

Н-34

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УРСР

КРИВОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ

# НАУКОВІ ЗАПИСКИ

ВИПУСК III

«РАДЯНСЬКА ШКОЛА»  
КИЇВ — 1958

С. Я. КРАСНИЦЬКИЙ,

доцент

## РЕНТГЕНОГРАФІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ РЕЧОВИНИ В РІДКОМУ СТАНІ

### ВСТУП

Спільним для безперервного переходу із рідкого стану в газоподібний є відсутність анізотропії та пружності форми. Це обумовлено легкою рухливістю молекул. Довгий час це явище розцінювалось на користь погляду, за яким рідина за своєю природою стоїть ближче до газів, ніж до твердих тіл. За цими поглядами розташування молекул у рідині приймалось за хаотичне, як і в газах.

Однак, коли придивитися до величин, які характеризують рідини з точки зору міжмолекулярного, силового поля, питомої ваги, коефіцієнта стисливості, показника заломлення, захованої теплоти випаровування, то мимоволі напрошується висновок про те, що рідини повинні стояти ближче до твердих кристалічних тіл, ніж до газів.

Ця точка зору дістала своє підтвердження після застосування рентгенівського аналізу в дослідженні будови рідини. Початок дослідження рідини при допомозі рентгенових променів був покладений в 1916 р. працями Дебая та Шеррера, які застосували його до бензолу [1].

Значних успіхів у галузі рентгенографії рідин вдалося досягти завдяки теоретичним працям Церніке і Прінса (1927) та Дебая (1931), присвяченим розсіянню рентгенівських променів аморфними тілами.

Теорія Дебая, Церніке і Прінса дала можливість уже кількісно описати структуру рідин при допомозі функції атомного розміщення.

У всіх працях, виконаних до цього часу при вивченні впорядкування в рідинах по дифракції рентгенових променів, застосовувались два основних методи дослідження.

Перший метод полягає в тому, що, взявши певну структуру (функцію атомного розміщення), обчислюють криві інтенсив-

ності, які потім співставляють з одержаними експериментальними кривими інтенсивності [1—4]. Цьому методу присвячені роботи школи академіка Данилова (Мохов, Радченко, Сиротенко, Лазебник, Бушуєв, Лашко, Зубко, Красницький, Протопопов і ін.) до 1940 р., а також праці Бернала, Фаулера, Принса, Петерсена, Зауервальда і Теске.

Другий метод дає можливість визначити функцію атомного розподілу за експериментальною кривою інтенсивності без будь-яких апіорних припущень про структуру рідини, використовуючи функцію атомного розподілу, одержану Дебаєм, Церніке та Принсом [5—14].

Остаточний результат цієї теорії може бути виражений такою формулою:

$$4\pi R^2 \rho(R) = 4\pi R^2 \rho_0 + \frac{2R}{\pi} \int_0^{\infty} Si(S) \sin SR dS, \quad (1)$$

де  $\rho(R)$  — функція розподілу атомів (тобто атомна густина або число атомів в одиниці об'єму на віддалі  $R$  від атома, взятого за початковий),

$\rho_0$  — середня атомна густина.

Ліва частина рівняння  $4\pi R^2 \rho(R)$  є функцією атомного розподілу і дає можливість уявити розміщення атомів в рідині, а також досить точно визначити число найближчих сусідів і віддаль  $R$ , на якій знаходяться сусідні атоми. Користуючись цим рівнянням, на основі експериментальної кривої інтенсивності можна одержати функцію атомного розподілу.

При допомозі цього методу одержані криві атомного розподілу для таких простих елементів:  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Li$ ,  $Al$ ,  $P$ ,  $Cl$ ,  $S$ ,  $Ag$ ,  $K$ ,  $Ln$ ,  $Ga$ ,  $Cd$ ,  $In$ ,  $Sn$ ,  $Xl$ ,  $Hg$  та ін. [8].

Перша формула може бути застосована лише до тих рідин, які складаються з однакових атомів.

В 1936 р. Уоррен, Крутер і Морнінгстар застосували теорію Дебая для дослідження стеклок і молекулярних рідин, які складаються з атомів різного сорту, вводячи поняття ефективного числа електронів в атомі.

Застосовуючи аналіз Фур'є до експериментальних кривих інтенсивності у випадку багатоатомних рідин та стеклок, можна одержати криву радіального розподілу електронної густини, яка по Уоррену передається таким рівнянням:

$$\Sigma k_m 4\pi R^2 \rho_m(R) = \Sigma k_m 4\pi R^2 \rho_0 + \frac{2R}{\pi} \int_0^{\infty} Si(S) \sin SR dS, \quad (2)$$

де  $\Sigma$  — сумарність за молекулярним складом;

$k_m = \frac{f_m}{f_e}$  — ефективне число електронів в атомі  $m$ ;

$f_m$  — атомний фактор розсіяння атома  $m$ ;

$f_e = \frac{\sum f_m}{\sum z_m}$  — середнє значення атомного фактора, розраховане на один електрон;

$\sum f_m$  — величина „молекулярного фактора“;

$\sum z_m$  — загальне число електронів всіх атомів, які входять в склад молекули.

$$S = 4\pi \frac{\sin\theta}{\lambda} i(S) = \frac{I_{eu} - \sum f_m^2}{f_e^2}$$

По кривій радіального розподілу електронної густини можна, з урахуванням ефективного числа електронів в атомі, обчислити як взаємне розташування і віддаль між атомами, так і число їх.

В деяких випадках можна твердити про наявність окремих молекул як структурних одиниць рідини.

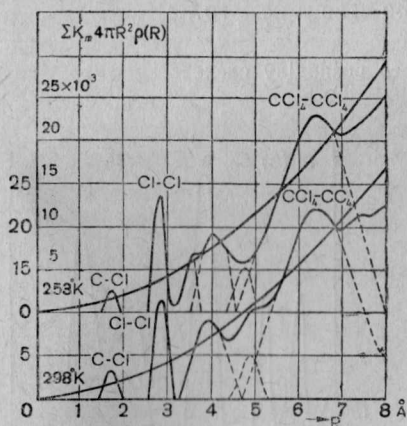


Рис. 1. Крива радіального розподілу електронної густини  $\text{CCl}_4$  при температурі  $253^\circ$  і  $298^\circ\text{K}$ .

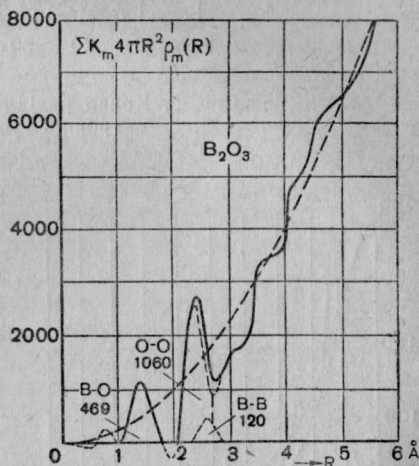


Рис. 2. Крива радіального розподілу електронної густини  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Не вдаючись в детальний аналіз робіт, присвячених рентгеноструктурному дослідженню складних молекулярних рідин і стекел, зупинимося коротко на висновках, які впливають із цих праць.

На рис. 1, 2, 3 подані криві розміщення електронної густини для  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  і  $\text{SiO}_2$ , а на рис. 4 і 5 — для  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; подана також експериментальна крива інтенсивності і крива  $\text{Si}(S)$  [5, 9, 12].

Аналіз цих кривих дає можливість зробити такий висновок:

1. Положення максимумів на кривих розподілу дають між-атомні, а в деяких випадках і міжмолекулярні віддалі в рідині.
2. Наявність першого дискретного максимуму свідчить про існування молекул як структурних одиниць рідини.

3. Величина площі під максимумом дає число атомів, що оточують даний атом на віддалі, яка відповідає положенню цього максимуму.

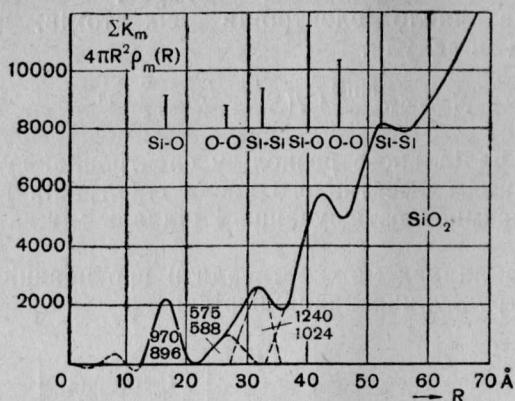


Рис. 3. Крива радіального розподілу електронної густини  $\text{SiO}_2$ .

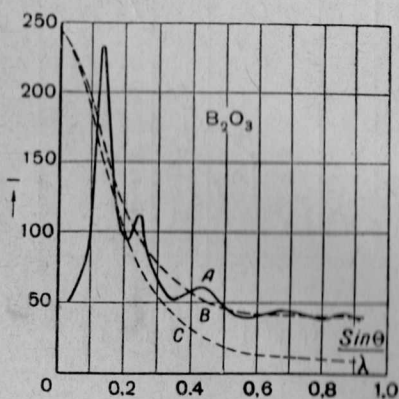


Рис. 4. Крива інтенсивності  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

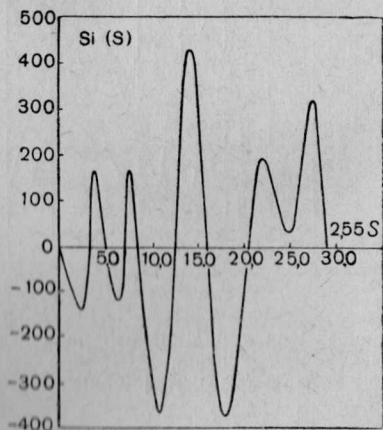


Рис. 5. Крива  $\text{Si}(S)$  рідкого  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

4. Аналізом кривих атомного розподілу звичайних рідин було встановлено наявність у рідкому стані молекул  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2$  та  $\text{P}_4$ , а в сірці, в чорному та червоному аморфному фосфорі більш складних структурних утворень [5 і 8].

5. Застосування методу Уоррена для дослідження складних молекулярних рідин і стекел дало можливість визначити не лише внутрішньомолекулярну структуру, а й в деяких випадках і більш складну впорядкованість структурних одиниць ( $\text{CCl}_4$  і стекла). [5 і 9].

6. Слід підкреслити, що структурна впорядкованість у рідині поблизу точки затвердіння майже в усіх випадках наближається до такої в кристалі даної речовини. Однак характер цієї впорядкованості не слід ототожнювати з упорядкованістю в кристалі.

## 1. ВИБІР ОБ'ЄКТА ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Аналіз Фур'є знайшов широкое застосування для дослідження рідин, що мають атоми різного сорту і володіють досить складною молекулярною структурою. Криві розподілу електронної густини одержані для великого числа простих [8] і складних молекулярних рідин [5—14]. В усіх випадках стає можливим, аналізуючи ці криві, одержати досить цінні відомості про структуру рідин, а інколи і будову молекул.

Можна вказати на окремі успішні спроби використання кривих розподілу для обчислення деяких теплових характеристик рідин [15]. Таким чином, зараз вже накреслюються шляхи використання результатів структурних досліджень рідин при обговоренні різних її фізичних властивостей.

Істотною прогалиною в ряді структурних досліджень рідин є відсутність досліджень будови розплавлених солей. А тимчасом є підстава думати, що дослідження іонних рідин може бути дуже корисним для розвитку теорії рідкого стану, як і дослідження властивостей іонних кристалів для фізики твердого тіла.

З цією метою об'єктом дослідження було взято калійну селітру. Для одержання кривої інтенсивності, яку можна було б аналізувати при допомозі узагальненого методу Фур'є, необхідно було виконати такі експериментальні умови:

### а) Монохроматизація випромінювання

Майер [17], Гінґріч [19] встановили, що фільтрація рентгенівських променів, яка застосовується при одержанні рентенограм твердих речовин, є явно недостатньою при одержанні кривих інтенсивності, що могли б бути використані для визначення  $\rho(R)$  у рідині. Найбільш надійним способом монохроматизації променів є відбивання їх від кристала. В роботі Блакс [19] показано, що недостатня фільтрація може викликати появу додаткових максимумів на кривих розсіювання.

В даній роботі при одержанні рентенограм з рідкої солі застосовувалась  $M_0-K_\alpha$  і  $Ag-K_\alpha$  випромінювання, монохроматизоване відбиванням від кристала кам'яної солі.

### б) Методика виготовлення та нагрівання зразків рідких солей

Застосування рентгенівських променів, монохроматизованих відбиванням від кристалів кам'яної солі, вимагає тривалої

експозиції. Це значно ускладнює методику не тільки безпосереднім збільшенням часу експозиції, але також і тим, що при цьому необхідно забезпечити постійність умов, в яких знаходиться зразок протягом часу експозиції. Узагальнений аналіз Фур'є може бути застосований до експериментальних кривих інтенсивності тільки при тій умові, коли в час експозиції зразок рідкої солі зберіг би свою форму і об'єм. Значні труднощі на цьому шляху зустрілися при доборі способу підогріву, який забезпечував би температурний режим та задовольняв вищевказані вимоги.

Для одержання зразків рідкої солі була виготовлена із платиного провода продовгувата петля *P* (рис. 6) довжиною 12—15 мм і шириною 1,5—1,8 мм. Ця петля закріплювалась на фарфоровому тримачі *D*, який устанавлювався в центрі камери. Платинова нитка *P* була тримачем зразка і одночасно була пічкою. На петельку клали сіль.

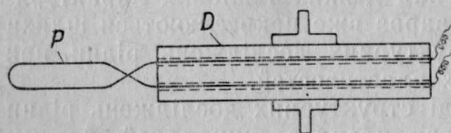


Рис. 6. Тримач зразка.

При пропусканні по цій петлі струму від акумулятора силою в 5,6 а сіль плавилась і завдяки поверхневому натягу утримувалась на петлі в формі невеликого напівциліндра. Змінюючи

довжину та ширину петлі, можна одержати поверхню рідкого зразка, циліндричну в тій частині його, на яку падає рентгівський пучок. Застосування описаної вище методики одержання зразка рідкої солі дало можливість добитися сталості величини і форми його протягом 35—40 год.

в) Установка зразка в камері та визначення положення максимумів на експериментальній кривій інтенсивності

Для точного визначення кутової залежності експериментальної кривої інтенсивності розсіяних рентгівських променів, як відомо, необхідно користуватися камерою великого діаметра. Уоррен, Крутер, Морнінгстар [20] використовували камеру радіусом 4,4 см, Гарвей користувався камерою 5,43 см, а Брей та Гінґріч [22] в 1943 р. одержали знімок в камері з радіусом 9,2 см.

Збільшення радіуса камери більше 3,5 см в наших умовах вимагало б збільшення часу експозиції, значно перевищуючи той час, протягом якого можна було б забезпечити сталість об'єму й форми зразка рідкої солі. Зважаючи на це, довелось зупинитися на барабані діаметром 68 мм. Для того щоб при порівняно невеликому барабані одержати рентгенограми, за якими можна з достатньою точністю визначити кутову залеж-

ність інтенсивності розсіяних рентгенівських променів, було звернено особливу увагу на точність установки зразка в центрі камери й на точне визначення положення максимумів на експериментальній кривій інтенсивності.

Для точного визначення положення максимумів на експериментальних кривих інтенсивності розсіяних рентгенівських променів було зроблено таке: паралельно осі барабана камери, в зоні великих кутів розсіяння, була впаяна стальна голка (рис. 7). Ця голка давала на рентгенограмі тінь  $T$ . Визначаючи положення голки на окружності барабана відносно діаметра, який співпадає з напрямом первинного пучка, можна було визначити значення кутів, що відповідають розміщенню положення максимумів на кривій інтенсивності. Ці кути особливо точно можуть бути визначені на мікрофотограмах, на яких також фіксувалась тінь, одержана від голки. Застосування такого способу визначення кутової залежності обумовлювалось необхідністю непопадання пучка на плівку.

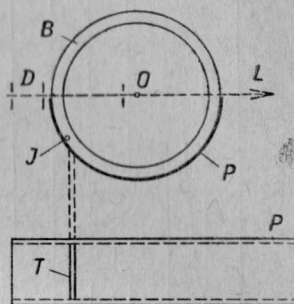


Рис. 7. Схема барабана камери.

З метою перевірки точності експеримента по кривих інтенсивності були одержані по три знімки, придатні для мікрофотометрування в мідному, срібному і молібденовому випромінюванні.

Визначаючи для кожного випромінювання кутову залежність інтенсивності розсіяних рентгенівських променів і, співставляючи їх між собою, можна було перевірити точність визначення кутів, а також точність проведених експериментів.

Виконання вказаних вище умов при одержанні експериментальних кривих інтенсивності дає можливість бути впевненими в тому, що кутова залежність інтенсивності розсіяних рентгенівських променів рідким зразком визначена з достатньою точністю.

## II. РЕЗУЛЬТАТ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 8 подана експериментальна крива інтенсивності для рідкої солі  $KNO_3$ . Крива  $C$  є конкретне розсіяння, а крива  $B$  — неконкретне розсіяння для молекул  $KNO_3$ . Крива  $I_{ei}$  при великих  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$  співпадає з кривою сумарного когерентного і некогерентного розсіяння. Так виражається інтенсивність  $I_{ei}$  в електронних одиницях.

На цій кривій виявлено чотири максимуми, з яких три перші на мікрофотограмі виявлені чітко, визначення останнього вимагає багатьох вимірювань та використання середньої величини цих вимірювань.



На рис. 9 подана крива радіального розподілу електронної густини для рідкої солі. Ця крива була одержана із експериментальної кривої інтенсивності (рис. 8) при допомозі узагальненого методу Фур'є. Інтеграл рівняння (2) обчислювався тригонометричним методом Данилова—Лашко [7].

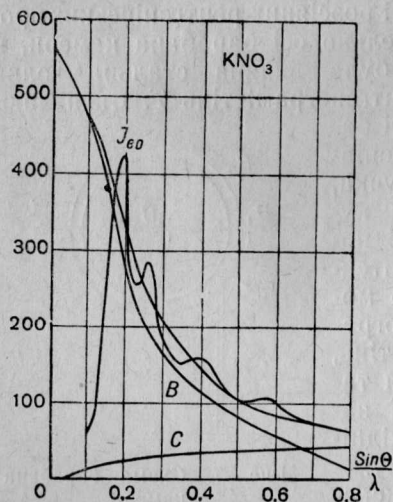


Рис. 8. Експериментальна крива інтенсивності рідкої солі  $\text{KNO}_3$ .

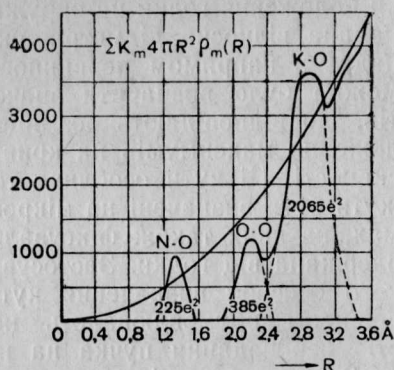


Рис. 9. Крива радіального розподілу електронної густини рідкої солі  $\text{KNO}_3$ .

Для обговорення кривої розподілу електронної густини необхідно розглянути деякі дані про структуру кристала  $\text{KNO}_3$ . Кристали  $\text{KNO}_3$  мають пратку типу кальциту в температурному інтервалі від  $127^\circ\text{C}$  до точки плавлення, але в кристалі  $\text{CaNO}_3$  атоми кальцію в ґратці кальциту повинні бути замінені атомами калію, а атоми вуглецю — атомами азоту. Міжатомна віддаль для кристалів  $\text{KNO}_3$  подана в таблиці.

Міжатомна віддаль в кристалі солі  $\text{KNO}_3$

Сіль	Віддаль в $\text{Å}$
N—O	1,27
O—O	2—2
O—O	2,95

В кристалічній ґратці  $\text{KNO}_3$  між площинами, засіяними тільки металічними атомами, розташовані на рівній віддалі від них площини з радикалами  $\text{NO}_3$ .

При цьому атоми азоту містяться на рівній віддалі від центрів тяжіння трикутників, на вершинах яких розташовані металічні атоми.

Найближчими сусідами атомів азоту є атоми кисню. Три атоми кисню знаходяться від кожного атома азоту на віддалі 1,27 Å. Віддаль між центрами атомів кисню дорівнює 2,20 Å. Кожен атом калію має шість найближчих сусідів кисню на віддалі 2,95 Å.

Розглянемо криву радіального розподілу електронної густини рідкого  $\text{KNO}_3$ . На цій кривій розподілу електронної густини (рис. 9) є ізольований максимум, розташований при 1,29 Å. Площа під ним дорівнює  $225_e^2$ , що дає при підрахунку приблизно 3 сусіди кисню. Величина площі та положення першого максимуму говорять про те, що цей максимум відповідає віддалі N—O в радикалі  $\text{NO}_3$  нашої солі.

Чітко виражену дискретність максимуму N—O можна розцінювати як доказ існування структурно впорядкованого радикала  $\text{NO}_3$ , який зберігся практично незмінним при плавленні. Про це свідчить близькість віддалей N—O в рідкому (1,29 Å) і твердому (1,27 Å) стані та число сусідів кисню навколо азоту, що дорівнює трьом.

На цій же кривій ясно виражені ще два максимуми. Один із них розміщений при  $R = 2,20$  Å, а другий — при  $R = 2,9$  Å. Віддаль 2,2 Å, на якій розміщено другий максимум, відповідає в кристалах віддалі між атомами кисню в радикалі  $\text{NO}_3$  (див. таблицю).

$\text{KNO}_3$					
			Віддаль в Å	Число сусідів кисню	
			N—O	1,27	3
			O—O	2,2	2
			K—O	2,95	6

Рис. 10. Таблиця. Міжатомна віддаль в кристалі солі  $\text{KNO}_3$ .

Величина площі під цим максимумом дорівнює  $385_e^2$ , відповідаючи приблизно (2,3) двом атомам вуглецю, що знаходяться на цій віддалі від третього. Отже, положення та площа під другим максимумом також свідчать про наявність радикала  $\text{NO}_3$  як структурної одиниці в рідкій солі. Третій, різко виявлений максимум при  $R = 2,9$  Å, слід розцінювати, як відповідаючий віддалі між атомами калію і найближчими до нього атомами кисню. Це впливає із зіставлень положення

максимуму з міжатомною віддаллю калій—кисень в кристалічній ґратці солі  $\text{KNO}_3$  (2,95 Å) та з оцінки площі під цим максимумом. Дійсно, експериментально знайдена площа  $2065_e^2$  дає число сусідів, приблизно рівне 6,5, що можна прийняти за шість атомів кисню, які містяться на різних віддальх від калію.

Проведений вище аналіз кривої розподілу електронної густини розплавленої солі  $\text{KNO}_3$  поблизу точки кристалізації дає підставу говорити про те, що і після плавлення кристалів  $\text{KNO}_3$  упорядкованість іонів відносно радикалів в значній мірі зберігається. При цьому, однак, не можна говорити про збереження кристалічної ґратки, зокрема про збереження площин, засіяних металами і радикалами, про що свідчить широта трьох максимумів. Перевага ж конфігурацій іон-радикалів, що має місце в кристалах, наочно підтверджується наявністю 3-го максимуму на кривій розподілу і для рідких солей.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. В. И. Данилов, Рассеяние рентгеновских лучей в жидкостях, ОНТИ, 1935.
2. С. Я. Красницкий и А. К. Протопопов, «Записки физического факультета ДГУ», XVII, 1941.
3. В. И. Данилов и И. В. Радченко, О структуре жидких металлов вблизи точки кристаллизации, Ж.Э.Т.Ф., 1937, № 9, 10.
4. В. И. Данилов, Применение рентгеновских лучей к исследованию жидкого состояния. Рентгенография и применение к исследованию материалов, М.—Л., ОНТИ, 1936.
5. С. Я. Красницкий, Рентгенографическое исследование молекулярных жидкостей методом Уоррена. Диссертация, ДГУ, 1947.
6. А. И. Данилова и В. И. Данилов, Рентгенографическое исследование жидких сплавов. «Проблемы металловедения и физики металлов» (второй сборник трудов) ОНТИ, Москва, 1951.
7. А. С. Лашко, Диссертационная работа ДГУ, 1940.
8. Н. С. Гингрич, Рентгенография жидких элементов, «Успехи химии», т. XV, вып. 3, 1946.
9. В. E. Warren, H. Krutter and Morningstar, Am. Ceram. Soc., 19, 202 (1936).
10. В. И. Данилов, С. Я. Красницкий, Рентгенографическое исследование расплавленных солей  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$ , «Доклады Академии наук СССР», т. I, № 4, 1955.
11. А. И. Данилова, В. И. Данилов и Е. З. Спектор, О характере упорядоченности атомной структуры жидких металлов, «Проблемы металловедения и физики металлов» (третий сборник трудов), ГОНТИ, Москва, 1952.
12. E. E. Gray and N. S. Gingrich, J. Chem. Phys., 11, 351 (1943).
13. В. И. Данилов, Рассеяние рентгеновских лучей в жидкостях и строение жидкостей. Материалы совещания в г. Киеве 28—30 мая 1953 г., вид. КДУ, 1954.
14. В. И. Данилов и С. Я. Красницкий, Исследование структуры расплавленных солей вблизи точки кристаллизации, вид. АН УРСР, 1956.
15. S. Hildebrand, J. Chem. Phys., 7, 1 (1939).
16. N. S. Gingrich, C. N. Wall, Phys. Rev., 56, 336 (1939).

17. H. Meyer, *Ann. der Phys.*, **5**, 701 (1930).
  18. N. S. Gingrich, *Rev. of Mod. Phys.*, **19**, 90 (1943).
  19. P. C. Blake, *Rev. Mod. Phys.*, **5**, 180 (1933).
  20. B. E. Warren, H. Krutter and Morningstar, *J. Am. Ceram.*,  
19, 202 (1936).
  21. G. G. Harvey, *J. Chem. Phys.*, **6**, 111 (1938).
  22. E. E. Bray and N. S. Gingrich, *J. Chem. Phys.*, **11**, 351 (1943).
-