

СТОЛЕТИЕ ОТКРЫТИЯ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

© 2012 г. А. С. Илюшин¹, М. В. Ковальчук^{1,2,3}

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

² Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва

³ Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: koval@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 28.04.2012 г.

Представлен общий исторический очерк исследований, связанных с открытием дифракции рентгеновских лучей, начиная с первых работ В.К. Рентгена, В. Фридриха, П. Книппинга и М. Лауэ. Рассмотрено становление метода рентгеновской дифракции как эффективного инструмента для определения структуры кристаллов. Приведен краткий обзор пионерских работ У.Г. Брэгга, У.Л. Брэгга, Ю.В. Вульфа и Е.С. Федорова. Отмечен вклад российской научной школы в развитие рентгеновских исследований. Обсуждается современное состояние и направления развития рентгеновской физики.

ОТКРЫТИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Облик современной цивилизации в значительной мере определили достижения естественных наук, среди которых физике принадлежит одно из главенствующих мест. Революционный прорыв в ее историческом развитии пришелся на последнее пятилетие, предшествовавшее двадцатому веку. Достаточно упомянуть лишь о последовавших одно за другим нескольких эпохальных открытиях.

В 1895 г. Вильгельм Конрад Рентген открыл новый род излучения (X -лучи), названный впоследствии его именем. В следующем 1896 г. Анри Беккерель открыл естественную радиоактивность урана. А в 1897 г. Дж.Дж. Томсон открыл электрон.

В 1898 г. Мария Склодовская-Кюри и Пьер Кюри открыли новые радиоактивные элементы: полоний и радий. Вся грандиозность этих открытий стала окончательно понятна уже в начале нового XX века, получившего по праву название атомного.

О том, какой интерес в обществе вызвало открытие В.К. Рентгена, красноречиво свидетельствует первая заметка об этой сенсации в ежедневной венской газете “Wiener Presse” от 3 января 1896 г. Текст заметки гласил: “Профессору Рентгену удалось сфотографировать человеческую руку так, что на снимке вышли только кости, а мягкие ткани не были видны. Какое огромное значение получит это открытие для медицины, если удастся тем же способом фотографировать и другие части человеческого тела”.

Через несколько дней это сообщение перепечатали немецкие и английские газеты. Сама научная публикация В.К. Рентгена “О новом роде лучей”, опубликованная в “Известиях

Вюрцбургского физико-медицинского общества”, появилась только в середине января 1896 г. [1].

Ученый мир активно обсуждал эти научные результаты, в большинстве физических лабораторий повторяли сами эксперименты В.К. Рентгена. Во многих странах, в том числе и в России, с большим успехом проводили демонстрации этих экспериментов и для публики. Интерес в научном мире к установлению физической природы рентгеновских лучей был огромен. Конкурировали две точки зрения – представляют ли они собой поток электрически заряженных частиц (главным сторонником этой гипотезы был Уильям Генри Брэгг) или же являются электромагнитным излучением, распространяющимся в эфире подобно свету (этой концепции придерживались В.К. Рентген и А. Зоммерфельд). Однако на протяжении полутора десятилетий ни ту, ни другую точку зрения не удавалось подтвердить экспериментально. Все попытки определить длину волны этих лучей или обнаружить для них явления преломления или дифракции оказывались безрезультатными.

Сам В.К. Рентген весьма осторожно относился к полученным результатам и избегал неоправданных гипотез. Единственное исключение, сделанное им для X -лучей, предполагало, что они являются продольными колебаниями эфира. Это оказалось неверным, но гипотеза Рентгена была вполне естественной для физики конца XIX в.

По свидетельству современников В.К. Рентген обладал исключительной научной интуицией, но и он на протяжении нескольких лет безуспешно искал эффекты дифракции X -лучей. В своей третьей, заключительной статье, подводившей общие итоги проведенных им исследований свойств X -лучей, он резюмировал: “С начала моей работы

над X -лучами я неоднократно пытался получить в них явление дифракции. Несколько раз с помощью узких щелей я получал явления, вид которых напоминал дифракционную картину. Но если, изменяя условия опыта, проверить правильность объяснения этой картины посредством дифракции, то каждый раз получался отрицательный результат. И часто я прямо мог показать, что явление обусловлено совсем другими причинами, а не дифракцией. Я не в состоянии указать ни одного опыта, из которого мог бы достаточно ясно убедиться в существовании дифракции X -лучей” [2].

Профессор В.К. Рентген стал первым лауреатом Нобелевской премии по физике, присужденной ему “в знак признания необычайно важных заслуг перед наукой, выразившихся в открытии замечательных лучей, названных впоследствии в его честь”. Представляя лауреата на церемонии награждения, член Шведской королевской академии К.Т. Одхнер сказал: “Нет сомнения в том, сколь большого успеха достигнет физическая наука, когда эта неведомая раньше форма энергии будет достаточно исследована” [3]. Его слова предвосхитили величие последующих событий, которые были отражены во многих публикациях [3–8].

Электромагнитную теорию рентгеновских лучей последовательно разрабатывал профессор Мюнхенского университета А. Зоммерфельд, который сумел установить, что длина волны рентгеновского излучения имеет величину порядка 10^{-9} см. Однако его теория долгое время не имела никакого экспериментального подтверждения. Осуществить прорыв удалось лишь в 1912 г. в Мюнхенском университете, где к началу XX столетия сложилась поистине уникальная ситуация.

В 1900 г. институт¹ экспериментальной физики Мюнхенского университета возглавил В.К. Рентген. В 1906 г. Институтом теоретической физики стал руководить профессор А. Зоммерфельд, который создал при институте экспериментальную лабораторию для осуществления связи теории с экспериментом. Институтом минералогии в университете ведал профессор П. Грот – признанный мировой авторитет в области кристаллографии. В.К. Рентген и А. Зоммерфельд вели исследовательские работы по изучению свойств рентгеновских лучей, по этой научной проблематике в их институтах ставились и защищались дипломные и диссертационные работы. Достаточно упомянуть о том, что аспирант А. Зоммерфельда В. Фридрих защитил в 1911 г. диссертацию по рассеянию рентгеновских лучей, а аспирант В.К. Рентгена П. Книпинг в это же время работал над диссертацией по изучению свойств X -лучей.

¹ Институтами в Мюнхенском университете именовались кафедры.

ОТКРЫТИЕ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Теоретические предпосылки. В 1909 г. у профессора А. Зоммерфельда в качестве приват-доцента начал свою научную и преподавательскую деятельность ученик М. Планка М. Лауэ, уже зарекомендовавший себя физиком-теоретиком широкого профиля. В 1911 г. профессор А. Зоммерфельд стал главным редактором пятого тома “Энциклопедии математических наук” и предложил М. Лауэ написать соответствующую главу, посвященную волновой оптике. В 1910 г. вышла в свет монография М. Лауэ о теории относительности, которая встретила настолько хороший прием, что в течение года выпустили еще три издания этой книги.

В это же время докторантом у профессора А. Зоммерфельда был П. Эвальд. Перед ним была поставлена задача математически исследовать поведение световых волн в пространственной решетке из поляризующихся атомов. Эта задача требовала ответа на два вопроса:

– как возникает показатель преломления и как он зависит от частоты излучения;

– как преломление и отражение возникают на поверхности среды.

То есть, по существу, это была задача о возможности дифракции световых волн на периодических кристаллических структурах.

В случае неупорядоченной среды этот вопрос был решен в теориях дисперсии Г.А. Лоренца и М. Планка в кинематическом приближении, не учитывавшем взаимодействие первичной волны с рассеянными элементарными волнами. Планк и Лоренц рассматривали среду как неупорядоченную систему резонаторов, рассеивающих свет изотропно. Поэтому в их теориях среда характеризовалась только одним показателем преломления.

А. Зоммерфельд предложил расположить резонаторы упорядоченно в ортогональной системе координат так, чтобы эта рассеивающая среда была уподоблена кристаллу. В качестве модели для проведения теоретических расчетов докторант П. Эвальд по совету руководителя Института минералогии профессора П. Грота выбрал кристалл CaSO_4 . И, сильно загрузив модель представлением шести атомов в виде одного сферического резонатора, он, тем не менее, получил достаточно хорошее качественное согласие своих расчетов с экспериментом.

Свою диссертационную работу П. Эвальд завершил в январе 1912 г. и по совету своего научного руководителя профессора А. Зоммерфельда обратился к доценту М. Лауэ с просьбой перед предстоящей защитой диссертации обсудить некоторые проблемы, поднятые в ней.

Состоявшаяся беседа мало чем помогла П. Эвальду в решении его вопросов, поскольку, как выяснилось, М. Лауэ имел о них очень смутное представление. Но его заинтересовало сообщение Эвальда о том, что в отличие от существующей теории дисперсии, он расположил резонаторы по узлам решетки, поскольку, по общему мнению, кристаллы обладают внутренней регулярностью. Лауэ поинтересовался расстоянием между резонаторами и тем, что произойдет, если через кристалл будут проходить значительно более короткие волны. Сам Лауэ позднее рассказал об этом событии так: “Конечно, я не знал, как ему помочь. Но при обсуждении этого вопроса мне пришла вдруг в голову мысль, что надо попробовать пропускать через кристаллы более короткие волны, а именно рентгеновские лучи. Если атомы действительно образуют пространственные решетки, то должны получиться явления интерференции, подобные световой интерференции на оптических решетках” [7]. И хотя в своей статье в “Математической энциклопедии” дифракцию на трехмерной решетке М. Лауэ не рассматривал, он, тем не менее, в Нобелевской лекции, произнесенной в июне 1920 г., упомянул о том, что тогда “моя физическая интуиция мне подсказала, что при определенных условиях должны возникнуть спектры”.

Первые эксперименты Фридриха и Книппинга.

Позднее возможность обнаружения явления дифракции рентгеновских лучей на кристалле М. Лауэ неоднократно обсуждал за “физическим” столом в кафе “Лутц” с молодыми физиками Мюнхена, которые собирались там каждое воскресенье. Горячие споры в результате закончились на том, что как можно скорее следует провести эксперимент.

Один из молодых физиков – В. Фридрих, недавно защитивший под руководством А. Зоммерфельда диссертацию по рассеянию рентгеновских лучей, предложил свои услуги по постановке такого эксперимента на имевшемся в его распоряжении экспериментальном оборудовании. К В. Фридриху присоединился докторант В.К. Рентгена П. Книппинг. Во внеурочное время, перед пасхой 1912 г., они приступили к созданию экспериментальной установки для возможного обнаружения и последующего исследования дифракции рентгеновских лучей на кристаллах.

Фотография общего вида собранной ими экспериментальной установки приведена на рис. 1. Это материальное свидетельство зарождения рентгеновской физики представляет собой большую историко-научную ценность и хранится в Мюнхенском музее.

В первом эксперименте П. Книппинг поставил кассету с фотопленкой перед кристаллом, так как предполагалась полная аналогия с оптической отражательной решеткой. Результат оказал-

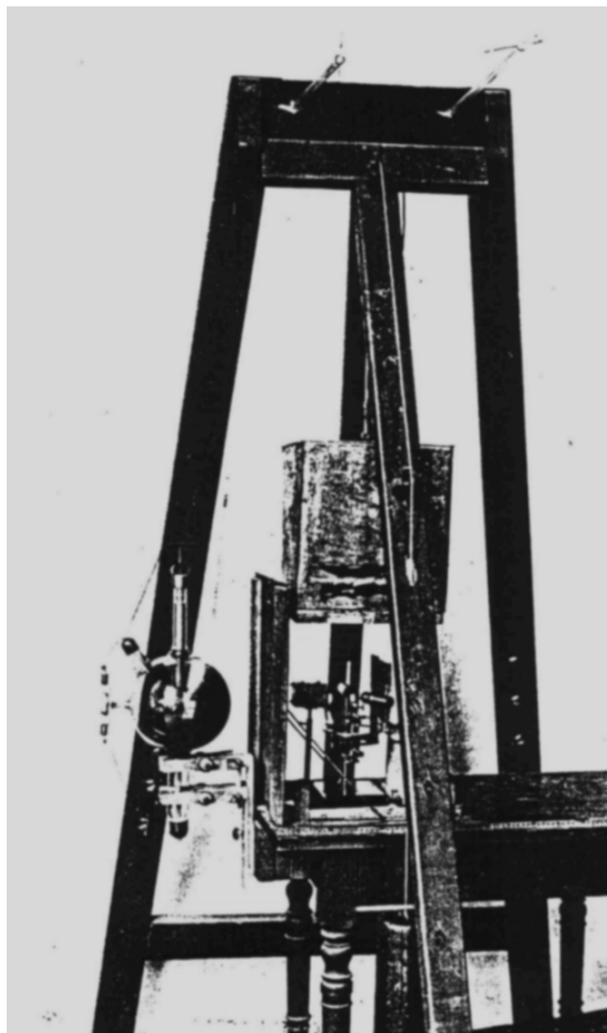


Рис. 1. Экспериментальная установка, собранная В. Фридрихом и П. Книппингом, для исследования дифракции рентгеновских лучей на кристаллах.

ся отрицательным. Но когда кассету поставили за кристаллом, то на проявленной пленке отчетливо появилась дифракционная рентгеновская картина от кристалла медного купороса – первого попавшегося экспериментаторам под руку. На снимке, полученном от сульфата меди, наряду с первичным рентгеновским пучком наблюдался “венчик от дифракционного спектра решетки”. Немедленно вызвали М. Лауэ, который по обыкновению в этот воскресный день находился в кафе “Лутц”.

Создание теории дифракции рентгеновских лучей. О том, что произошло потом, М. Лауэ рассказал сам: “В глубокой задумчивости шел я домой ... мне пришла в голову мысль о математической теории этого явления. Незадолго до этого в статье для “Энциклопедии математических наук” я заново сформулировал теорию дифракции на оптической решетке. Мне надо было только учесть наличие трех периодов в пространственной ре-

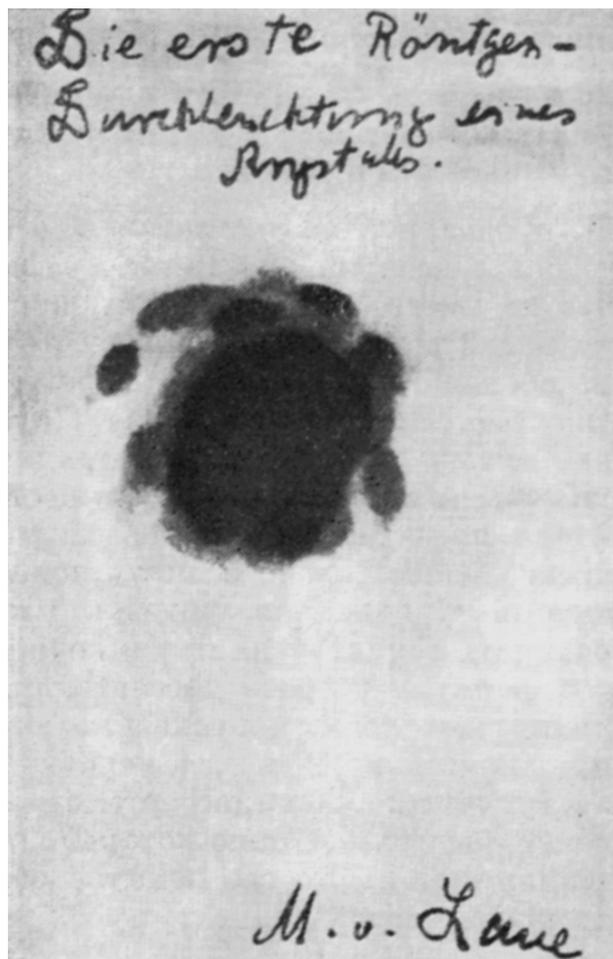


Рис. 2. Фотография первой рентгенограммы, полученной В. Фридрихом и П. Книппингом.

шетке, чтобы объяснить новое открытие. Наблюдаемый венчик интерференционных лучей удалось хорошо связать с каждым из трех условий интерференции, взятых в отдельности. Когда через две недели я количественно проверил теорию по другим лучшим снимкам и нашел, что она вполне подтвердилась, это был для меня решающий день. Теория продолжала подтверждаться и в дальнейшем, и гораздо лучше, чем можно было ожидать. Это особенно поразительно потому, что она представляла собой только приближение” [7].

Уравнения М. Лауэ имеют следующий вид:

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

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

Фотографию полученной от Фридриха первой рентгенограммы² Лауэ тут же послал своему коллеге по берлинскому университету А. Эйнштейну, на которой написал, что это первая в мире карти-

² Сейчас такие рентгенограммы называются лауэграммами.

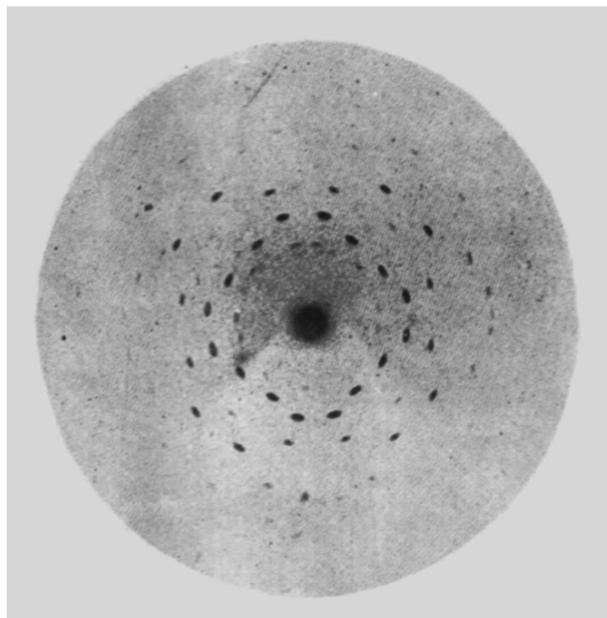


Рис. 3. Одна из первых рентгенограмм, выявивших наличие осей симметрии в кристалле ZnS.

на рентгеновской дифракции, и подписал: “M. V. Laue” (рис. 2).

А. Эйнштейн ответил ему восторженным письмом, начинавшимся словами: “Дорогой господин Лауэ! Я сердечно поздравляю Вас с Вашим замечательным успехом. Ваш эксперимент стал одним из наиболее красивых в физике”.

М. Лауэ был удостоен Нобелевской премии по физике 1914 г. с формулировкой: “За открытие дифракции рентгеновских лучей на кристаллах”. На торжественном заседании член Шведской королевской академии Г. Гранквист представил собравшимся новоиспеченного лауреата Нобелевской премии М. Лауэ следующими словами: “В результате открытия Лауэ было неопровержимо установлено, что рентгеновское излучение представляет собой световые волны очень малой длины. Кроме того, оно привело к наиболее важным открытиям в области кристаллографии. Открытие позволяет определить положения атомов в кристаллах и получить много полезных сведений” [3].

Сама по себе первая рентгенограмма была весьма непрезентабельна. Кристалл сульфата меди обладал низкой симметрией, пучок был несколлимированный и достаточно широкий. Но именно эта рентгенограмма подтвердила волновую природу рентгеновского излучения и экспериментально доказала, что кристаллы обладают регулярной структурой. Для следующих опытов исследователи взяли кристалл цинковой обманки ZnS, обладающей кубической структурой и получили прекрасные рентгенограммы, четко выявившие наличие осей симметрии. Одна из таких рентгенограмм приведена на рис. 3.

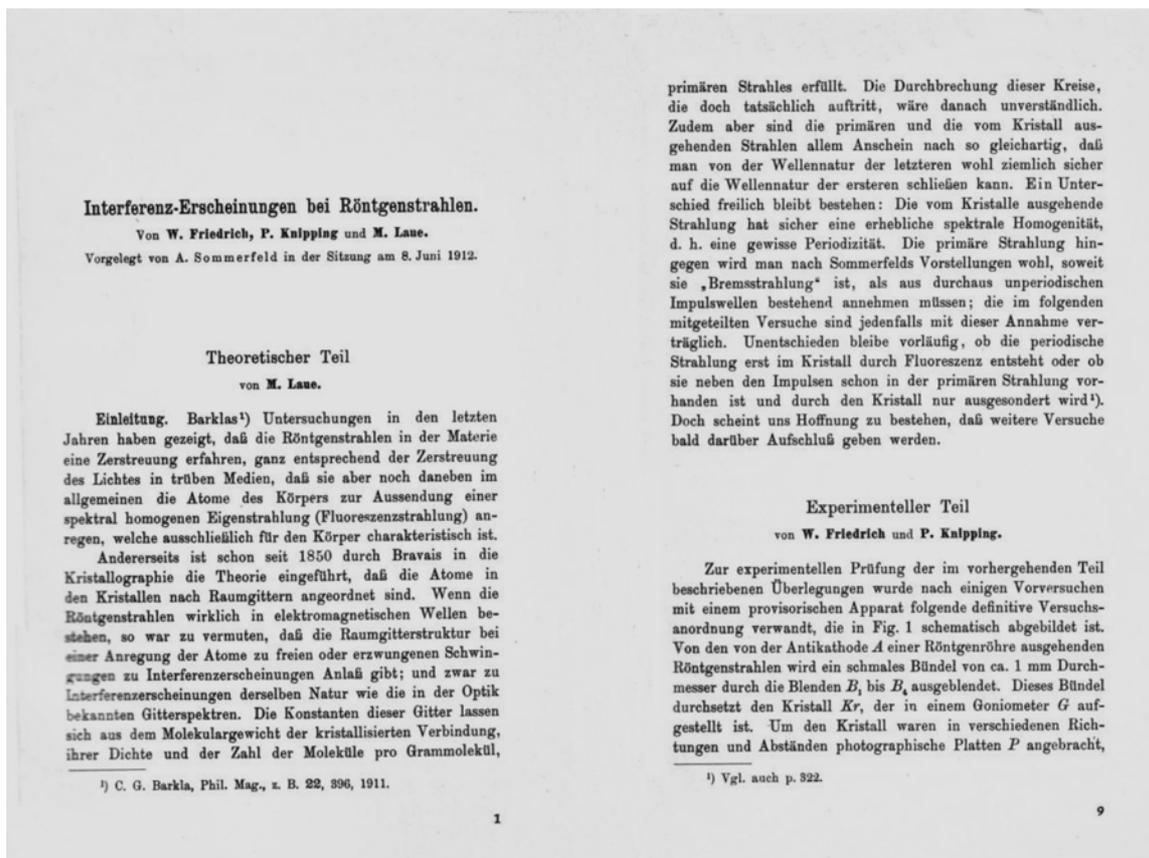


Рис. 4. Фотографии двух страниц статьи П. Книппинга, В. Фридриха и М. Лауэ “Интерференционные явления в рентгеновских лучах” [9].

О том, что происходило дальше, можно прочитать в автобиографии М. Лауэ: “8 июня 1912 г. я доложил это открытие на заседании немецкого физического общества в физическом институте Берлинского университета на том самом месте, на котором в декабре 1900 г. Планк впервые говорил о своем законе излучения и теории квантов” [7]. В тот же день статью В. Фридриха, П. Книппинга и М. Лауэ для опубликования в трудах Баварской академии наук представил профессор А. Зоммерфельд. Статья была озаглавлена “Интерференционные явления в рентгеновских лучах” и состояла из двух разделов – теоретической части (автор М. Лауэ) и экспериментальной (авторы В. Фридрих и П. Книппинг). На рис. 4 приведены фотографии двух страниц этой публикации [9].

Следующую статью, развивавшую теорию рентгеновской дифракции, М. Лауэ опубликовал месяц спустя в том же издании и посвятил ее количественному расчету рентгенограмм [10].

Таким образом, принципиальные вопросы о природе рентгеновских лучей и о строении кристаллов были решены в этих двух работах М. Лауэ [9, 10], опубликованных в 1912 г.

Однако главные трудности на пути определения атомного строения кристаллов с помощью метода рентгеноструктурного анализа были еще впереди.

НАЧАЛО РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Работы отца и сына Брэггов. Следующий важный шаг вперед на этом пути был сделан отцом Уильямом Генри и сыном Уильямом Лоуренсом Брэггами, которым было тогда соответственно 50 лет и 22 года.

Впоследствии М. Лауэ признавался, что этот шаг сам он вряд ли бы сделал, так как он касался главным образом детального исследования кристаллических структур, а его интересовали прежде всего общие принципы во всех областях физики. Отец и сын Брэгги сосредоточились на исследовании атомной структуры отдельных веществ, начав с определения структуры хлористого натрия и алмаза и дойдя до структур сложных силикатов.

Сразу после открытия рентгеновской дифракции оба исследователя начали работать в совер-

шенно новой, только начавшей развиваться области науки — рентгеноструктурном анализе (РСА). Их исследования сыграли принципиальную роль в создании и развитии методов РСА — основного экспериментального метода кристаллохимии.

В июне 1912 г. У.Л. Брэгг, только что получивший диплом бакалавра в Кембридже и работавший в лаборатории Дж.Дж. Томсона, приехал на каникулы в Лидс к отцу. В эти дни появилась статья М. Лауэ, В. Фридриха и П. Книппинга, и старший Брэгг был чрезвычайно заинтересован опубликованными в ней результатами, так как они заставили его пересмотреть собственные взгляды на X-лучи как на поток нейтральных частиц. В тот период времени У.Г. Брэгг был одним из главных сторонников теории, согласно которой рентгеновские лучи являются по природе корпускулярными, а не волнообразными.

Отец и сын долго обсуждали статью, и младший Брэгг, сторонник отцовской теории, попытался провести в университете Лидса различные эксперименты, чтобы найти другое объяснение результатам Лауэ и подтвердить корпускулярную природу рентгеновских лучей. Однако его опыты оказались безуспешными, а правильность вывода Лауэ вскоре была признана всей мировой научной общественностью.

После появления второй статьи М. Лауэ [10] младший Брэгг углубился в проблемы дифракции рентгеновских лучей на кристаллах и по возвращению в Кембридж осенью 1912 г. сформулировал закон, впоследствии названный его именем. Вот его собственные слова: "... я пришел к выводу, что объяснение Лауэ особенностей полученной им дифракционной картины излишне сложно. Он связывал эти особенности со сложным распределением длин волн в излучении рентгеновской трубки. Я понял, что их можно объяснить просто непрерывным распределением длин волн X-лучей, а особенности дифракционной картины объясняются схемой атомного расположения в кристалле ZnS, который использовал Лауэ" [11].

Таким образом, именно У.Л. Брэгг впервые связал вид дифракционной картины с конкретной кристаллической структурой вещества.

По его воспоминаниям дальнейшие события развивались так: "Я доложил мою первую статью на заседании Кембриджского философского общества в ноябре 1912 г. В ней я показал, что в основе цинковой обманки лежит гранецентрированная кубическая решетка. Это был первый, хотя и неполный анализ кристалла с помощью X-лучей. Именно в этой статье впервые появилась формула, называемая "законом Брэгга" ($n\lambda = 2d\sin$), хотя для меня всегда оставалось загадкой, почему такой стандартный принцип почтили моим именем". Отметим, что датой этого открытия принято считать 1913 г., в начале которого была опубликована статья [12]. В заголовке

этой публикации отмечалось, что работа была доложена на заседании Кембриджского философского общества 11 ноября 1912 г.

Первые работы Вульфа. Эксперименты Лауэ и их теоретическая интерпретация привлекли широкое внимание естествоиспытателей. Поэтому следующим шагом неизбежно должен был стать вывод условий интерференционного отражения рентгеновских лучей. Неудивительно, что практически одновременно с У.Л. Брэггом формулу, описывающую дифракцию рентгеновских лучей на кристаллах как отражение от узловых сеток, получил в России московский кристаллограф Ю.В. Вульф. Он публиковал ее в журнале "Physikalische Zeitschrift" 3 февраля 1913 г. [13]. Фотография титульной страницы этой статьи Ю.В. Вульфа показана на рис. 5.

В своей статье Ю.В. Вульф не только теоретически объяснил наблюдавшееся У.Л. Брэггом отражение рентгеновских лучей от пластинок слюды и дал основную формулу для расчета картин рентгеновской дифракции, но и показал эквивалентность своей формулы и уравнений М. Лауэ.

У Ю.В. Вульфа эта формула дается в несколько ином виде, но по сути — это тот же закон отражений Брэгга. Более важно отличие подхода Вульфа к выводу этой формулы. Он получил формулу отражения как прямое следствие уравнений Лауэ в отличие от Брэгга.

Ю.В. Вульф в полной мере оценил огромное значение дифракции рентгеновских лучей как нового и единственного в то время метода прямого экспериментального изучения атомного строения кристаллов. Он внимательно следил за развитием работ по РСА и ясно видел перспективы его развития в науке и технике. По словам В.И. Вернадского: "... проф. Вульф, к несчастью рано умерший, был одним из первых, если не первый, кто нашел нить к разгадке рентгенограмм ...".

В 1913 г. Ю.В. Вульф вместе со своим ассистентом Н.Е. Успенским³ выполнил две экспериментальные работы по дифракции рентгеновских лучей в кристаллах. Они стали первыми в России работами по данному вопросу, причем одна из них, поставленная по инициативе Н.Е. Успенско-

³ В истории отечественного рентгеноструктурного анализа Ю.В. Вульф и Н.Е. Успенский — знаковые фигуры. Н.Е. Успенский в 1912 г. посетил лабораторию в Мюнхенском университете и лично видел постановку работы Лауэ. В 1913 г. он опубликовал в "Известиях Московского коммерческого института" обширную статью "Последние успехи в изучении природы лучей Рентгена", которая оперативно познакомила российскую научную общественность с эпохальным открытием М. Лауэ. Первая кафедра рентгенотехники в СССР была открыта Н.Е. Успенским в 1920 г. в коммерческом институте (Плехановском институте), а специализация по РСА, открытая по инициативе Ю.В. Вульфа в МГУ в 1925 г., переросла в 1931 г. в первую кафедру в СССР, готовившую специалистов для работы в области РСА [21].



Рис. 5. Фотография титульной страницы статьи Ю.В. Вульфа, в которой была приведена формула, описывающая дифракцию рентгеновских лучей на кристаллах как отражение от узловых сеток [14].

го, имела чисто физическую основу. Она заключалась в получении дифракционной картины от кристалла, через который проходил луч, предварительно уже продифрагировавший на другом кристалле (предтеча двухкристалльного спектрометра). Эти работы в том же году были опубликованы в журнале “Physikalische Zeitschrift” [14, 15].

Свои опыты младший Брэгг провел по совету С.Т. Вильсона для более наглядного доказательства установленного им закона. Пучок рентгенов-

ских лучей направлялся на слои слюды, у которых можно было ожидать наличия хорошо выявленных атомных слоев, параллельных плоскостям спайности. Брэггом тотчас был обнаружен интенсивный отраженный пучок при варьировании угла падения. Однако в своей статье при описании проведенных им экспериментов он не привел свою формулу в явном виде. Из этого можно заключить, что Вульф вывел эту формулу самостоятельно и совершенно независимо от Брэгга.

Развитие рентгеноструктурного метода исследования кристаллов. Тем временем У.Г. Брэгг, Г. Мозли, Ч. Дарвин исследовали отраженный пучок посредством ионизационной камеры и фильтров для того, чтобы определить, обладает ли он всеми свойствами падающего пучка рентгеновских лучей. Последнее было действительно установлено.

В результате этих экспериментов У.Г. Брэгг пришел к идее ионизационного спектрометра и занялся его конструированием. У этого прибора была важная особенность: кроме “белого” излучения, отраженного в широких пределах угла, выявились максимумы характеристического линейного спектра, что сделало рентгеновский анализ несравненно более могущественным.

Брэгг-сын, вооруженный открывшейся возможностью прямого определения структуры кристалла, приступил к планомерному исследованию кристаллических свойств веществ. “Мой отец в первую очередь интересовался X-лучами, а не кристаллами, и передал определение кристаллической структуры мне” — писал об этом впоследствии У.Л. Брэгг [4].

Первые определения структур У.Л. Брэгг сделал по лауэграммам для группы щелочно-галогидных изоморфных кубических кристаллов NaCl, KCl, KBr, KI, для которых еще в 1880 г. в Эдинбургском университете У. Барлоу и У. Поупом была построена модель структуры с расположением ионов по шахматному закону. Подходящие для исследований монокристаллы предоставил профессор У. Поуп, в то время руководивший химическим отделением Кембриджского университета.

У.Л. Брэггу удалось показать, что такая структура действительно объясняет все пятна, обнаруженные на лауэграммах, а также те изменения в интенсивности пятен, которые происходят при замене тяжелых атомов более легкими. При этом следовало принять следующие три предположения:

- различные атомные плоскости в кристалле могут действовать как “рентгеновские зеркала”;
- рентгеновский пучок совершенно разнороден, т.е. состоит не из нескольких длин волн, а из непрерывной области длин волн;
- рассеивающая способность атома зависит от его атомного веса. Первые рентгеновские исследования показали не только то, что атомы в этих кристаллах ионизированы, но и то, что в них вообще нет ионных молекул. Ион натрия Na^+ притягивает к себе и окружается ионами хлора Cl^- , которые в свою очередь притягивают ионы натрия, и т.д., в результате образуется пространственная координационная структура типа шахматной доски — бесконечная молекула, в которой нет никаких указаний на разделение ионов по парам. Брэгг обратил внимание на роль в кристал-

лохимии атомных объемов и соответственно атомных и ионных радиусов и высказал идею о плотной упаковке атомов в кристаллах.

Воспользовавшись исправленным значением числа Авогадро $N_A = 6 \times 10^{23}$, он вычислил по формуле $\rho = M/NV = M/(2Nd^3)$, где $\rho = 2.163 \text{ г/см}^3$, $M = (23.0 + 35.6)$, а $V = 2d^3$ (так как согласно модели таков объем V , содержащий в себе один атом Na и один атом Cl), расстояние d между атомами хлора и натрия, равное 2.81 \AA [16]. Проведенные им исследования открыли путь к определению абсолютных значений межатомных расстояний.

К этому времени Брэгг-старший построил первый рентгеновский спектрометр [17] с ионизационным методом регистрации интенсивности и положений дифрагированных лучей, сыгравший огромную роль в первых работах обоих Брэггов. Этот прибор явился предтечей современных рентгеновских дифрактометров. Он открыл заманчивые перспективы не только для изучения свойств рентгеновских лучей, но и для расшифровки структуры кристаллов.

“Рентгеновский спектрометр открыл мне новый мир. Он оказался более мощным средством анализа кристаллической структуры, чем фотографии Лауэ... Это было подобно золотой россыпи с разнообразными самородками, которые можно было подбирать. На этом этапе отец и я объединили силы и неистово работали все лето 1913 г.” — так спустя много лет напишет У.Л. Брэгг [11].

Первые результаты исследований были опубликованы в июне 1913 г., причем совместно отец и сын расшифровали структуру только трех кристаллов — меди, сфалерита и алмаза [18–20]. Алмаз стал первым кристаллом, структура которого была расшифрована с помощью спектрометра Брэгга [21].

Верный своим научным интересам У.Г. Брэгг⁴ снова вернулся к физике X-лучей, а его сын полностью сосредоточился на определении структуры кристаллов. Уже в 1914 г. им было определено значительное количество новых кристаллических структур.

Публикации У.Л. Брэгга стимулировали работы других ученых по определению кристаллических структур, в числе которых были работы японского физика С. Нишикавы [22]. П. Эвальд выполнил работу [23] по определению структуры пирита с использованием экспериментальных данных, опубликованных У.Л. Брэггом в [24].

⁴ У.Г. Брэгг измерил длины волн спектра рентгеновских лучей от различных элементов: Pt, Os, Ir, Pd, Cu, Ni; ему удалось установить критические длины волн, соответствующие краям поглощения. Эти исследования положили начало рентгеновской спектроскопии, развитой в дальнейшем Г. Мозли и Ч. Дарвином.



Рис. 6. Почтовые марки, выпущенные в память о выдающихся ученых-первопроходцах в области рентгеновской физики.

Итог своим работам в области физики рентгеновских лучей и РСА в довоенный период У.Л. и У.Г. Брэгги подвели в опубликованной в 1915 г. монографии под названием “Рентгеновские лучи и строение кристаллов”⁵ [25]. В ней описаны кристаллические структуры 33 веществ. Эта книга стала первой в мире монографией по РСА. В течение последующих десяти лет она с различными дополнениями и изменениями переиздавалась 5 раз.

В предисловии к ее первому английскому изданию У.Г. Брэгг написал: “Идея Лауэ воспользоваться кристаллом как пространственной дифракционной решеткой для рентгеновских лучей привела к весьма важным и интересным результатам. С одной стороны, анализ рентгеновских лучей, сделавшийся возможным благодаря этим открытиям, привел к замечательным заключениям об атомах, испускающих эти лучи под влиянием надлежащего возбуждения, и пролил новый свет на проблемы атомного строения вещества. С другой стороны, архитектура кристаллов стала доступна исследованию; отныне кристаллография не должна более основываться лишь на внешней форме кристаллов, но на гораздо более твердом фундаменте точного знания о расположении атомов внутри кристаллов”. Завершил свое предисловие У.Г. Брэгг словами: «Я считаю необходимым отметить одно обстоятельство, а именно, что мой сын ответственен за идею об “отражении”, сделавшую возможным дальнейшее развитие во-

проса, равно как и за большую часть труда по распутыванию строения кристаллов, к которому привело это развитие...».

Нобелевская премия по физике была присуждена отцу и сыну Брэггам в 1915 г. с формулировкой “за заслуги в области исследования структуры кристаллов с помощью рентгеновских лучей”.

Поскольку за год до этого разразилась первая мировая война, церемонию награждения отменили. Член Шведской королевской академии Г. Гранквист в своем эссе, написанном в 1919 г., так охарактеризовал работу Брэггов: “Благодаря их методам, был открыт совершенно новый мир, который частично был ими исследован с отменной тщательностью”.

Отметим интересную подробность – открытие дифракции рентгеновских лучей вызвало такой общественный резонанс, что почтовыми ведомствами многих стран были выпущены почтовые марки в память о выдающихся ученых-первопроходцах в области рентгеновской физики (рис. 6).

РОССИЙСКАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ НАУЧНАЯ ШКОЛА

Говоря о периоде становления и развития РСА, нельзя не упомянуть о работах великого русского кристаллографа Е.С. Федорова, впервые показавшего, что существует 230 способов размещения атомов в кристаллах. Это так называемые 230 пространственных (федоровских) групп симметрии.

Начиная работу по определению структур кристаллов, У.Л. Брэгг еще не был знаком с работами

⁵ Перевод первого издания на русский язык сделан Ю.В. Вульфом в 1916 г.

Федорова, но спустя несколько лет он был поражен гениальностью предвидения Е.С. Федорова: “Федоров в то время был для меня почти легендарной личностью, разработавшей 230 классов кристаллов. Тот интерес, который существовал в то время, был интерес к внешней форме кристаллов, а не к их внутренней структуре. Когда я начал анализировать кристаллы X-лучами, я ничего вообще не знал об их геометрии. Для нас было поистине удивительным открытием, что великие люди, подобные Федорову и Барлоу, которого я тоже знал, изучили внутреннюю геометрию кристаллов и дали твердое обоснование нашей работе”.

Переворот в физике твердого тела и в кристаллографии, осуществленный в 1912 г. работами М. Лауэ, У.Г. и У.Л. Брэггами, Ю.В. Вульфом, доказал основные положения теории Федорова. Вот как охарактеризовал сущность этого переворота сам Е.С. Федоров: “Теория, которая первоначально была положена в основу кристаллохимического анализа, исходила из допущения, что на кристаллическое вещество можно смотреть как на одну единственную пространственную решетку, узлы которой представляют центры тяжести некоторой группы атомов, представляющих собой кристаллическую частицу.. Исследование кристаллов X-лучами, с одной стороны, блестяще подтвердило все основные построения теории структуры кристаллов (чем дало яркое доказательство значения человеческого ума в области точного предвидения), но, с другой стороны, заставило изменить некоторые из них, казалось бы, имеющие существенное значение. Оказалось, что на кристаллы никоим образом нельзя смотреть как на простые пространственные решетки частиц, так как каждый разряд атомов образует самостоятельные решетки” [26].

Бросая общий взгляд на формирование российской рентгеновской научной школы, следует подчеркнуть, что непосредственный толчок для развития рентгеновских исследований в России был дан великой немецкой рентгеновской школой. Как известно, А.Ф. Иоффе успешно стажировался у В.К. Рентгена в Мюнхенском университете. Затем он вернулся в Россию и стал основоположником рентгеновской школы у нас в стране. В 1921 г. А.Ф. Иоффе совместно с М.И. Неменовым организовал в Ленинграде Государственный физико-технический рентгенологический институт (ГФТРИ), из которого возник будущий легендарный Физтех. Среди представителей ленинградской научной школы такие замечательные ученые как М.А. Румш, А.П. Лукирский, А.М. Елистратов, О.Н. Ефимов и др. Блестящие традиции ленинградской научной школы были продолжены в Москве, где рентгеновские исследования развиваются сразу в двух научных центрах – в Московском государственном университете и в Институте кристаллогра-

фии РАН. У истоков московской рентгеновской школы стояла целая плеяда выдающихся ученых. Широкое международное признание получили работы Г.С. Жданова в области РСА [27, 28]. Большой вклад в развитие теории рассеяния рентгеновских лучей внесла В.И. Иверонова [29]. Огромную роль в создании отечественного РСА минералов сыграл Н.В. Белов [30]. Благодаря работам его многочисленных учеников дифракция рентгеновских лучей стала эффективным инструментом изучения атомной структуры кристаллов. Научные труды Б.К. Вайнштейна и З.Г. Пинскера стали настольными книгами во многих лабораториях, использующих дифракцию рентгеновских лучей для изучения структуры и физических свойств конденсированных сред любой природы [31–33].

СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Со времени великого открытия М. Лауэ прошел целый век. Выросшие из этого открытия пути развития структурного анализа привели к созданию не только рентгенографии, но и к электроно- и нейтронографии. Открытие М. Лауэ поставило все естествознание на прочный фундамент атомных представлений, дало ученым возможность понимать строение и свойства вещества на микроуровне.

По сути, с открытия дифракции рентгеновских лучей начинается отсчет развития современной кристаллографии как науки о материалах в целом. За истекшее столетие кристаллография прошла сложный и интересный путь – от описательной минералогии, через кристаллохимию, химический анализ к физике в виде рентгеноструктурного анализа, а затем и к биологии, белковой кристаллографии; в конечном счете, это путь от изучения природы к созданию технологий атомного “конструирования”.

Исследования, проведенные в начале прошлого века, позволили человеку проникнуть в трехмерный внутренний мир природных кристаллов, увидеть сложное периодическое строение всего окружающего нас мира. После Второй Мировой войны было создано принципиально новое направление в кристаллографической науке – рентгеноструктурный анализ белков [34–36]. В результате был дан толчок для развития целого комплекса научных направлений: дифракция на цепных молекулах, кристаллизация белков, разработка новых вычислительных методов, освоение высокоинтенсивных источников рентгеновского излучения.

Длительное время рентгенодифракционные методы, обладающие высокой структурной чувствительностью, использовались для изучения структуры в объеме кристаллической матрицы.

Однако в последнее время потребности техники и технологии, развитие промышленности поставили перед наукой принципиально новые задачи: стремительно растет интерес к образцам малых размеров, для которых доминирующую роль играет поверхность, – системы, содержащие небольшое число атомов. Сегодня возникла реальная возможность не просто выращивать кристаллические пленки, а манипулировать ультратонкими неупорядоченными слоями и формировать из них принципиально новые материалы, которые обладают свойствами, не существующими у природных веществ. В связи с этим, а также для решения фундаментальных задач физики поверхности на повестку дня была поставлена задача придания рентгенодифракционным методам поверхностной чувствительности, развития методов структурной диагностики с атомным разрешением.

Значительный прогресс в этом направлении достигнут благодаря использованию синхротронного излучения, обладающего уникальными свойствами – высокая степень коллимации, огромная яркость, на несколько порядков превышающая яркость рентгеновских трубок, временная структура и т.д. [37, 38]. Это позволяет выполнять тонкие экспериментальные исследования по изучению поверхности, двумерных систем и любых объектов, содержащих малое число атомов, рассеивающих излучение.

Применение высокоинтенсивного синхротронного излучения дало мощный импульс для развития поверхностно-чувствительных рентгеновских методов: двумерная поверхностная дифракция, дифракция в условиях полного внешнего отражения, асимптотическая дифракция, рентгеновская рефлектометрия и др. [39, 40]. Помимо этих чисто рентгеновских методов анализа тонких слоев в последнее время интенсивно развивается другой подход, позволяющий выделить слабое излучение, рассеянное малым количеством атомов двумерной поверхностной сетки, на фоне мощного рассеяния миллионами атомных плоскостей в нижележащей части кристалла – это так называемый метод стоячих рентгеновских волн. Метод основан на регистрации выхода вторичных процессов в условиях дифракции и объединяет преимущества дифракции рентгеновских лучей и спектроскопии вторичных излучений [41–44]. Сравнительно недавно благодаря развитию рентгеновской инструментальной техники поверхностно-чувствительные рентгеновские методы удалось применить для структурных исследований таких “нетрадиционных” для рентгеновских измерений объектов, как мономолекулярные слои, нанесенные непосредственно на поверхность жидкости [45]. Результаты, полученные в этих экспериментах позволили поднять на новый уровень понимание процессов, протекаю-

щих в динамичных двумерных системах, формирующихся в результате самоорганизации органических и биоорганических молекул на поверхности жидкости [46–48].

С полным основанием можно утверждать, что сегодня мы переживаем качественно новый этап развития рентгеновских исследований – переход от кристаллов к неструктурированным средам и живым системам, от макрообъектов к микро- и нанообъектам, от трехмерных объектов к двумерным и одномерным структурам. Следующий шаг безусловно связан с развитием рентгеновских исследований принципиально нового типа: наблюдение в реальном времени тех процессов, которые предшествуют возникновению изучаемых сегодня структур. Это позволит перейти от изучения застывшего дальнего порядка, от визуализации конечного момента всего процесса к визуализации его стартового момента и всего процесса в целом. Для реализации таких экспериментов необходимо излучение, которое позволит фиксировать положение атомов с высоким временным разрешением, сравнимым, например, с временем протекания химических реакций. Такие возможности дает рентгеновский лазер на свободных электронах (XFEL) и должен дать синхротронный источник четвертого поколения, которые позволят получать фемтосекундное разрешение во времени и сверхяркое рентгеновское излучение, когда один импульс может быть использован для получения дифракционной картины [49].

Авторы выражают глубокую признательность П.К. Кашкарову, Н.Н. Новиковой и Е.Б. Яцишиной за ценные замечания и дискуссии в процессе подготовки настоящей публикации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Röntgen W.C.* // Sitzgsber. Physik. Med. Ges. Würzburg. 1895. V. 137. P. 132.
2. *Рентген В.К.* О новом роде лучей. М.; Л.: Гостехиздат, 1933. 116 с.
3. Лауреаты Нобелевской премии. Энциклопедия. В 2-х т. М.: Прогресс, 1992. Т. 2.
4. *Bragg W.L.* The history of X-ray analysis. London; New York; Toronto, 1943. P. 11.
5. *Ewald P.P.* // Biographical Memories of Fellows of the Royal Society. 1960. V. 6. P. 135.
6. *Ewald P.P.* Fifty years of X-ray diffraction. International Union of Crystallography. 1962. 733 p.
7. *Макс Лауэ.* Статьи и речи. М.: Наука, 1969. 368 с.
8. *Жданов Г.С.* // УФН. 1986. Т. 153. С. 619.
9. *Friedrich W., Knipping P., Laue M.* // Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen. S. B. Bayer. Akad. Wiss, 1912. P. 303.
10. *Laue M.* // Eine quantitative Prüfung der Theorie für die Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen. S. B. Bayer. Akad. Wiss, 1912. P. 363.

11. *Bragg W.L.* // Ark. Fys. 1966. В. 40. № 43. С. 585.
12. *Bragg W.L.* The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal (Lecture, 11 Nov., 1912) // Proc. Cambridge. Philos. Soc. 1913. V. 17. P. 43.
13. *Wulf G.* // Phys. Zs. 1913. В. XIV. S. 217.
14. *Wulf G., Uspenski N.* // Phys. Zs. 1913. В. XIV. S. 783.
15. *Wulf G., Uspenski N.* // Phys. Zs. 1913. В. XIV. S. 785.
16. *Bragg W.L.* // Proc. Roy. Soc. 1913. V. 88. P. 277.
17. *Bragg W.H.* // Engineering. 1913. V. 96. P. 422.
18. *Bragg W.H., Bragg W.L.* // Proc. Roy. Soc. 1913. V. 89. P. 277.
19. *Bragg W.H., Bragg W.L.* // Nature. 1913. V. 91. P. 557.
20. *Bragg W.L.* // Philos. Mag. 1914. V. 28. P. 355.
21. *Bragg W.L.* // Proc. Roy. Soc. 1914. V. 89. P. 468.
22. *Nishikawa S.* // Proc. Tokyo Math.-Physical Soc. 1914. V. 8. P. 199.
23. *Ewald P.P.* // Phys. Zs. 1914. V. XV. S. 399.
24. *Bragg W.L.* // Proc. Roy. Soc. 1914. V. 89. P. 248.
25. *Bragg W.H., Bragg W.L.* X rays and Crystals Structure. London, 1915. 230 p.
26. *Федоров Е.С.* // Зап. Горн. Ин-та. 1917. Т. 6. С. 161.
27. *Жданов Г.С.* Основы рентгеноструктурного анализа. М.; Л., 1940. 446 с.
28. *Жданов Г.С.* Физика твердого тела. М.: Изд-во МГУ, 1962. 502 с.
29. *Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.* Теория рассеяния рентгеновских лучей, 2 изд. М.: Изд-во МГУ, 1978. 277 с.
30. *Белов Н.В.* Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Из-во АН СССР, 1947. 238 с.
31. *Вайнштейн Б.К.* Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 372 с.
32. *Вайнштейн Б.К.* Современная кристаллография: В 4-х т. М.: Наука, 1979.
33. *Пинскер З.Г.* Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах. М.: Наука, 1974. 390 с.
34. *Perutz M.* Proteins and Nucleic Acids: Structure and Function. Amsterdam; London: Elsevier, 1962. 211 p.
35. *Kendrew J.C., Watson H.C., Strandberg B.E., et al.* // Nature. 1961. V. 190. P. 666.
36. *Вайнштейн Б.К.* // УФН. 1966. Т. 88. С. 527.
37. *Ковальчук М.В.* Идеология нанотехнологий. М.: Академкнига, 2010. 222 с.
38. *Ковальчук М.В.* Наука и жизнь: моя конвергенция: В 2-х т. М.: Академкнига, 2011.
39. *Eisenberger P., Marra W.C.* // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 46. P. 1081.
40. *Андреев А.В.* // УФН. 1985. Т. 145. С. 113.
41. *Афанасьев А.М., Кон В.Г.* // ЖЭТФ. 1978. Т. 74. С. 300.
42. *Ковальчук М.В., Кон В.Г.* // УФН. 1986. Т. 149. С. 69.
43. *Ковальчук М.В., Желудева С.И., Носик В.Л.* // Природа. 1997. № 2. С. 54.
44. *Vartanians I.A., Kovalchuk M.V.* // Rep. Prog. Phys. 2001. V. 64. P. 1009.
45. *Als-Nielsen J., Pershan P.S.* // Nucl. Instrum. Methods. 1983. V. 208. P. 545.
46. *Als-Nielsen J., Jacquemain D., Kjaer K., et al.* // Phys. Rep. 1994. V. 246. P. 251.
47. *Gang O., Ocko B., Wu X., et al.* // Synchrotron Radiation News. 1999. V. 12. P. 34.
48. *Novikova N.N., Zheludeva S.I., Kononov O.V., et al.* // J. Appl. Cryst. 2003. V. 36. P. 727.
49. *Saldin E.L., Schneidmiller E.A., Yurkov M.V.* The physics of free electron lasers. Berlin: Springer, 2000. 464 p.