

в щель ионизационной камеры d (§ 108), могущей вращаться вокруг той же оси.

При попадании пучка рентгеновых лучей в камеру происходит ионизация наполняющего ее газа, газ делается проводящим и через камеру идет ток. Измеряя так или иным способом силу ионизационного тока, можно судить об интенсивности пучка лучей (сила тока прямо пропорциональна этой интенсивности).

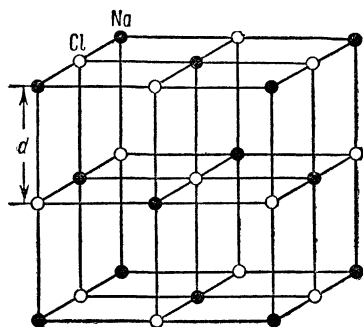


Рис. 106. Структура каменной соли.

Объем грамм-молекулы NaCl должен быть равен $2d^3L$, где L — число Авогадро $6,02 \cdot 10^{23}$. Масса грамм-молекулы NaCl равна $23,00 + 35,46 = 58,46$ г. Удельный вес γ каменной соли равен 2,164. С другой стороны, ясно, что

$$\gamma = \frac{58,46}{2d^3L},$$

откуда

$$d = \sqrt[3]{\frac{58,46}{2 \cdot 2,164 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}} = 2,814 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

На основании формулы (14) были проведены первые определения длин волн рентгеновых лучей. В дальнейшем прямые измерения длин волн, проведенные с обычными оптическими решетками (§ 29), подтвердили правильность этих первых, несколько косвенных определений.

§ 31. Структурный рентгеновский анализ

Рентгеновская дифракционная картина непосредственно связана с внутренней структурой кристалла, т. е. с расположением атомов в кристалле. Эта связь служит основой для рентгеноструктурного анализа. Переход от расположения отдельных пятен к расположению атомов далеко не прост, но здесь огромную помощь оказывает учение гениального русского ученого Е. С. Федорова о внутренней симметрии кристаллов. Сочетание учения Федорова с данными рентгеновского анализа дало возможность выяснить внутреннюю структуру самых сложных кристаллов. Оказалось возможным установить зависимость между структурой кристалла и многими его фи-

вическими свойствами. Оказалось, что атомы элементов можно рассматривать как шары более или менее постоянного радиуса (в различных соединениях диаметры атомов одного и того же элемента колеблются лишь на 5—10%). Оказалось, что в очень многих случаях атомы располагаются как можно плотнее и занимают минимальный объем (т. I, § 125, 1959 г.; в пред. изд. § 119).

На основании законов кристаллохимии удалось предсказать некоторые структуры, открытые впоследствии. Гольдшмидт, исходя из этих законов, построил теоретически структуру самого твердого из тех веществ, которые составлены из элементов, входящих в состав человеческого тела. Оказалось, что структура эта тождественна со структурой кристаллического апатита. В человеческом теле впоследствии было обнаружено вещество той же структуры: это была зубная эмаль.

Остановимся на методе Дебая, Шеррера и Хелля; этот метод чрезвычайно упростил работы по структурному анализу и расширил область его применения.

Фридрих и Книппинг получили дифракционную рентгенограмму от одиночного кристалла, направив на него пучок лучей сплошного рентгеновского спектра. При этом формула Вульфа — Брегга могла удовлетвориться для любого положения кристалла: при любом угле скольжения пучка лучей относительно кристаллической грани кристалл как бы выбирал подходящую длину волны (по формуле $2d \sin \theta = n\lambda$). Если направить на одиночный кристалл пучок *монохроматического* рентгеновского излучения, то как было показано в предыдущем параграфе отражения в общем случае не будет, оно появится лишь при некоторых, строго определенных ориентировках кристалла.

Если же взять столбик из прессованного кристаллического порошка, то среди кристалликов найдется большое количество ориентированных так, что произойдет отражение от определенной системы атомных плоскостей. Отраженные лучи пойдут от такого столбика в разные стороны, сохраняя, однако, постоянный угол 2θ с продолжением падающего луча. Таким образом, совокупность лучей, отраженных от определенной внутренней грани кристалла, образует некоторую коническую поверхность с углом раствора 4θ (рис. 107). На фотопластинке, помещенной перпендикулярно к направлению луча, при этом образуется ряд концентрических колец (рис. 108). На цилиндрической фотопленке, расположенной вокруг исследуемого столбика, как около оси, образуется два симметричных ряда дуг (рис. 109). По расстоянию между дугами и по интенсивности дуг можно судить о структуре кристалликов порошка.

Метод порошков особенно широко применяется в рентгеновской металлографии: металлы обычно являются поликристаллическими телами, т. е. телами, состоящими из множества микроскопических кристалликов, беспорядочно расположенных.

Зная рентгенограммы ряда кристаллов, можно анализировать смеси этих кристаллов. На рентгенограммах смесей будут линии, свойственные всем входящим в смесь веществам. Этим методом *структурного рентгеновского анализа* широко пользуются при изучении

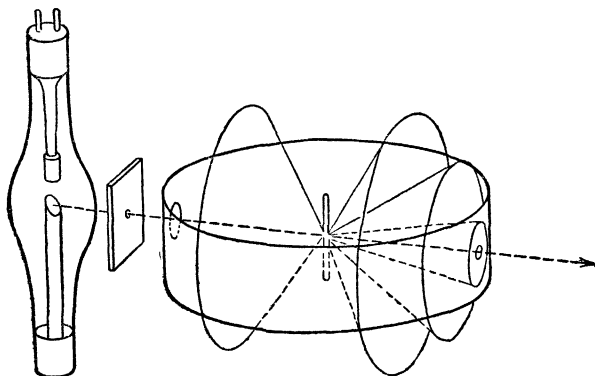


Рис. 107. Снятие дебаграмм.

сплавов как металлических, так и неметаллических, например керамических масс (фарфора, огнеупорного кирпича и т. д.). Г. В. Курдюмов применил рентгеновский метод для исследования процессов закалки и отпуска стали. При этом удалось выяснить характер структурных изменений, приводящих к повышению твердости стали.

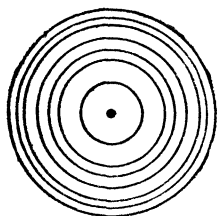


Рис. 108. Кольца Дебая на плоской пластинке.

Применение рентгеновского метода позволило установить, что ряд веществ, считавшихся аморфными, является в действительности веществами кристаллическими, но только крайне дисперсными (как, например, глина, так называемые аморфные угли и т. д.). Оказалось, что резина, аморфная в нормальном состоянии, делается как бы кристаллической при натяжении.

Большая резкость обычных рентгенограмм объясняется тем, что в образовании картины участвует колоссальное число колебаний, идущих от всех атомов. Расстояние между атомами — порядка 10^{-8} см, следовательно, даже в кристаллике размером в 1 мм^3 около 10^{21} атомов.

Как и во всякой интерференционной картине, интенсивность главных максимумов пропорциональна квадрату числа складываемых колебаний, в данном случае пропорциональна квадрату числа атомов, т. е. квадрату объема кристалла. Следовательно, резкость картины зависит от объема кристалла. Тем самым можно по резкости

линий судить о размерах очень маленьких кристаллов, меньших, чем длина световой волны.

Оказалось, что кристаллы с поперечником менее 10^{-5} см дают на рентгенограмме действительно размытые линии. Измерив ширину

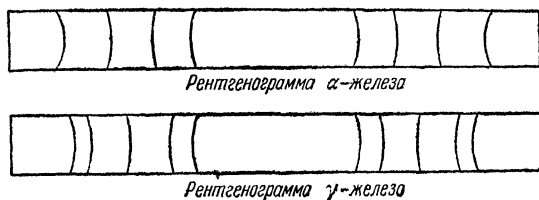


Рис. 109. Дебаеграммы.

линии, можно по определенным формулам подсчитать размеры кристалликов.

Изучая таким образом угли, удалось показать, что все они имеют ту же кристаллическую решетку, что и графит, отличаясь от него лишь очень малой величиной кристалликов (100 Å и меньше).

Рентгеновский метод нашел громадное применение в коллоидной химии, так как частицы очень многих коллоидов (например, всех металлов в коллоидном состоянии) имеют кристаллическую структуру.

Очень интересны результаты исследований волокнистых веществ (асбест, целлюлоза). Как и следовало ожидать, оказалось, что в волокнистых веществах кристаллики (очень малой, вообще говоря, величины) расположены не беспорядочно, а ориентированы определенным образом относительно оси волокна: на дебаевских кольцах при наличии ориентировки кристаллов появляются более или менее резко выраженные максимумы; по расположению максимумов можно судить об ориентировке кристаллов.

Оказалось, что металлические проволоки, полученные протяжкой через глазок, и прокатанные металлические пластинки также обладают волокнистым строением (рис. 110).

В самое последнее время рентгенографическое исследование расплавленных металлов показало, что и при температурах, превышающих температуру плавления, в жидкости имеются чрезвычайно мелкие кристаллические образования. Возможно, что эти образования крайне неустойчивы, что они непрерывно возникают и распадаются. С повышением температуры число таких образований, существующих одновременно, уменьшается, и при значительных перепадах они исчезают вовсе.



Рис. 110. Рентгенограммас прокатанной пластинки (волокнистая структура).