

О ПЕРЕХОДЕ В СТРУКТУРНЫХ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ОТ ЕДИНИЦ КХ К ЕДИНИЦАМ Å

I

В основе структурных исследований лежит, как известно, уравнение Вульфа-Брэгга

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \vartheta. \quad (1)$$

При расчётах по этому уравнению пользуются величинами длин волн рентгеновых лучей, а следовательно, получают величины межплоскостных расстояний, выраженные в особых рентгенографических или спектроскопических единицах — «единицах X».

Единица X была в своё время выбрана равной $1/3,02904 \times 10^8$ от величины межплоскостного расстояния между плоскостями спайности кальцита d_{100} , которое принималось равным $3,02904 \text{ Å}$ при 18°C , как среднее из трёх измерений, опубликованных Зигбаном в 1919 г.¹ ($3,02903$, $3,02907$ и $3,02902$), т. е. 30 лет назад.

Таким образом, 1 X принимался равным 10^{-11} см , а 1000 X или 1 «един килоикс» (1 kX) принимался равным 10^{-8} см , т. е. 1 Å .

Поэтому по всей структурной и рентгенографической литературе до 1945 и даже до сентября 1947 г. 1 kX назывался 1 \AA .

В течение последних лет атомные постоянные подверглись основательному пересмотру, в том числе и число Авогадро ($6,023 \cdot 10^{23}$ вместо $6,06 \times 10^{23}$) — см. например сводку Дюмонда и Когена² (январь, 1948), опирающуюся на работы Берджа.

Уже к 1945 г. стало окончательно очевидно, что 1 kX не точно равен 1 \AA и при современном уровне наших знаний для перевода 1 kX в 1 \AA следует пользоваться переходным коэффициентом, который мы обозначим γ . В 1945 г. γ следовало считать равным $1,00203_4$.

Это расхождение в величине 1 kX и 1 \AA приводит нас к необходимости вводить поправки в значения длин волн характеристических рентгеновых излучений. Например, λ для $\text{Cu } K_{\alpha_1}$ следует принять равной не $1,537395 \text{ \AA}$, как это делалось до сих пор и составляло основу соответствующих расчетов межплоскостных расстояний по формуле Вульфа-Брегга, а $1,537395 \text{ kX}$ или $1,537395 \cdot \gamma \text{ \AA}$. Впрочем, в течение нескольких лет вопрос об окончательной величине переходного коэффициента, официально принятой рентгенографами, оставался открытым.

В сентябре 1947 г. американское общество рентгенографов и электрографов опубликовало заметку Е. Армстронга Вуда³ и сообщение Брэгга⁴ о том, что в результате консультаций английских рентгенографов с американским обществом рентгенографов, а также с Зигбаном, названный нами выше коэффициент γ принимается впредь равным $1,00202 \pm 0,003\%$. В том же сообщении Брэгга приводится таблица измененных длин волн с примечанием, что впредь во всех рентгенографических работах следует точно указывать принятые для расчета длины волн. Эту таблицу приводим ниже. (Длины волн указаны в \AA .)

	K_{α_1}	K_{α_2}	$K_{\alpha}^*)$	K_{β_1}	Граница поглощения
Cr	2,28962	2,29352	2,2909	2,08479	2,0701
Mn	2,10174	2,10570	2,1031	1,91016	1,8954
Fe	1,93597	1,93991	1,9373	1,75654	1,7429
Co	1,78890	1,79279	1,7902	1,62073	1,6072
Ni	1,65783	1,66168	1,6591	1,50008	1,4869
Cu	1,54050	1,54434	1,5418	1,39217	1,3802
Zn	1,43510	1,43894	1,4364	1,29520	1,2831
Mo	0,70926	0,71354	0,7107	0,63225	0,6197
Rh	0,61326	0,61762	0,6147	0,54559	0,5341
Pd	0,58545	0,58982	0,5869	0,52052	0,5090
Ag	0,55941	0,56381	0,5609	0,49701	0,4855

Как указывает Брэгг, K_{α} представляет среднее значение из K_{α_1} и K_{α_2} *).

*) При вычислении K_{α} принималось, что вес K_{α_1} вдвое больше, чем K_{α_2} , например для $\text{Cu } K_{\alpha} = \frac{2 \cdot 1,54050 + 1,54434}{3} = 1,5418$.

Из изложенного выше следует, что поскольку с 1912 по 1945 гг. и даже по 1947 г. в литературе ошибочно единицы kX приравнивались единицам Å , — опубликованные в статьях и в Strukturberichte значения межплоскостных и межатомных расстояний следует считать выраженными не в Å , а в kX и для точного перевода в Å пользоваться переходным коэффициентом γ , вносящим поправку около 0,2%.

II

Как известно, для расчёта рентгенографической плотности вещества пользуются уравнением

$$\sigma_x = \frac{\Sigma A}{Nv} \text{ г/см}^3, \quad (2)$$

где ΣA — совокупность атомных весов всех атомов, входящих в элементарную ячейку, N — число Авогадро и v — объём элементарной ячейки, выраженный в куб. см. В случае однородных атомов

$$\sigma_x = \frac{nA}{Nv} \text{ г/см}^3, \quad (3)$$

где n — количество атомов в элементарной ячейке. Подставляя современное значение числа Авогадро, получаем простую зависимость

$$\sigma_x = \frac{\Sigma A}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot v \cdot 10^{-24}}. \quad (4)$$

Откуда

$$\sigma_x = 1,66020 \Sigma A/v \text{ г/см}, \quad (5)$$

где v — объём элементарной ячейки, выраженный в Å^3 . Эта окончательная формула, без вывода, приводится в статье Брэгга.

Очевидно, что для перевода объёма элементарной ячейки, выраженного в $(kX)^3$ в Å^3 , надо умножить объём в килоиксах на переходный множитель, который мы обозначим ω .

$$\omega = (1,00232)^3 = 1,00607. \quad (6)$$

Так как большинство имеющихся в литературе структурных данных, в соответствии с изложенным выше, выражены в килоиксах, то нам кажется полезным вместо формулы (5) пользоваться формулой

$$\sigma_x = 1,65018 \Sigma A/v \text{ г/см}^3, \quad (7)$$

где v — объём элементарной ячейки, выраженный в kX^3 .

Это уравнение получается из (5) делением числителя и знаменателя дроби на переходный коэффициент ω .

Б. Ф. Ормонт

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Siegbahn, Phil. Mag. 37, 611 (1919); ann. d. phys. 59, 56 (1919).
2. Diamond a. Cohen, Reviews of. Mod. Phys. 20, 82 (1948).
3. E. Armstrong Wood, Phys. Rev. 72, 436 (1947).
4. W. L. Bragg, Phys. Rev. 72, 437 (1947).