фактах и одинаково не имеют представления об их истинной природе».

Приведем один пример. В середине XIX века появились броненосные корабли, неуязвимые для бронзовых пушек, которые пришлось срочно заменять стальными орудиями. Казалось, были подобраны составы сталей, преодолены металлургические трудности и выпущены партии орудий, удовлетворяющие требованиям артиллеристов. Однако некоторые орудия по непонятной причине разрывались при первом выстреле, калеча орудийную прислугу. В этих случаях говорили: «Сталь не приняла закалку». В 1864 г. на Обуховском заводе в Петербурге начал работать молодой металлург Д. К. Чернов<sup>2</sup>, установивший существование двух температурных точек, получивших впоследствии название «точек Чернова». При нагревании орудийного ствола ниже первой точки Чернова сталь действительно не принимает закалку. Нагрев выше второй точки Чернова приводит к крупнозернистой структуре стали, что сопровождается уменьшением ее прочности. Результаты работ Чернова позволили организовать в России производство стальных орудий высокого качества. За научные заслуги Д. К. Чернов на Всемирной выставке в Париже в 1900 г. был назван «отцом металлографии». Оптическая металлография действительно дает очень много, позволяя изучать микроструктуру металлов и сплавов при увеличении до 2000 раз. Было обнаружено, что при закалке стали появляется метастабильная фаза мартенсит, с которой связывали высокую прочность закаленной стали. После смерти

Д. К. Чернова (1921 г.) с помощью рентгеновской дифракции удалось установить, что мартенсит представляет собой сильно пересыщенный твердый раствор углерода в низкотемпературной модификации железа — феррите. Элементарная ячейка мартенсита становится тетрагональной с отношением осей, зависящем от содержания углерода в стали. Атомная структура мартенсита сильно искажена, а удельный объем значительно превышает удельные объемы аустенита, из которого он образуется, и феррита. В результате в закаленной стали возникают большие внутренние напряжения и фазовый наклеп. Все это вызывает большое упрочнение закаленной стали.

Конец XIX века ознаменовался рядом крупных открытий в физике (катодные лучи, радиоактивность, X-лучи). В. Рентген, открывший в 1895 г. X-лучи, всегда был осторожным экспериментатором, избегавшим гипотез. Единственное исключение он сделал для X-лучей, высказав предположение, что они являются продольными колебаниями эфира<sup>3</sup>. Это оказалось неверным.

## 2. ПРЕДЫСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ ЛАУЭ

В начале XX века в Мюнхенском университете создались условия, благоприятствовавшие открытию Лауэ. В это время институтом (кафедрой) экспериментальной физики ведал В. Рентген, институтом теоретической физики — А. Зоммерфельд, создавший собственную экспериментальную лабораторию для связи теории с экспериментом. Ассистентами были ставший вскоре знаменитым теоретиком П. Дебай и В. Фридрих, задача последнего заключалась в экспериментальной проверке теории X-лучей. В 1909 г. у Зоммерфельда начал работать ученик Планка М. Лауэ — физик широкого профиля. В 1911 г. по предложению Зоммерфельда, редактора 5-го тома энциклопедии математических наук, Лауэ начал писать главу по волновой оптике, в которой рассмотрел дифракцию в одномерной и двухмерной решетках. Институтом минералогии ведал крупный ученый П. Грот. У Зоммерфельда два года учился студент П. Эвальд, попросивший летом 1910 г. принять его в докторантуру (аспирантуру). Зоммерфельд согласился, положил листок бумаги с 12 темами, охватывавшими широкий круг вопросов. В конце листа была записана тема: «Найти оптические свойства анизотропно расположенных изотропных резонаторов», которую Зоммерфельд прочитал с извинением, поскольку не знал подхода к ее решению. Эвальд сразу выбрал последнюю тему. Задача Эвальда требовала нахождения ответа на два вопроса. Первый — возникновение показателя преломления и его частотная зависимость. Иными словами, как рассеяние резонаторами элементарных сферических волн изменяет скорость волны  $c$  в пустоте на скорость  $q$  в среде. Второй — как преломление и отражение возникают на поверхности среды.

Первый вопрос рассматривался в теориях дисперсии Лоренца и Планка в кинематическом приближении, когда взаимодействие элементарных рассеянных волн с первичной волной исключалось. Это описывало волновое поле в среде, однако не затрагивало явлений преломления и отражения и оставляло открытым вопрос о «первичной волне». Планк и Лорентц рассматривали неупорядоченную систему резонаторов, рассеивавших свет изотропно, и среда характеризовалась одним значением показателя преломления. Идея работы, предложенной Зоммерфельдом, заключалась в следующем. Расположим резонаторы в ортогональной решетке. Будут ли дисперсия и преломление такой среды аналогичны кристаллу, возникнет ли, в частности, двойное лучепреломление или ответ нужно искать в собственной анизотропии резонаторов? Два года Эвальд работал над диссертацией, использовал сложный математический аппарат, получил общее решение и привел его к виду, допускавшему численные расчеты. По совету Грота модельные расчеты Эвальд провел для кристалла ангидрида  $\text{CaSO}_4$  и, несмотря на грубость замены шести атомов сферическим резонатором, получил качественное согласие с экспериментом. Общий результат, полученный Эвальдом, был в то время удиви-

тельным. Оказалось, что показатель преломления бесконечного кристалла, подобно собственной частоте механической системы, определяется собственными колебаниями системы, не зависящими от внешнего возбуждения. В кристаллическом полупространстве падающая волна должна быть экранирована от объема действием границы так, чтобы не мешать установлению собственных колебаний в системе<sup>4</sup>. Эвальд написал диссертацию в январе 1912 г. и решил обсудить ее с Лауэ.

### 3. РОЖДЕНИЕ ИДЕИ

Лауэ пригласил Эвальда к себе домой, предварительно встретившись в парке, где Эвальд изложил проблему, решением которой он занимался, и, к своему удивлению, обнаружил, что Лауэ не имеет о ней представления. Эвальд объяснил, что, в отличие от существующей теории дисперсии, он расположил резонаторы по узлам решетки, поскольку, по общему мнению, кристаллы обладают внутренней регулярностью. Это оказалось для Лауэ новостью, и он спросил, каково расстояние между резонаторами. Порядка  $1/1000$  длины волны света, но для моей проблемы точная величина несущественна. На оставшемся пути Эвальд объяснял примененный им способ решения задачи. Вечером Лауэ слушал Эвальда невнимательно и опять поинтересовался расстоянием между резонаторами. Наконец он спросил, что произойдет, если через кристалл будут проходить значительно более короткие волны. Эвальд нашел соответствующую формулу в своей диссертации, содержащую результат суперпозиции элементарных волн, испускаемых резонаторами независимо от их длины волны, справедливую и для коротких волн, и сказал: «Через несколько дней я представляю свою диссертацию и приглашаю Вас принять участие в обсуждении формулы, копию которой оставляю Вам». Покидал квартиру Лауэ, Эвальд понял, что его попытка обсудить интересовавшие его вопросы окончилась неудачей.

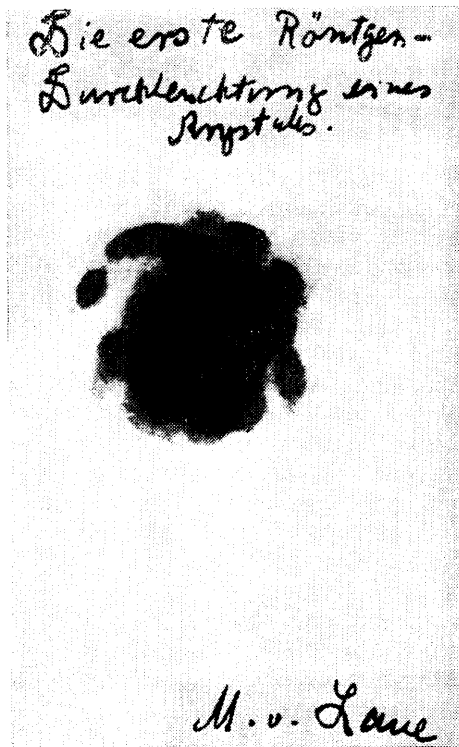
### 4. ИНТУИЦИЯ И СОМНЕНИЯ

Дифракцию в трехмерной решетке в своей статье в Математической энциклопедии Лауэ не рассматривал, однако в нобелевской лекции в июне 1920 г. он сказал, что «моя оптическая интуиция мне подсказала, что при определенных условиях должны возникнуть спектры». В конце 1911 г. наступили рождественские каникулы, которые физики проводили обычно в Альпах. Катаясь на лыжах, Лауэ смог обсудить свою идею с Зоммерфельдом, Вином и другими. Результаты обсуждения были неутешительны из-за помех, вызываемых тепловым движением в кристаллах. Из оценок, полученных по остаточным лучам в каменной соли, амплитуды тепловых колебаний атомов хлора должны составлять  $0,75 \text{ \AA}$ , тогда как оценки длин волн X-лучей давали  $0,4 - 0,6 \text{ \AA}$ , т. е. меньше амплитуд тепловых колебаний атомов, что должно было приводить к расстройке рассеяния резонаторов. Оппозиция была настолько велика, что Зоммерфельд запретил своему ассистенту В. Фридриху выполнить такой эксперимент. Ситуация, создавшаяся с дифракцией в кристаллах, обсуждалась Лауэ потом в кафе Лютц в Мюнхене за «физическим столом», где собирались сотрудники университета. Общее мнение сводилось к тому, что эксперимент надежнее всякой теории, поэтому следует его провести.

### 5. ОТКРЫТИЕ СОСТОЯЛОСЬ

В это время у Рентгена завершал диссертацию ассистент П. Клиппинг, который добровольно вызвался помогать В. Фридриху в его опытах и во внеурочное время собрать установку для проведения эксперимента. В первом опыте кассету с фотопленкой поставили перед кристаллом по аналогии с оптической отражательной решеткой — результат оказался отрицательным,

Во втором опыте пластинки поставили за кристаллом, как в опыте с дифракцией на прохождении. На проявленной фотопластинке отчетливо выявилась (рис. 1) первая дифракционная рентгеновская картина от кристалла медного



купороса, первого попавшегося под руку. О положительном результате эксперимента Лауэ узнал в кафе Люти и поспешил в институт. При переходе улицы, как пишет Лауэ в своей автобиографии, его озарила мысль, что для

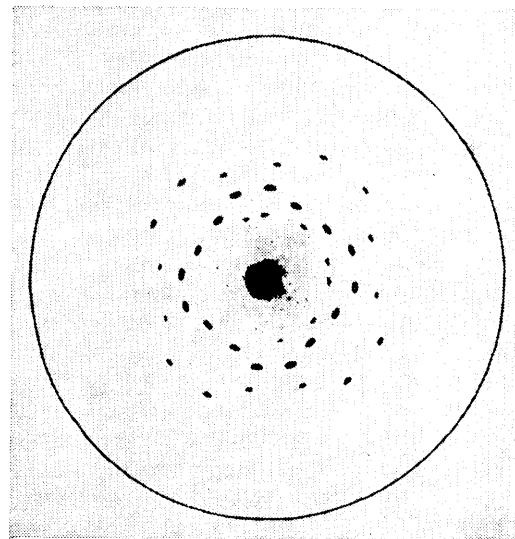


Рис. 1. Первая фотография рентгеновской дифракции

Рис. 2. Лауэграмма кристалла цинковой обманки

описания трехмерной дифракции нужно добавить третье уравнение. Уравнения Лауэ имеют вид

$$(\mathbf{a}_i, \mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = h_i, \quad i = 1, 2, 3, \quad (1)$$

где  $\mathbf{a}_i$  — базисные векторы решетки,  $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}| = \frac{1}{\lambda}$  — волновые векторы первичного и дифрагированного лучей,  $\lambda$  — длина волны,  $h_i$  — номера гармоник спектра лучей, дифрагированных кристаллом.

В течение нескольких недель методика эксперимента была значительно усовершенствована и для кристалла цинковой обманки получены симметричные «лауэграммы» (рис. 2). Лауэ представил уравнения (1) в количественной форме и показал их согласие с опытом. Этот день он назвал решающим днем своей жизни.

## 6. ДВА «ЗАЙЦА». РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

В опыте Лауэ кристалл можно рассматривать как «прибор» — естественную дифракционную решетку для изучения спектров. Рентгеновская спектроскопия — первый «заяц» — новая область науки, начатая У. Г. Брэггом (отцом), построившим первый рентгеновский ионизационный спектрометр для точного измерения рентгеновских спектров и получившим характеристические рентгеновские спектры ряда тяжелых металлов. Работы про-

должил Мозели в 1913 г. в лаборатории Резерфорда в Манчестре<sup>5a</sup>, а в 1914 г. в лаборатории Таунсенда в Оксфорде<sup>5b</sup>. С помощью фотометода Мозели получил рентгеновские спектры элементов от Al до Au и установил их систематическое смещение (рис. 3). Выводы второй его статьи вошли в историю науки:

1. Каждый элемент от алюминия до золота характеризуется целым числом  $Z$ , определяющим его рентгеновский спектр.

2. Атомный номер элемента  $Z$  равен числу положительных электрических зарядов, содержащихся в атомном ядре.

3. Определены атомные номера всех элементов от Al до Au, в предположении, что для Al  $Z = 13$ .

4. Последовательность атомных номеров совпадает с последовательностью атомных весов, кроме случаев, когда последние не согласуются с характером изменения химических свойств.

5. Элементы располагаются в последовательности всех целых чисел от 13 до 79, кроме трех случаев, соответствующих еще не открытым элементам.

6. Частота линии рентгеновских спектров

$$\nu = A (Z - b)^2, \quad (2)$$

где  $A$  и  $b$  — константы. Формула (2) выражает закон Мозели.

Работы Мозели помогли создать основу теории атома и излучения, внесли полную ясность в периодическую систему элементов Д. И. Менделеева, дали однозначный метод классификации элементов и открытия новых элементов. В настоящее время для идентификации химического элемента достаточно количества  $\sim 10^{-9} - 10^{-10}$ . Рентгеноспектральный анализ позволяет определять химический состав вещества без его разрушения. Мозели погиб в 1915 г. в возрасте 28 лет, сражаясь под Дарданеллами в рядах английской армии.

В то же время кристалл может являться объектом исследования. Открытие Лауэ позволило создать метод рентгеновского структурного анализа, распахнувшего дверь в недоступный ранее мир атомного строения вещества, что явилось началом новой эпохи в развитии естествознания. Это второй «заяц».

## 7. ПЕРВЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМНЫХ СТРУКТУР

Лауэ, интерпретируя картину рентгеновской дифракции кристалла цинковой обманки, разместил атомы по узлам простой кубической решетки. Барлоу и Поп (профессор химии в Кембридже, где учился студентом Брэгг-сын) в 1906—1910 гг. предложили модели атомных структур нескольких простых кубических соединений, разместив одинаковые атомы по типу плотной кубической упаковки. В. Л. Брэгг по лауэграммам подтвердил это размещение на простой структуре NaCl с расположением ионов по закону шахматной доски. В дальнейшем он использовал результаты измерений на рентгеновском ионизационном спектрометре, собранным в 1913 г. его отцом. Настал период, когда оба Брэгга — отец и сын вдохновенно работали днем и ночью, каждый в своей области. По рекомендации Вильсона (автора камеры Вильсона), В. Л. Брэгг исследовал отражения X-лучей от плоскостей спайности слюды и показал, что они определяются формулой, аналогичной формуле дифракции для стопки плоско-параллельных пластинок<sup>6</sup>:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (3)$$

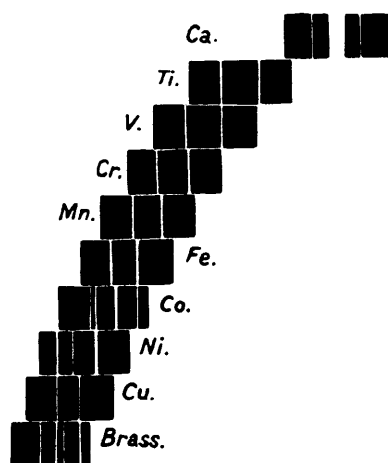


Рис. 3. Рентгеновские спектры, полученные Мозели для элементов от Al до Au

где  $n$  — целое число,  $d$  — межплоскостное расстояние,  $\theta$  — угол падения первичного пучка на плоскость спайности. В 1913 г. В. Л. Брэггом были определены структуры цинковой обманки, полевого шпата, куприта, пирита, нитрата натрия и кальцита. Честь определения структуры алмаза он предоставил своему отцу. В этих работах были заложены основы рентгеновского структурного анализа. Война, начавшаяся в 1914 г., временно задержала определение структур кристаллов.

## 8. ПЕРВЫЕ РАБОТЫ В РОССИИ

Профессор Горного института в Петербурге Е. С. Федоров — кристаллограф с мировым именем — в 1885 г. закончил вывод и дал чертежи 230 пространственных групп, описывающих полную симметрию кристаллов. Как писал сам автор, перед этим «кабинетным творением преклонилась природа». После открытия рентгеновской дифракции таблицы пространственных групп неоднократно издавались за рубежом, часто без упоминания имени их автора, и стали фундаментом, на который опираются расшифровки кристаллических структур.

По свидетельству проф. Н. Е. Успенского<sup>7</sup>, профессор физического института Московского университета П. Н. Лебедев в 1910 г. предложил одному из своих учеников получить дифракцию X-лучей и как часть этой работы изготовить вместо маломощных ионных трубок принципиально новый тип электронной рентгеновской трубки, используя термоэлектронную эмиссию от разогреваемого током катода. Трудно сказать сейчас, как развивалась бы эта работа, поскольку в 1911 г. около 400 прогрессивно настроенных профессоров и преподавателей, в том числе П. Н. Лебедев и Г. В. Вульф, ушли из университета в знак протеста против реакционной политики царского министра Л. А. Кассо. По распоряжению Кассо были отстранены от своих должностей ректор университета и два его заместителя. В университет была введена полиция для подавления студенческих волнений. П. Н. Лебедев и Г. В. Вульф лишились своих лабораторий и возможности продолжать научную и учебную деятельность. Россия, может быть, лишилась чести быть родиной научного открытия, следанного Лауэ в 1912 г., и крупного технического достижения — создания электронной рентгеновской трубки (Кулидж, 1913 г.). П. Н. Лебедев умер в 1912 г.

После ухода из Московского университета Г. В. Вульф нашел временное пристанище в Народном университете им. А. Л. Шанявского в Москве. Он был в курсе открытия Лауэ и проявил большой интерес к исследованиям структур кристаллов, опубликовав только в 1913 г. 8 научных и научно-популярных статей по вопросам интерференции рентгеновских лучей в кристаллах. В декабре 1912 г. на заседании в Московском политехническом музее Г. В. Вульф сформулировал закон отражения рентгеновских лучей, а в феврале 1913 года в редакцию журнала «Physikalische Zeitschrift» поступила статья Г. В. Вульфа «О рентгенограммах кристаллов», в которой формула (3) была выведена из уравнений Лауэ (1). Г. В. Вульф показал, что дифракционный спектр кристалла образован совокупностью лучей, отраженных не только его внешним, но и внутренними семействами плоскостей<sup>8,9</sup>. Формулу (3), установленную эмпирически У. Л. Брэггом, а Г. В. Вульфом теоретически, справедливо называть формулой Вульфа — Брэгга.

## 9. ИСТОКИ СОВЕТСКОЙ РЕНТГЕНОГРАФИИ

После Великой Октябрьской революции Г. В. Вульф в 1917 г. вернулся в Московский университет<sup>10</sup> и начал чтение лекций на естественном отделении физико-математического факультета, в том числе курса «Рентгеновские методы исследования». В руководимом им Минералогическом институте орга-

низовал рентгенометрическую лабораторию и возобновил работы по рентгеновской дифракции (структурный фактор, структура хлората натрия, рентгеновские экраны). Г. В. Вульф пользовался в университете большим авторитетом и популярностью. Он вынашивал идею создания на физическом отделении университета кафедры рентгеноструктурного анализа. После преждевременной смерти Вульфа (1925 г.) такая кафедра, первая в мире, была организована. На будущую кафедру состоялся набор студентов, и в 1927 г. С. Т. Конобеевский начал чтение лекций по рентгеноструктурному анализу. Первый выпуск специалистов состоялся в 1930 г.

По инициативе В. И. Ленина уже в 1918 г. стал осуществляться грандиозный план развития науки в Советской России. Несмотря на гражданскую войну, интервенцию, блокаду, послевоенную разруху, в Петрограде А. Ф. Иоффе в 1918 г. организует физико-технический отдел при институте Рентгенологии и радиологии. В 1903—1906 г.г. Иоффе был практикантом и ассистентом в лаборатории Рентгена в Мюнхенском университете, а в 1912 г. был в Мюнхене и оказался свидетелем открытия Лауэ. В 1920 г. в Москве на Первом российском съезде ученых металлургов был сделан доклад А. Ф. Иоффе, М. В. Кирпичевой и М. А. Левитской об открытии ими явления астеризма. На рентгенограммах пластически деформированных кристаллов появляются радиально размытые полосы вместо дифракционных пятен, что объясняется искривлением атомных плоскостей кристалла при изгибе. В это же время в Москве была выполнена другая работа, вошедшая в историю рентгенографии. Н. Е. Успенский и С. Т. Конобеевский установили возникновение кристаллических ориентировок в вальцованных (прокатанных) металлах и определили эти ориентировки.

Конец двадцатых и тридцатых годов явился периодом становления теории, развития методов и появления новых областей применения рентгеновской дифракции. Быстро растет число рентгеноструктурных лабораторий в институтах, заводах, вузах. Помимо Москвы и Ленинграда, возникают новые научные центры по рентгенографии на Урале, Украине, в Белоруссии и других союзных республиках. Первое Всесоюзное совещание по рентгенографии было созвано в 1936 г. в Днепропетровском Физтехе. С 1948 г. такие совещания созывались каждые три года в Ленинграде Комиссией по рентгенографии АН СССР. В 1954 г. Советский Союз вступил в Международный союз кристаллографов, как крупнейшая кристаллографическая держава мира. На Международном конгрессе по кристаллографии, проходившем в 1966 г. в Москве на базе Московского университета, советская делегация (~ 2000 чел.) превысила общее число иностранных участников (~ 1500 чел.). Знаком признания роли советской рентгенографии явилось избрание президентом МСК акад. Н. В. Белова.

#### 10. ТРЕХМЕРНАЯ ДИФРАКЦИЯ И РЕНТГЕНОВСКАЯ ФУРЬЕ-ОПТИКА

Геометрия трехмерной дифракции описывается векторным уравнением

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{H}, \quad (4)$$

где  $\mathbf{k}_0$  и  $\mathbf{k}$  — волновые векторы первичного и дифракционного лучей  $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}| = \frac{1}{\lambda}$ ,  $\mathbf{H}$  — вектор обратной решетки, базисные векторы которой  $\mathbf{a}_i^*$  связаны с базисными векторами решетки кристалла  $\mathbf{a}_i$  соотношениями Кронекера

$$(\mathbf{a}_i, \mathbf{a}_j^*) = \delta_{ij} \quad (i, j = 1, 2, 3). \quad (5)$$

На рис. 4 показан векторный треугольник  $OCE$ . Конец вектора  $\mathbf{k}_0$  опирается на начало координат  $O$  обратного пространства, а другой его конец  $C$  является центром сферы отражения (Эвальда) с радиусом  $\frac{1}{\lambda}$ . Из формулы (4) сле-

дует селективность трехмерной дифракции, так как вектор  $\mathbf{H}$ , выходящий из  $O$ , должен обязательно попасть в другой узел  $E$  обратной решетки и опираться на сферу Эвальда. При произвольном положении точки  $C$  это требование не выполняется. Для наблюдения дифракции следует поворачивать кристалл около точки  $O$  (метод вращения кристалла), тогда узлы обратной решетки будут пересекать неподвижную сферу Эвальда или изменять длину волны и использовать непрерывный рентгеновский спектр (метод Лауэ).

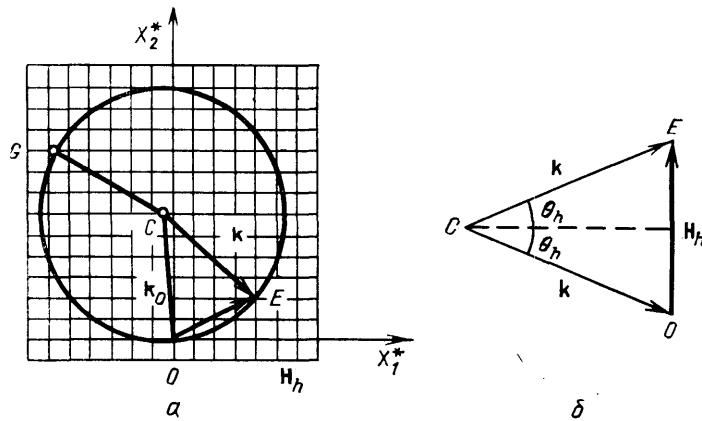


Рис. 4. а — Совмещение обратной решетки кристалла со сферой отражения. б — Векторный треугольник (формула (4)), определяющий условие селективного отражения

Уравнения (1) Лауэ получаются скалярным умножением обеих частей (4) на базисные векторы кристалла  $\mathbf{a}_i$ , а формула Вульфа — Брэгга (3) проектированием катетов треугольника  $OCE$  на его основание ( $|\mathbf{H}| = 1/a$ ).

Характеризуем структуру объекта функцией распределения электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$ , для которой напомним два взаимно связанных фурье-интеграла

$$F(\mathbf{H}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\mathbf{r}) e^{-2\pi i(\mathbf{H}\mathbf{r})} dV_{\mathbf{r}}, \quad (5a)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\mathbf{H}) e^{2\pi i(\mathbf{H}\mathbf{r})} dV_{\mathbf{H}}, \quad (5b)$$

где  $dV_{\mathbf{r}}$  и  $dV_{\mathbf{H}}$  — элементарные объемы в  $r$ - и  $H$ -пространствах,  $F(\mathbf{H})$  — коэффициенты фурье-разложения функции плотности, определяемые из интенсивности рентгеновских отражений

$$I(\mathbf{H}) \sim |F(\mathbf{H})|^2. \quad (6)$$

Формула (5a) представляет ф у р ь е - а н а л и з функции плотности, выполняемой автоматически в рентгеновском дифракционном эксперименте, а формула (5b) — ф у р ь е - с и н т е з — математическое суммирование, выполняемое на ЭВМ. Для объекта с периодической структурой (кристалл) интеграл Фурье преобразуется в ряд Фурье. Уравнения рентгеновской фурье-оптики (5a) и (5b) дают изящное решение задачи определения атомной структуры кристаллов. Из формулы (6) следует, что для этого необходимо найти знаки или фазы коэффициентов  $F(\mathbf{H})$ . Теория структурного анализа показывает, что *фазовая проблема* решается, если дифракционные максимумы не перекрываются, что на опыте не выполняется. В этих случаях используются *прямые методы* определения фаз — теоретические и экспериментальные (метод тяжелого атома, изоморфных замещений).

## 11. НЕСКОЛЬКО ИЛЛЮСТРАЦИЙ

На рис. 5 показана проекция электронной плотности в квадратной молекуле Pt-фталоцианина. Структура кристалла была расшифрована по методу тяжелого атома. На рис. 6 изображена проекция разностного фурье-синтеза  $F_{\text{эксп}} - F_{\text{расч}}$  электронной плотности кристалла мочевины, где  $F_{\text{эксп}}$  — экспериментально найденные коэффициенты Фурье при 292°C,  $F_{\text{расч}}$  — рассчитанные для модели структуры с неподвижными атомами. Темные кольца и пятна около белых кружков, в которых находились атомы до процедуры вычитания, показывают тепловое движение атомов в молекуле мочевины. Этот

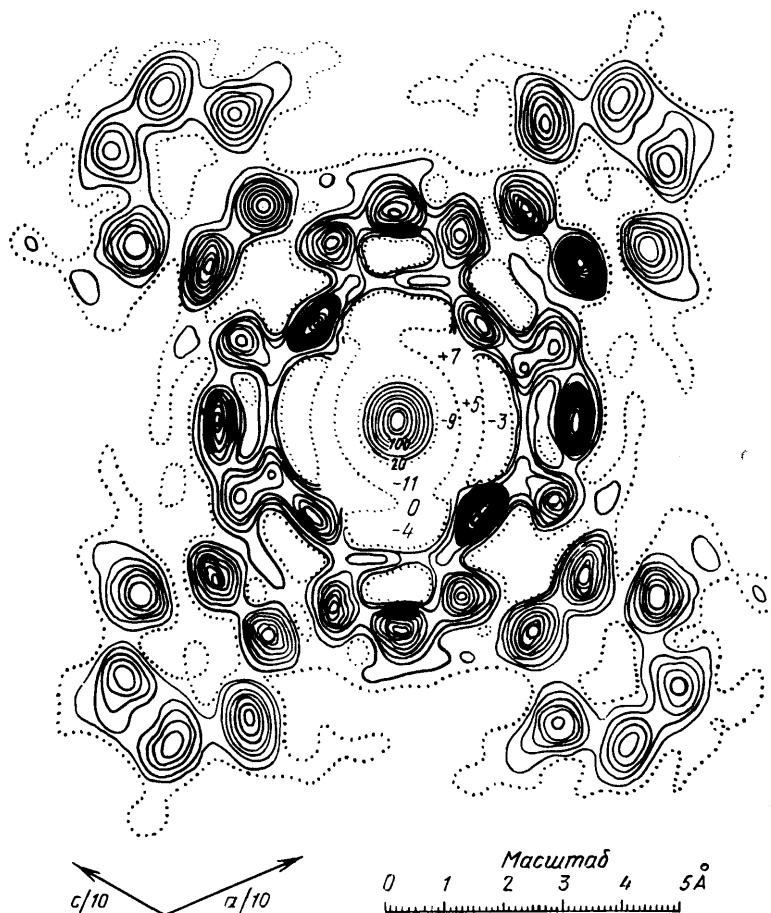


Рис. 5. Проекция электронной плотности в молекуле Pt-фталоцианина (под углом 26,5° к плоскости самой молекулы)

метод, развитый в позднейших исследованиях, позволяет определять тензоры тепловых колебаний различных атомов в молекулах и изучать их динамические свойства. Исследование диффузного рассеяния рентгеновских лучей в обратном пространстве и областей, окружающих узлы обратной решетки, дает способ исследования динамики кристаллов (фононные спектры), измерения чисто рентгенографически упругих постоянных кристаллов и их дебаевской температуры.

В настоящее время известно атомное строение многих простейших и комплексных соединений, металлов, сплавов, органических соединений и самых сложных веществ — объектов живой природы: белков (гемоглобин, пепсин, и др.), вещества наследственности — двойной спирали ДНК, вирусов. На рис. 7 показано строение молекулы гемоглобина. Гемоглобин представляет

собой транспортный белок, придающий красный цвет крови, назначение которого — снабжение кислородом всех тканей организма. Все белки построены из 23 небольших групп атомов

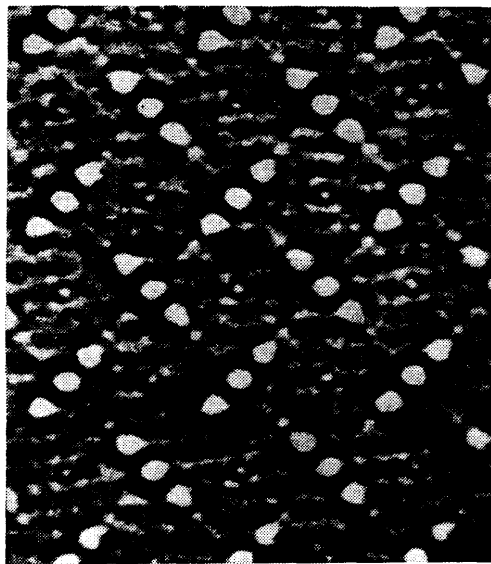


Рис. 6. Проекция разностного фурье-синтеза электронной плотности кристалла мочевины, показывающая тепловые колебания атомов в молекулах мочевины

амоникислотных остатков, соединяющихся друг с другом и образующих линейную структуру (биополимер). В каждом белке набор и последовательность аминокислот строго фиксированы. Нарушение хотя бы одного звена в цепи приводит к нарушению функций белка и возникновению специфических заболеваний организма — молекулярных болезней. Молекулярный вес гемоглобина  $\sim 16\,000$ , один из небольших среди белков. Тем не менее в молекуле гемоглобина содержится уже две тысячи атомов, не считая атомов водорода, и изобразить структуру на атомном уровне слишком сложно. На рис. 7, *а* показана топология молекулы, в которой полипептидная цепь образует сложную, но в то же время достаточно жесткую структуру, форма которой удерживается внутримолекулярными водородными связями. На рис. 7, *б* дана схема молекулы гемоглобина, круглый диск,

расположенный внутри молекулы, — геном, содержащий атом железа. В легких под действием соответствующих ферментов молекула слегка раскрывается, что позволяет молекуле кислорода воздуха адсорбироваться на атоме

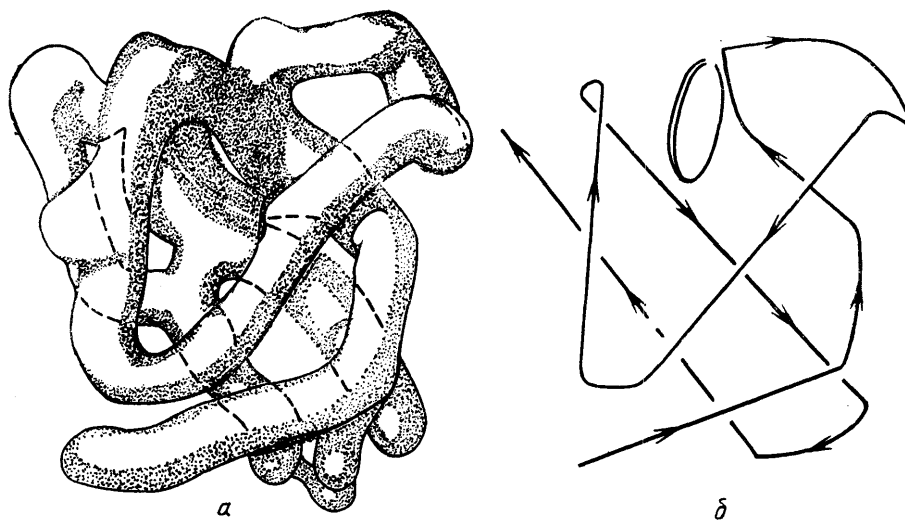


Рис. 7. Топология молекулы гемоглобина.

*а* — Объемное изображение. *б* — Схема (диск — геном, содержащий атом железа)

железа. В тканях, куда поступает гемоглобин, происходит десорбция кислорода и захват молекулы углекислоты, которая выделяется при обратном транспорте молекулы гемоглобина в легкие.

На рис. 8, *а* показана структура двойной спирали ДНК, удерживаемой в такой конфигурации также водородными связями. Каждая спираль ДНК построена из четырех типов нуклеотидов (рис. 8, *б*), не вполне идентично другой. Обе спирали взаимно-комплементарны; по одной из них можно автоматически собрать другую. Этот процесс происходит при делении клетки, и

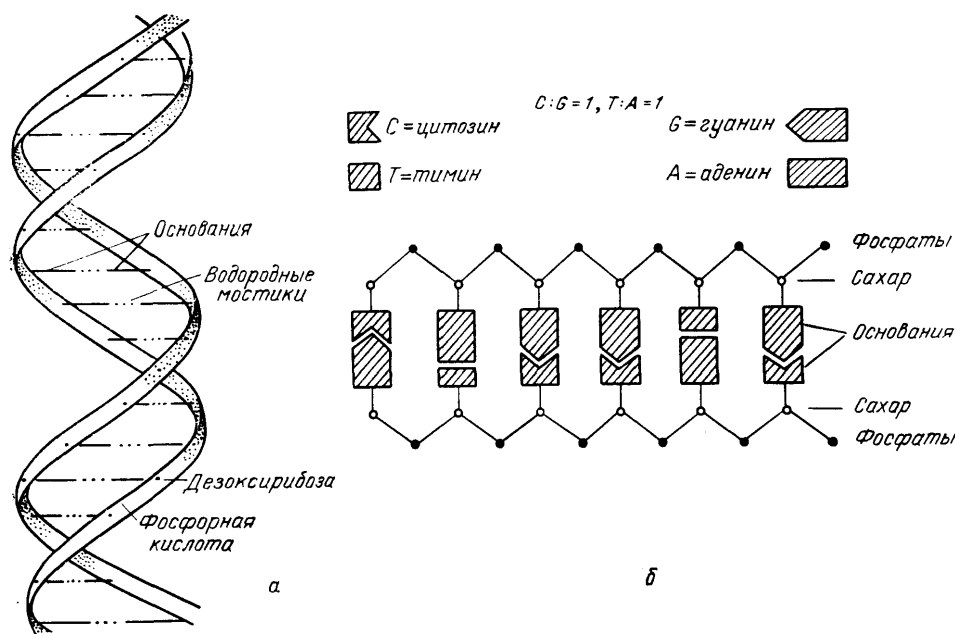


Рис. 8. *а* — Схема двойной спирали ДНК. *б* — Схема строения участка двойной спирали молекулы ДНК

в каждой из двух образующихся дочерних клеток репродуцируются одинаковые двойные спирали. Отдельный участок цепи ДНК, ответственный за синтез определенного белка (отдельные клетки могут синтезировать до 700 различных белков), называется геном. В каждой клетке данного организма наборы генов одинаковы, хотя функции клеток различны. В спиралях ДНК записана вся информация развития организма из исходной оплодотворенной яйцеклетки до взрослого организма и передается дальше по наследству. Структура вещества «наследственности» ДНК была определена рентгенографически.

## 12. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Чем дальше во времени отодвигается от нас открытие Лауэ, тем значительнее становится вызванный им переворот в понимании строения и микроскопических свойств окружающего нас мира атомов и их агрегатов. Открытие Лауэ поставило все области естествознания на прочный фундамент атомных представлений. В научном лексиконе появились и приобрели конкретное содержание новые понятия: идеальный и мозаичный кристалл, реальный кристалл, структурные дефекты, ближний и дальний порядок, сверхструктура, рентгеноаморфное состояние, несоизмеримые структуры, фазы внедрения и многие другие. Рентгеновская дифракция дала характеристику метастабильных состояний, часто возникающих в твердых телах, из-за малой скорости диффузии при достаточно низких температурах. Выявлены самые начальные стадии предвыделения субмикроскопических пластинок атомарной толщины (зоны Гинье — Престона) и цепочки последовательных переходов через метастабильные фазы  $\alpha \rightarrow \beta' \rightarrow \gamma' \rightarrow \delta$ , раскрывающей смысл правила ступе-

ней Гей-Люссака — Оствальда в твердых телах. Вид этой цепочки даже для сходных сплавов различен и, как показывает рентгеноанализ, его невозможно заранее предвидеть. Метастабильные состояния чрезвычайно распространены и обладают интересными физическими свойствами, например, закаленная сталь, метастабильные сверхпроводящие сплавы, алмаз, обладающий самой высокой твердостью, при обычных условиях метастабилен по отношению к графиту. Поэтому синтез алмаза требует применения высоких температур и давлений, когда чаша термодинамических весов склоняется в пользу алмаза. Вклад рентгеновской дифракции в теорию фазовых превращений трудно переоценить, и не видно конца структурных исследований в этой области физики твердого тела.

Большое практическое значение имеет рентгеновский фазовый анализ, осуществляемый путем сравнения дебайграммы исследуемого образца с набором эталонных рентгенограмм. В настоящее время, когда банк эталонов превышает 50000 и продолжает увеличиваться на 1—2 тысячи эталонов в год, это в принципе простая задача потребовала ее автоматизации с использованием ЭВМ. Пришлось разработать математическую теорию стратегии предварительного поиска с использованием вектора в пространстве большого числа измерений (первая стадия), а затем теорию оценки надежности полученного результата, особенно для случая, когда образец может содержать не одну, а несколько фаз (вторая стадия). В системе «ФАЗАН» для этих целей был составлен пакет из 10 программ, содержащих более 5000 операторов для обработки цифровой информации объемом  $3 \cdot 10^6$  чисел. К «ФАЗАНУ» проявляют интерес различные учреждения (в геологии — поиски новых месторождений минерального сырья, химия, стекловолокно, АвтоЗил, Институт судебной экспертизы и др.). Необычным примером явилось исследование фазового состава остатков шлема, найденного на поле Куликовом.

За прошедшие годы кардинально изменилась аппаратно-вычислительная база рентгеноанализа. Скромный ионизационный рентгеновский спектрометр В. Г. Брэгга превратился в обширное семейство автоматизированных и начиненных электроникой рентгеновских дифрактометров для моно- и поликристаллов разного назначения, управляемых ЭВМ. Большие ЭВМ используются для первичной обработки экспериментальных данных (дифракционные картины кристаллов белков содержат часто свыше 100 000 отражений) и дальнейших расчетов типа фурье-синтезов и автоматизированного анализа и изображения структур сложных объектов. Для сокращения времени эксперимента используются источники с повышенной интенсивностью первичного рентгеновского излучения (трубки с вращающимся анодом, синхротроны с рентгеновским диапазоном длин волн), а также координатные детекторы, позволяющие одновременно регистрировать положение и интенсивность рентгеновской дифракционной картины более чем в 60 000 точек с записью получаемой информации на ЭВМ и передачей ее на дисплей.

Работы в области рентгенографии были отмечены высокими научными наградами. Первой нобелевской премии по физике был удостоен Рентген (1901 г.) за открытие лучей, носящих его имя. Нобелевскими лауреатами стали Лауэ (1914 г.) за открытие рентгеновской дифракции, В. Г. и В. Л. Брэгги (1915 г.) за изучение структуры кристаллов, М. Перутц, Дж. Кендрию, Уилкинсон (1962 г.) за структуру гемоглобина, Дж. Уотсон и Ф. Крик за структуру двойной спирали ДНК, Д. Ходжкин за структуру витамина В<sub>12</sub>, Государственной и Ленинской премий — Н. В. Белов за структуры силикатов, Государственной премии — коллектив авторов за кристаллохимию сегнетоэлектриков и др.

Человеческая мысль неустанно будет продолжать проникновение в тайны строения и свойств вещества, а практические потребности человечества в улучшении и получении новых материалов, возможности синтеза которых на основе элементов периодической системы Д. И. Менделеева неограничены. В технике уже применяются 8—10-компонентные сплавы, в органической

химии синтезировано около 8 миллионов соединений, число синтезов биополимеров трудно оценить. При выполнении этой программы будут применяться и развиваться методы рентгеновской дифракции, открытие которой Лауэ всегда будет в благодарной памяти человечества.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Р е н г г у J. Practical Mechanics.— London: Cassel and Co, 1891.
2. Люди русской науки.— М.; Л.: Гостехиздат, 1948.— Т. II. С. 950.
3. Р е н т г е н В. К. О новом роде лучей.— М.; Л.: ГТТИ, 1933.— С. 42.
4. Fifty Years of X-ray Diffraction/Ed. P. P. Ewald.— Utrecht: N.V.A. Costhoek's Urtgeversmaatschappij, 1962.
5. М о s e l e y H.G.J.//Phil. Mag. а) 1913. V. 26. P. 1024; б) 1914. V. 27. P. 703.
6. В r a g g W. L.//Nature. 1912. V. 90. P. 410.
7. У с п е н с к и й Н. Е.//Импульсный (сверхскоростной) метод в рентгенологии.— М.: Правда, 1949.— С. 3.
8. W u l f G. W.//Phys. Zs. 1913. Bd 14. S. 217.
9. В у л ь ф Ю. В. Избранные работы по кристаллофизике и кристаллографии.— М.: Л.: Гостехиздат, 1952.— С. 137.
10. Летопись Московского университета. 1755—1979 гг.— М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979.— С. 178.