

Vilém Kunzl; J. Köppel

Nová metoda pro precizní měření mřížkové konstanty krystalů

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky, Vol. 63 (1934), No. 4, 109--121

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/122015>

Terms of use:

© Union of Czech Mathematicians and Physicists, 1934

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Nová metoda pro precisi měření mřížkové konstanty krystalů.

V. Kunzl a J. Köppel.

(Došlo 2. října 1933.)

Při precisním měření mřížkových konstant krystalů vycházíme z rovnice Braggovy

$$n\lambda = 2d \sin \varphi$$

měříce úhel φ při dané vlnové délce λ . K tomu účelu vypracoval na př. M. Siegbahn se svými spolupracovníky všeobecně známou precisi fotografickou metodu a konstruoval pro ni několik typů precisních spektrografů. Touto metodou byla většina mřížkových konstant měřena.

Avšak mřížkovou konstantu můžeme, na rozdíl od zmíněné metody Siegbahnovy, stanoviti i prostřednictvím jiných veličin, než přímým měřením úhlu φ . Tím lze dospěti k metodám dosahujícím téže přesnosti měření, při nichž se však systematické chyby (myslíme tím vady krystalu, chyby justace, vnikání záření do krystalu a pod.) uplatňují jinou měrou nežli u metody Siegbahnovy.

Tak na př. můžeme postupovati tím způsobem, že neměříme přímo reflexní úhel φ jako u metody Siegbahnovy, nýbrž měříme rozdíl κ dvou reflexních úhlů $\varphi_{m,\mu}$ a $\varphi_{n,\nu}$, kdež $\varphi_{m,\mu}$ je reflexní úhel spektrální linie λ_μ v řádu m -tém a $\varphi_{n,\nu}$ je reflexní úhel linie λ_ν v řádu n -tém. Abychom pak spočetli ze změřeného úhlu κ mřížkovou konstantu d , potřebujeme mimo rovnici

$$\kappa = \varphi_{n,\nu} - \varphi_{m,\mu}$$

ještě dvě rovnice Braggovy pro příslušné vlnové délky a řády

$$m\lambda_\mu = 2d \sin \varphi_{m,\mu},$$

$$n\lambda_\nu = 2d \sin \varphi_{n,\nu}.$$

Podle toho, zda klademe $m = n$, to jest měříme rozdíl úhlů pro různé linie v tomtéž řádu, nebo $\mu = \nu$, to jest tutéž linii v různých řádech, dostáváme dvě metody pro měření mřížkové konstanty.

Obrátme se k druhé z obou metod.¹⁾ Exponujeme tedy určitou

¹⁾ Studium postupu prvního se zabývá ve své disertační práci Fr. Bouchal.

spektrální čáru na tutéž desku ve dvou různých řádech a změříme na desce odlehlost linie v obou řádech; obdržíme tím úhel \varkappa , pomocí něhož můžeme hledanou mřížkovou konstantu vypočítati. Tohoto postupu použil již A. Pavelka²⁾ ke stanovení mřížkové konstanty sfaleritu. Měřením úhlu \varkappa na desce mohl do jisté míry nahraditi odečítání úhlu na škále precisiho spektrografu, který neměl k dispozici. Bylo pak možno určití dosti přesně (přesněji než jinými metodami za použití stejných experimentálních prostředků) mřížkovou konstantu bez použití precisiho spektrografu, avšak přesnosti precisi metody Siegbahnovy nemohl touto cestou dosáhnouti. Abychom v měření úhlu \varkappa dosáhli potřebné přesnosti, t. j. přesnosti metody Siegbahnovy, kombinovali jsme princip tohoto postupu se způsobem odečítání úhlů metody Siegbahnovy a dospěli jsme takto k nové metodě pro precisi měření mřížkové konstanty, dávající nejen výsledky stejně přesné, nýbrž skýtající i určité výhody vůči dosavadním metodám. Postup této metody je pak následující:

Exponujeme určitou spektrální čáru o známé vlnové délce λ na fotografickou desku v nějakém řádu m ; pak posuneme kasetou, odečítající úhel na škále, o úhel α přibližně rovný dvojnásobnému rozdílu úhlu φ_m řádu právě fotografovaného a úhlu φ_n řádu n -tého a exponujeme nyní příslušný řád n -tý.

Rozdíl $\varkappa = \varphi_n - \varphi_m$
vypočteme z rovnice

$$\varkappa = \frac{1}{2} (\alpha \pm \Delta),$$

kdež Δ je odlehlost spektrálních čar přepočtená na stupně. Z příslušných Braggových rovnic vypočteme³⁾

$$\sin \varphi_m = \frac{\sin \varkappa}{\sqrt{\left(\frac{n}{m}\right)^2 - 2 \frac{n}{m} \cos \varkappa + 1}} \quad \text{a} \quad 2d = \frac{m\lambda}{\sin \varphi_m}.$$

Takto vypočtená hodnota „mřížkové konstanty“ d neshoduje se s reálnou mřížkovou konstantou. Hodnota d byla totiž počítána z neopravených Braggových rovnic, v nichž není brán zřetel k lomu X -paprsků v krystalu.

Abychom vyšetřili vztah této fiktivní mřížkové konstanty k reálné mřížkové konstantě d_∞ , vyšetříme nejdříve, v jakém vztahu je naše hodnota s hodnotami fiktivních mřížkových konstant nalezených metodou Siegbahnovy.

²⁾ A. Pavelka: Bull. int. de l'Acad. d. Sc. Bohême. 1, 44, 1927.

³⁾ A. Pavelka: L. c. Protože přesnost Pavelkou docílená nedovolovala stanoviti odchylky ve vyšších řádech, počítána byla jím mřížková konstanta z neopravených Braggových rovnic.

V rovnicích

$$m\lambda = 2d \sin \varphi_m, \quad (1)$$

$$n\lambda = 2d \sin \varphi_n, \quad n > m, \quad (2)$$

$$\kappa = \varphi_n - \varphi_m \quad (3)$$

veličinami danými jsou m , n , λ , veličinou skutečně měřenou úhel κ . Úhly φ_m , φ_n a „mřížková konstanta“ d jsou pak určeny těmito třemi rovnicemi. Ježto pak rovnice (1), (2) neplatí přesně (vzhledem k lomu X -paprsků), úhly φ_n , φ_m a hodnoty d neshodují se s příslušnými reálnými hodnotami. d plynoucí z rovnic (1), (2), (3) není konstantou, nýbrž veličinou závislou na m , n . Podobně úhly φ_m respektive φ_n nejsou funkcí jen m , respektive n , nýbrž i n respektive m . Označme tedy veličiny plynoucí z rovnic (1), (2), (3), $d_{m,n}$, resp. φ_m^* , resp. φ_n^* .

Rovnice (1), (2), (3) pak píšeme

$$m\lambda = 2d_{m,n} \sin \varphi_m^*, \quad (1')$$

$$n\lambda = 2d_{m,n} \sin \varphi_n^*, \quad (2')$$

$$\kappa = \varphi_n^* - \varphi_m^*. \quad (3')$$

A odtud, jak již bylo zmíněno,

$$\sin \varphi_m^* = \frac{\sin \kappa}{\sqrt{\left(\frac{n}{m}\right)^2 - 2\frac{n}{m} \cos \kappa + 1}}, \quad (4)$$

$$d_{m,n} = \frac{m\lambda}{2 \sin \varphi_m^*}. \quad (5)$$

Naproti tomu pro hodnoty d_m a d_n , t. j. hodnoty hledané metodou Siegbahnovou platí rovnice

$$m\lambda = 2d_m \sin \varphi_m, \quad (6)$$

$$n\lambda = 2d_n \sin \varphi_n, \quad (7)$$

kdež φ_m a φ_n jsou přímo měřené, tedy reálné úhly sklonu. Rozdíl jejich musí být roven onomu úhlu κ v rovnici (3') měřenému uvedenou metodou. Platí tedy

$$\kappa = \varphi_n - \varphi_m. \quad (8)$$

Z rovnice (6) a (5)

$$d_{m,n}/d_m = \sin \varphi_m / \sin \varphi_m^*$$

a substitucí za $\sin \varphi_m^*$ ze (4) a za $\sin \varphi_m$ z (6), (7), (8) dostaneme

$$d_{m,n} = d_m \sqrt{\frac{\left(\frac{n}{m}\right)^2 - 2\frac{n}{m} \cos \kappa + 1}{\left(\frac{n}{m}\right)^2 \left(\frac{d_m}{d_n}\right)^2 - 2\frac{n}{m} \frac{d_m}{d_n} \cos \kappa + 1}}, \quad (9)$$

Hodnota d_m , t. j. hodnota fiktivní mřížkové konstanty nalezené metodou Siegbahnovou, souvisí s reálnou mřížkovou konstantou d_∞ vztahem⁴⁾:

$$d_m = d_\infty \left[1 - \frac{4d_\infty^2 \delta}{m^2 \lambda^2} \right], \quad (10)$$

kdež $\delta = 1 - \mu$, μ jest index lomu. Význam ostatních symbolů je týž jako v předchozím. Dosazením této hodnoty do vztahu (9) a aproximací dostáváme:

pro poměr

$$n/m < 3, \quad n > m$$

$$d_{m,n} = d_\infty \left(1 - \frac{4d_\infty^2 \delta}{m^2 \lambda^2} \right) \times \left[1 + \frac{1}{2} \frac{4d_\infty^2 \delta}{n^2 \lambda^2} \left(\frac{n^2}{m^2} - 1 \right) \left(1 + \frac{\frac{n^2}{m^2} - 1}{\frac{n^2}{m^2} - 2 \frac{n}{m} \cos \kappa + 1} \right) \right]. \quad (11)$$

Speciálně pro $n = m + 1$, t. j. pro sousední řády,⁵⁾ dostaneme:

$$d_{m,m+1} = d_\infty \left(1 - \frac{4d_\infty^2 \delta}{m^2 \lambda^2} \right) \times \left[1 + \frac{4d_\infty^2 \delta}{m^2 \lambda^2} \cdot \frac{2m + 1}{(m + 1) \left(2m + 2 - \frac{2m + 1}{2m \sin^2 \frac{1}{2} \kappa + 1} \right)} \right], \quad (12)$$

odkudž můžeme, známe-li hodnotu δ/λ^2 , stanoviti ze změřené fiktivní mřížkové konstanty reálnou mřížkovou konstantu.

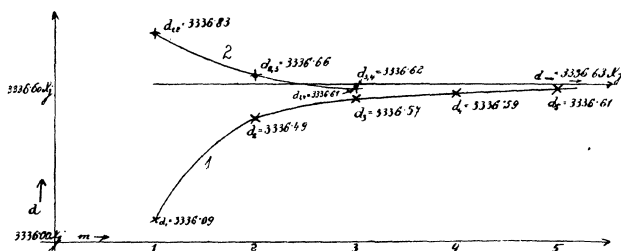
Průběh hodnot fiktivní mřížkové konstanty $d_{m,m+1}$ je znázorněn na grafu č. 1. Na osu úseček je nanášen řád m ; na osu pořadnic jsou nanášeny hodnoty mřížkových konstant v X -jedničkách, zmenšené o 3336,00 X -j. Do grafu jsou zaneseny též fiktivní hodnoty mřížkových konstant d_n vypočtené ze vztahu (10), kdež za d_∞ vzata hodnota nalezená metodou námi udanou. Jak patrně ze vztahu (10) a z grafu č. 1, limitují s rostoucím n fiktivní hodnoty d_n k d_∞ . Křivka č. 2 ukazuje průběh fiktivních hodnot $d_{m,m+1}$ vypočtených jednak z aproximativního vzorce (12) (označené křížkem), kdež za κ dosazeny hodnoty vypočtené z úhlů φ_n příslušných hodnotám d_n , jednak ze vzorce (4), (5) (označené kroužkem): Jak patrně, zmíněné hodnoty se shodují potvrzujícíce správnost vztahu (12). Mezi hodno-

⁴⁾ Viz na př. M. Siegbahn: Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 1930, p. 36.

A. H. Compton: X-Rays and Electrons, 1927.

⁵⁾ V. Kunzl - J. Köppel: C. R. 196, 940, 1933.

tami fiktivních konstant získaných jednak metodou naší a jednak metodami měřícími přímo úhel φ (na př. metoda Siegbahnova) je však podstatný rozdíl, a to nejen ve velikosti, ale i v jejich charakteru. Neboť hodnoty d_n jsou nezávislé na vlnové délce, pomocí níž byly měřeny, ježto poměr δ/λ^2 zůstává (v oboru normální disperse) konstantní. Naproti tomu hodnoty $d_{m,m+1}$ jsou závislé na použité vlnové délce.⁶⁾



Graf. č. 1.

Popsaná metoda byla použita k měření mřížkové konstanty rhomboedrické plochy (10 $\bar{1}1$) křemene a tím experimentálně verifikována. Mřížková konstanta tato je důležitá pro spektroskopii tím, že vyplňuje mezeru mezi mřížkovou konstantou vápence $d_{\infty} = 3,02904 \text{ \AA}$ a mřížkovou konstantou prismatické plochy křemene $d_{\infty} = 4,24602 \text{ \AA}$.⁷⁾ Mřížková konstanta této plochy byla současně měřena metodou Siegbahnovou a tak obě metody vzájemně porovnány.

Měření bylo provedeno na precisním vakuovém spektrografu Siegbahnově pro střední délky vln. Použitý krystal nebyl bezvadný. Proto za účelem dosažení pokud možno nejostřejších linií byl částečně zacloněn. Justace krystalu a měření konstanty spektrografu provedeno bylo pomocnými metodami, užívajícími pokud možno jenom prostředků, jakých měření mřížkové konstanty vůbec vyžaduje, t. j. spektrografu a komparátoru. Justace plochy krystalu do polohy rovnoběžné s osou prováděna byla porovnáváním vzájemné rovnoběžnosti linií naexponovaných na obou stranách spektrografu, analogicky jako u metody Siegbahnovy. Justace krystalu do polohy identické s osou spektrografu provedena byla jako obvykle pomocí mikroskopu. Konstanta spektrografu,

⁶⁾ Odtud plyne možnost, že lze pro každou mřížkovou konstantu udati takovou vlnovou délku, že pro tuto vlnovou délku fiktivní hodnota naší metodou určená dává přímo hodnotu reálné mřížkové konstanty (bez znalosti indexu lomu). Diskuse a důsledky budou podány s experimentální verifikací ve zvláštní práci.

⁷⁾ O. Bergqvist: Zs. f. Phys. 66, 494, 1930.

t. j. vzdálenost odrazové plochy od fotografické desky, byla stanovena novým způsobem, o němž bude na jiném místě referováno.⁸⁾ Průměrná hodnota námi naměřené konstanty spektrografu činila

$$r = 180,17 \text{ mm.}$$

Jak bylo již podotčeno, bylo metody použito ke měření mřížkové konstanty rhomboedrické plochy (10 $\bar{1}1$) křemene. Současně byla tato mřížková konstanta měřena metodou Siegbahnovou. K měření bylo použito v obou případech linie $\text{CuK}\alpha_1 = 1537,395 \text{ X-j.}^9)$ v 1. a 2. řádě. Exponiční doba v 1. řádě činila 10 minut, ve 2. 20 minut. Při expozici byla odečítána teplota každých 5 minut. Během expozice jednoho snímku zůstávala teplota celkem konstantní. Odlehlost linií odečítána byla na komparátoru. Nalezené hodnoty jsou udány v tabulkách č. 1—3, a to v tab. č. 1 resp. 2 jsou hodnoty φ v 1. resp. 2. řádu, nalezené metodou Siegbahnovou, v tab. č. 3, jsou hodnoty κ nalezené metodou námi udanou. A to v prvním sloupci tabulek je udána odlehlost linií v milimetrech naměřená na komparátoru, v druhém jsou hodnoty této vzdálenosti přepočtené na míru úhlovou. Ve sloupci třetím jsou hodnoty otočení kasety. Ve sloupci čtvrtém jsou hodnoty úhlu φ (resp. κ). Ve sloupci pátém jsou teplotní difference jednotlivých snímků vzhledem k 18° C. Ve sloupci šestém jsou udány hodnoty úhlů korigovaných na 18° C. Korekce byla provedena pro úhly φ_n měřené metodou Siegbahnovou podle vztahu

$$\Delta\varphi''_n = -\frac{180}{\pi} \cdot 3600 \cdot \alpha_{\perp(10\bar{1}1)} \cdot \text{tg } \varphi_n \cdot \Delta t.^{10)}$$

Korekce úhlu κ je dána analogickým vztahem plynoucím z diferenciálních rovnic (3) a dosazením ze vztahu předchozího

$$\Delta\kappa'' = -\frac{180}{\pi} \cdot 3600 \cdot \alpha_{\perp(10\bar{1}1)} \cdot \text{tg } \kappa (1 + \text{tg } \varphi_1 \cdot \text{tg } \varphi_2) \cdot \Delta t,$$

kde za φ_1 a φ_2 stačí dosadit hodnoty jen přibližné; $\alpha_{\perp(10\bar{1}1)} = 1035 \cdot 10^{-8}$ jest koeficient tepelné roztažnosti ve směru kolmém ku ploše (10 $\bar{1}1$). Byl získán z daných koeficientů $\alpha_{\perp a} = 781 \cdot 10^{-8}$ a $\alpha_{\perp c} = 1419 \cdot 10^{-8}$.¹¹⁾ Tepelné korekce připadající na 1° C činí pro φ_1 resp. φ_2 resp. κ :

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_1 &= -0,6'', \\ \Delta\varphi_2 &= -1,2'', \\ \Delta\kappa &= -0,7''. \end{aligned}$$

⁸⁾ V. Kunzl-J. Köppel: C. R. 196, 787, 1933.

⁹⁾ M. Siegbahn: L. c.

¹⁰⁾ M. Siegbahn: L. c.

¹¹⁾ Landolt-Bernstein: Tabellen.

V posledním sloupci jsou hodnoty průměrné s udáním střední chyby výsledku. V tab. č. 3 jest uveden ještě rozdíl α^* úhlů φ_2 a φ_1 měřených metodou Siegbahnovou.

Tab. 1.

Saříněk	Δ mm	Δ'	α	φ_t	$\Delta t^\circ\text{C}$	φ_{18}	φ_{18} střed
576	0,6191	11' 48"	53° 6' 0"	13° 19' 27"	+5	13° 19' 30"	13° 19' 23" ±1,4"
577	0,5275	10' 03"	53° 7' 21"	13° 19' 21"	0	13° 19' 21"	
581	0,4417	8' 26"	53° 8' 39"	13° 19' 16"	+1	13° 19' 17"	
582	0,4994	9' 32"	53° 7' 54"	13° 19' 21"	+1	13° 19' 22"	
583	0,5098	9' 43"	53° 7' 39"	13° 19' 20"	+1	13° 19' 21"	
585	0,5619	10' 43"	53° 7' 14"	13° 19' 29"	+3	13° 19' 31"	
586	0,5507	10' 30"	53° 7' 05"	13° 19' 24"	+2	13° 19' 25"	
589	0,6914	13' 11"	53° 30' 27"	13° 19' 19"	+4	13° 19' 21"	
590	0,6121	13' 16"	53° 30' 20"	13° 19' 16"	+4	13° 19' 18"	
591	0,6581	12' 33"	53° 30' 01"	13° 19' 22"	+3	13° 19' 24"	

Tab. 2.

Saříněk	Δ mm	Δ'	α	φ_t	$\Delta t^\circ\text{C}$	φ_{18}	φ_{18} střed
545	0,4927	9' 25"	109° 36' 20"	27° 26' 26"	+5	27° 26' 32"	27° 26' 22" ±2,5
553	0,2309	4' 25"	109° 49' 21"	27° 26' 14"	0	27° 26' 14"	
579	0,4279	8' 10"	109° 37' 13"	27° 26' 21"	0	27° 26' 21"	
594	0,4691	8' 57"	109° 36' 02"	27° 26' 15"	+3	27° 26' 19"	
595	0,3003	5' 44"	109° 49' 59"	27° 26' 04"	+3	27° 26' 08"	
597	1,2828	24' 29"	110° 10' 03"	27° 26' 23"	+5	27° 26' 29"	
598	0,4349	8' 18"	109° 36' 52"	27° 26' 18"	+4	27° 26' 23"	
600	1,3169	25' 12"	110° 10' 07"	27° 26' 14"	+5	27° 26' 20"	
601	0,5076	9' 41"	109° 36' 10"	27° 26' 28"	+4,5	27° 26' 33"	
603	1,2935	24' 41"	110° 09' 55"	27° 26' 18"	+3,5	27° 26' 22"	

Jak zřejmo z uvedených tabulek, jest rozmezí přesnosti hodnot měřených veličin jak u metody Siegbahnovy, tak u metody nové celkem stejné, obě metody jsou zatíženy týmiž nahodilými chybami měření. Jak patrně z tabulky č. 3, hodnota úhlu α přímo

Tab. 3.

Snímek	Δ mm	Δ'	α	κ	$\Delta^\circ \text{C}$	κ_{18}	κ_{18} střed
542	1,0784	20' 35"	28° 34' 27"	14° 6' 56"	-2	14° 6' 55"	
548	0,8392	16' 1"	28° 29' 28"	14° 6' 44"	+3	14° 6' 46"	
555	1,3272	25' 19"	28° 39' 23"	14° 7' 02"	+3	14° 7' 04"	
559	0,7626	14' 33"	28° 28' 37"	14° 7' 02"	+3	14° 7' 04"	
564	0,6576	12' 33"	28° 26' 21"	14° 6' 54"	+1	14° 6' 55"	14° 6' 57"
565	0,6425	12' 16"	28° 25' 46"	14° 6' 45"	+3	14° 6' 47"	$\pm 2''$
566	0,7351	14' 02"	28° 28' 01"	14° 6' 59"	+1	14° 7' 00"	$\kappa^* = \varphi_2 -$
567	0,7610	14' 31"	28° 28' 17"	14° 6' 53"	+3	14° 6' 55"	$-\varphi_1 =$
578	0,8571	16' 21"	28° 30' 19"	14° 6' 59"	-1	14° 6' 58"	14° 6' 59" \pm
580	0,8737	16' 40"	28° 30' 41"	14° 7' 01"	+2	14° 7' 02"	$\pm 4''$

měřená novou metodou v mezích pozorovacích chyb se shoduje s hodnotou κ^* , vypočtenou z hodnot úhlů φ_2, φ_1 měřených metodou Siegbahnovou. Pro porovnání výsledku obou metod nestačí však jen srovnání veličin κ , poněvadž κ^* je zatíženo větší střední chybou, jsouc vypočteno ze dvou odděleně měřených hodnot. Abychom mohli obě metody porovnat, vypočteme příslušné fiktivní mřížkové konstanty z rovnice (6), resp. (4), (5) a konečně mřížkové konstanty reálné, jichž hodnoty nám budou směrodatné pro porovnání obou metod, z rovnic (10), resp. (12). K výpočtu reálných mřížkových konstant potřebná veličina¹²⁾ $\delta/\lambda^2 = 3,60 \cdot 10^{-12}$ vypočtena z teoretického vzorce pro dispersi X-paprsků podle Lorenze

$$\delta/\lambda^2 = Ne^2/2\pi mc^2$$

(pro případ normální disperse), kde N je počet elektronů v 1 cm^3 , e náboj elektronu, c rychlost světla. Vypočtené mřížkové konstanty jsou udány v tabulce č. 4. Horní indexy u symbolů reálných mřížkových konstant d_∞ ukazují, ze které mřížkové konstanty fiktivní byla mřížková konstanta reálná vypočtena.

Jak patrně z této tabulky, hodnota reálné mřížkové konstanty $d_\infty^{(1,2)}$ nalezená námi udanou metodou a reálné mřížkové konstanty $d_\infty^{(12)*}$ vypočtená z rozdílu κ^* Siegbahnovou metodou měřených úhlů φ_1 a φ_2 , se velmi dobře shodují, což je ovšem důsledkem shody úhlů κ a κ^* . Avšak též hodnoty reálných mřížkových konstant $d_\infty^{(1)}$ a $d_\infty^{(2)}$ nalezených metodou Siegbahnovou se s hodno-

¹²⁾ V. Kunz-J. Köppel: C. R. 196, p. 787, 1933.
O. Berquist: L. c.

Tab. 4.

Mřížkové konstanty křemene plochy (10 $\bar{1}1$)			
metodou Siegbahnovou		metodou novou	
d_1	$3335,76 \pm 0,13$	$d_{1,2}$	$3336,83 \pm 1,2$
d_2	$3336,28 \pm 0,06$	$d_{1,2}^*$	$3336,72 \pm 1,2$
$d_{\infty}^{(1)}$	$3336,30$	$d_{\infty}^{(1,2)}$	$3336,63$
$d_{\infty}^{(2)}$	$3336,42$	$d_{\infty}^{(1,2)*}$	$3336,52$
		$d_1^{(1,2)}$	$3336,09$
		$d_1^{(1,2)*}$	$3336,49$

tou $d_{\infty}^{(1,2)}$ v mezích dosažené přesnosti též shodují. Tato shoda je však již na hranicích pozorovacích chyb a je důležité, že obě hodnoty $d_{\infty}^{(1)}$, $d_{\infty}^{(2)}$ jeví od hodnoty $d_{\infty}^{(1,2)}$ (resp. $d_{\infty}^{(1,2)*}$) odchylku téhož smyslu. Již tyto odchylky, jež v našem případě nepřesahují meze pozorovacích chyb, naznačují, že hodnoty metody Siegbahnovy jsou zatíženy systematickou chybou, jež je vyloučena, spočítáme-li mřížkovou konstantu z rozdílů měřených úhlů.

Tyto systematické odchylky, jak je známo, mohou býtí různého původu. Spektrografy pro analysu X-záření jsou založeny na principu Braggovy fokusační podmínky. To znamená, že podmínkou ostrého zobrazení šterbiny je, že šterbina a fotografická deska musí ležeti na kruhu, jehož středem prochází reflektující plocha krystalu. V případě, že plocha krystalu neprochází středem kružnice, t. j. osou spektrografu, nýbrž je s ní rovnoběžna ve vzdálenosti Δ , pak spektrální linie se posune vůči správné poloze o hodnotu

$$\delta_n = 2\Delta \cos \varphi_n^{13)}$$

Posun spektrální čáry může však býtí způsoben také vadami krystalu. Krystal bývá často jednostranně zakřiven. Představíme-li si toto zakřivení jako válcovou plochu o poloměru křivosti ρ , je způsobený posun reflektovaného paprsku a tedy spektrální čáry

$$\delta_n \doteq \frac{s^2}{\rho} \cos \varphi_n^{13)}$$

kde s je šířka reflektující části krystalu. Tento posun může býtí rádoově až i $\frac{1}{3}$ setiny mm.

Konečně posun maxima černání spektrální linie na fotografické desce, které je pro měření směrodatné, může býtí způsoben

¹³⁾ H. Seeman: Annalen der Phys. Bd. 51, p. 391, 1916.
Wagner: Annalen der Phys. Bd. 49, p. 625, 1916.

těž vnikáním záření do krystalu. Tento posun podle měření Siegbahnových¹⁴⁾ v případě vlnových délek větších nežli 1,5 Å a dokonalého krystalu je bez vlivu na přesnost měření.¹⁵⁾ Avšak v případě nedosti dokonalých krystalů a vlnových délek kratších přesahuje meze pozorovacích chyb a může se uplatnit analogickým způsobem jako nedostatečná justace krystalu.

Uvážíme-li způsob odčítání úhlu φ_n u metody Siegbahnovy a úhlu měřeného metodou zde popsanou, shledáme, že posun Δ projeví se v naměřené hodnotě úhlu φ_n jako systematická odchylka $\frac{1}{2}\delta_n$, kdežto ve změřené hodnotě úhlu $\kappa_{m,n}$ systematickou odchylkou $\frac{1}{2}(\delta_n - \delta_m)$.

Je tedy patrné, že uvedené posuny spektrální čáry způsobené zmíněnými vlivy projevují se v nalezených hodnotách reálných mřížkových konstant jako systematické chyby, a to u metody Siegbahnovy daleko více ($\frac{1}{2}\delta_n$) nežli u metody námi udané [$\frac{1}{2}(\delta_n - \delta_m)$]. Nalezené hodnoty tomu odpovídají: Hodnoty mřížkových konstant $d_{\infty}^{(1,2)}$, $d_{\infty}^{(1,2)*}$, jak bylo řečeno, se velmi dobře shodují, zatímco hodnoty $d_{\infty}^{(1)}$, $d_{\infty}^{(2)}$ vykazují od hodnoty $d_{\infty}^{(1,2)}$ (resp. $d_{\infty}^{(1,2)*}$) již malou odchylku. Vypočteme-li z těchto hodnot fiktivní mřížkové konstanty d_1 , d_2 (v tabulce 4 označené $d_1^{(1,2)}$, $d_2^{(1,2)}$) a z nich úhly φ_1 a φ_2 , liší se tyto od hodnot úhlů Siegbahnovou metodou měřených o 5" v 1. řádě, resp. 7" v 2. řádě. (Že tato druhá hodnota je větší, je způsobeno větší závislostí hodnoty φ_2 na změnách mřížkové konstanty, neboť $\Delta\varphi_n = -\frac{\text{tg } \varphi_n}{d_n} \cdot \Delta d_n$.)

Předpokládáme-li, že posun byl způsoben nedostatečnou justací, pak $\Delta^{(1)} = 0,007$ mm vypočtené z rozdílu φ v 1. řádě a $\Delta^{(2)} = 0,005$ mm v 2. řádě, což odpovídá mezím dosažené přesnosti.

Nalezená chyba v justaci krystalu a její vliv na změřené hodnoty zapadá v našem případě do meze přesnosti dosažitelné spektrografem, který máme k dispozici. Abychom proto bezpečně zjistili, v mezích nám daných prostředků, vliv zmíněných posunů spektrální čáry na přesnost měření obou metod, postupovali jsme obráceným způsobem a experimentálně vyšetřili vliv chybné justace. Rozjustovali jsme úmyslně krystal o hodnotu $\Delta = 0,1$ mm, tedy o hodnotu daleko větší, nežli bývá chyba při precizním měření, aby tím více vliv justace na obě metody vynikl. Měření prováděno stejně jako dříve a je shrnuto v tab. č. 5. Ve sloupci prvním jsou uvedeny průměrné na 18° C korigované hodnoty úhlů φ_n metody Siegbahnovy a hodnoty κ metody nové, a to svrchu hodnoty při

¹⁴⁾ M. Siegbahn: Spektroskopie der Röntgenstrahlen, p. 119, 1931.

¹⁵⁾ Viz též Ledoux-Lebard-Dauvillier: La Physique des Rayons X.

Tab. 5.

Úhly	Průměrné hodnoty úhlů φ a κ	Změřená diference úhlů	Vypočítaná diference úhlů pro $\Delta = 0,1\text{mm}$
φ_1	13° 19' 23"	} 120"	111"
φ_1	13° 21' 23"		
φ_2	27° 26' 22"	} 110"	101"
φ_2	27° 28' 12"		
κ	14° 6' 57"	} 7"	10"
κ	14° 6' 50"		
κ^*	14° 6' 59"	} 10"	
κ^*	14° 6' 49"		

správné justaci, dole při úmyslně vadné justaci. Ve sloupci třetím jsou uvedeny hodnoty $\frac{1}{2}\delta_n$, resp. $\frac{1}{2}(\delta_2 - \delta_1)$ změřené a ve sloupci čtvrtém stejné hodnoty vypočítané ze vztahu $\delta_n = 2\Delta \cos \varphi_n$ pro $\Delta = 0,1\text{mm}$. Jak vidno, liší se hodnoty úhlů φ metody Siegbahnovy v 1. řadě o 120", v 2. řadě o 110", hodnoty vypočítané jsou 111", resp. 101", což je souhlas v mezích pozorovacích chyb. Hodnoty úhlů κ metody nové liší se při uvedeném rozjustování $\Delta = 0,1\text{mm}$ pouze o 7", resp. vypočítané o 10". Jak tedy z uvedeného případu vysvítá, projevuje se vadná justace u metody naší daleko (desetkrát) méně nežli u metody Siegbahnovy.

Jak svrchu uvedeno, chyba v justaci $\Delta = 0,005\text{mm}$ zapadá v našem případě do meze spektrografem dosažené přesnosti. Konstrukce precizních spektrografů Siegbahnových však dosáhla dokonalosti dovolující odečítati úhly s přesností, v níž by se projevila jako systematická odchylka již chyba v justaci $\Delta = 0,001\text{mm}$ a taková přesnost v justaci krystalu je možna jen u velmi dokonalých krystalů, nehledě k neodstranitelným posunům způsobeným vadami krystalu a vníkaním záření do krystalu v případě paprsků tvrdších než 1,5 Å.

Tímto způsobem lze vysvětliti také některé systematické chyby vyskytující se i při měřeních nejpřesnějších. Tak na př. měřena byla mřížková konstanta prismatické plochy křemene jednak Siegbahn-Dolejškem¹⁶⁾ a jednak O. Bergquistem.¹⁷⁾ Ačkoliv jejich hodnoty dosahují přesnosti 1" či ještě větší, přesto se liší o systematickou chybu 20", projevující se řádově stejně i u různých vlnových délek užitých při měření. Podobně je tomu i u jiných autorů.

¹⁶⁾ Siegbahn-Dolejšek: Zs. f. Phys. 10, 1922.

¹⁷⁾ O. Bergquist: L. c.

Protože je možno spočítati mřížkovou konstantu též naším způsobem pomocí úhlu κ vypočteného z rozdílu úhlů φ_n změřených na př. metodou Siegbahnovou (v tom případě ovšem s menší přesností), můžeme použít, jak jsme se přesvědčili, i na měření jiných autorů, tohoto postupu k eliminaci vlivů chybné justace, vnikání záření do krystalu,¹⁸⁾ vlivu vad krystalu a jako kontroly měření.

Spektroskopický ústav Karlovy university.

*

Une méthode nouvelle pour mesurer les constantes cristallines.

(L'extrait de l'article précédent.)

En combinant le principe de mesurer les constantes de réseaux cristallins indiqué déjà par M. A. Pavelka avec la manière de compter les angles dans la méthode de M. Siegbahn, une méthode nouvelle est trouvée. La voici:

On photographie la même raie spectrale d'une longueur d'onde donnée sur la même plaque photographique du porte film dans l'ordre m et dans l'ordre n ; en même temps on tourne l'alidade de l'angle α approximativement égal à $2\varphi_n - 2\varphi_m$, compté sur le cercle divisé. Donc:

$$\begin{aligned}\alpha &= 2\varphi_n - 2\varphi_m \pm \Delta, \\ \kappa &= \varphi_n - \varphi_m = \frac{1}{2}(\alpha \pm \Delta),\end{aligned}$$

où Δ représente la distance des lignes spectrales sur la plaque photographique, exprimée en degrés. Les mesures de l'angle κ se font d'une manière de la méthode de Siegbahn. A l'aide de cet angle κ , $\sin \varphi_m$ nécessaire pour l'équation de Bragg est compté:

$$\sin \varphi_m = \frac{\sin \kappa}{\sqrt{\left(\frac{n}{m}\right)^2 - 2\left(\frac{n}{m}\right) \cos \kappa + 1}}.$$

Mais l'équation de Bragg ne donne pour les constantes de réseaux que les valeurs fictives (à cause de réfraction des rayons X). Cette constante fictive est reliée avec la constante réelle désignée d_∞ dans la méthode de Siegbahn d'après la formule

$$d_n = d_\infty \left(1 - \frac{4d_\infty^2 \delta}{n^2 \lambda^2}\right), \quad \text{où } \delta = 1 - \mu$$

μ étant indice de réfraction. Analogiquement, pour notre méthode nous avons trouvé la relation pour $n/m > 3$, $n > m$

¹⁸⁾ V. Kunzl - J. Köppel: Věstník III. radiolog. kongresu v Praze, duben 1933.

$$d_{m,n} = d_{\infty} \left(1 - \frac{4d_{\infty}^2 \delta}{m^2 \lambda^2} \right) \times \left[1 + \frac{1}{2} \frac{4d_{\infty}^2 \delta}{n^2 \lambda^2} \left(\frac{n^2}{m^2} - 1 \right) \left(1 + \frac{\frac{n^2}{m^2} - 1}{\frac{n^2}{m^2} - 2 \frac{n}{m} \cos \kappa + 1} \right) \right].$$

La qualité de cette méthode était prouvée en mesurant la constante de réseau de la face rhomboédrique de quartz (1011). Les mesures ont été faites au moyen de la raie $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1537,395 \text{ \AA}$) dans les premier et deuxième ordres. Le réglage et la mesure de la constante du spectrographe étaient faits à l'aide des moyens, dont la mesure propre de la constante de réseau se servait. Surtout la constante du spectrographe a été mesurée par une manière nouvelle. Pour contrôle, les mesures de la constante de réseau ont été faites en même temps par la méthode de Siegbahn. Les valeurs trouvées (corrigées pour 18°C) se lisent sur les tableaux ajoutés. Elles sont en bon accord dans les limites de la précision, quoique les valeurs de la méthode de Siegbahn semblent être influencées par les fautes systématiques dues au réglage imparfait. Donc le dérangement de la face cristalline parallèle à l'axe du spectrographe influence le dérangement de la raie spectrale sur la plaque photographique. Alors les valeurs vraies φ_n diffèrent par la faute

$$\frac{1}{2} \delta_n, \text{ où } \delta_n = 2\Delta \cos \varphi_n,$$

Δ étant la valeur du dérangement de la face cristalline. Les valeurs de κ ne diffèrent que de

$$\frac{1}{2} (\delta_n - \delta_m).$$

Le spectrographe n'étant assez précis pour découvrir les avantages de la méthode nouvelle, nous nous sommes servis du procès inverse. Donc, pour prouver expérimentalement l'influence inégale du réglage imparfait dans les deux méthodes, nous avons dérangé le cristal pour ce but d'une valeur très grande $\Delta = 0,1 \text{ mm}$. Et vraiment, on peut voir que la méthode nouvelle est dix fois moins influencée, en bon accord avec le calcul. D'une manière analogique, la pénétration du X-rayonnement dans le cristal et la courbure du cristal n'influencent que peu la méthode nouvelle. La méthode imaginée est alors aussi précise que celle de Siegbahn. Au plus, en excluant les fautes systématiques, elle peut servir de contrôle par rapport à celle de Siegbahn. Il suffit de compter la valeur $\kappa = \varphi_n - \varphi_m$, φ_n, φ_m étant mesurés par la méthode de Siegbahn et calculer par la manière indiquée la constante de réseau privée des fautes systématiques.