

## RAPPORTS

### RAYONS X ET CRISTAUX

Par F. CANAG.

#### I

#### *Diffraction des ondes à travers les cristaux*<sup>1</sup>.

Plaçons un cristal sur le trajet d'un faisceau étroit de rayons « X » et disposons plus loin une plaque photographique. Nous aurons une série de taches, obtenues la première fois par Laue, qui montrent que le faisceau incident s'est dispersé dans plusieurs directions après avoir traversé le cristal.

Dans certaines conditions, un écran au platino-cyanure de baryum permettra de voir directement les taches.

L'arrangement de ces taches qui est régulier, montre que l'effet dépend uniquement de la structure du cristal. Plus exactement c'est le *type de la maille fondamentale* du cristal, et non ses formes accidentelles, qui intervient.

Ainsi  $\text{SO}_3\text{Na}^2$  admet un plan de symétrie, et celui-ci se retrouve dans l'arrangement des taches; de même le béryl a la symétrie tétraédrique qui se retrouve aussi dans les taches.

Il est alors naturel de penser que les figures de Laue doivent leur origine à l'interférence d'ondes diffractées par un nombre de centres qui sont en relation étroite avec les atomes ou les molécules du cristal et qui sont arrangés suivant des plans déterminés.

Le cristal est en effet une espèce de grille diffractante. Il est clair que le problème est beaucoup plus compliqué que celui de la diffraction d'ondes par un réseau ordinaire employé en spectroscopie. Ce dernier doit son pouvoir d'analyser un faisceau complexe de lumière en ses composantes, au système des lignes parallèles qui sont tracées sur sa surface à intervalles égaux : plusieurs milliers par mm.

Si le train d'ondes tombe sur un tel système, chaque ligne agit comme un centre, d'où part un train d'ondes diffractées, et c'est la combinaison de l'action des trains d'ondes similaires fournis par toutes les lignes, qui donne naissance aux effets de diffraction. Ce genre de grille peut être appelé « Grille à une dimension », ou une rangée. Un cristal ayant une structure régulière forme aussi une grille, mais beaucoup plus compliquée. Une molécule ou un groupe de molécules forme l'unité du type cristallin

et cette unité est répétée dans tout le volume du cristal.

Nous devons donc chercher la solution du problème de la diffraction par une grille à trois dimensions. Les ondes lumineuses de longueur d'ondes courtes tombent sur la grille, et de chaque élément est diffracté un train d'ondes identiques. Nous avons la solution du problème de l'interférence de ces trains diffractés.

Dans un papier original<sup>1</sup> Laue traite le problème d'un manière directe. Il obtient une expression mathématique qui donne l'intensité en tout point due à la diffraction des ondes incidentes de longueur connue, sur une série de particules arrangées sur l'espace à réseau. L'expérience a donné des résultats en accord avec la théorie.

Il est commode de se faire une représentation simple du mécanisme du phénomène.

Nous allons supposer que nous avons une série de particules qui toutes sont dans un plan, ces particules représentant des atomes ou des groupes d'atomes. Si une *pulsation unique* passe sur ces atomes, chacun émet une pulsation diffractée qui part sphériquement

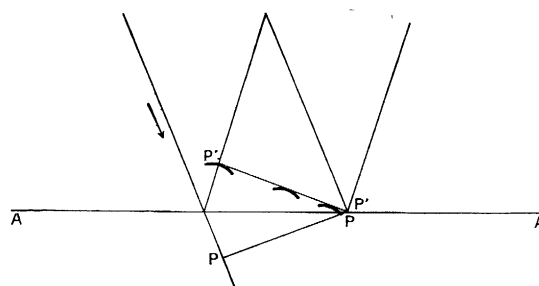


Fig. 1.

tout autour de lui. La figure 1 montre le résultat du passage de la pulsation PP sur les atomes dans le plan AA. Les cercles représentent les pulsations envoyées par les atomes. Il est évident que toutes les petites ondes *diffractées* touchent une onde frontale P'P' *réfléchi*; en fait nous avons répété seulement la construction de *Huyghens* pour le front de l'onde réfléchi par une surface plane. Peu importe comment les particules sont arrangées dans le plan AA, tant qu'elles sont exactement dans ce plan.

Ainsi nous voyons que si une pulsation passe sur une série de particules qui sont *dans un plan*, les

1. Von Bragg, *Crystals and X Rays*

1. Sitzung-berichte die königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften Jun 1912.

pulsations diffractées se composent suivant une onde qui obéit aux lois de la réflexion plane.

Considérons maintenant une coupe du cristal dans ce plan. Les particules y sont alors rangées d'une certaine façon (fig. 2), et c'est cet arrangement naturel des particules dans un plan donne naissance aux

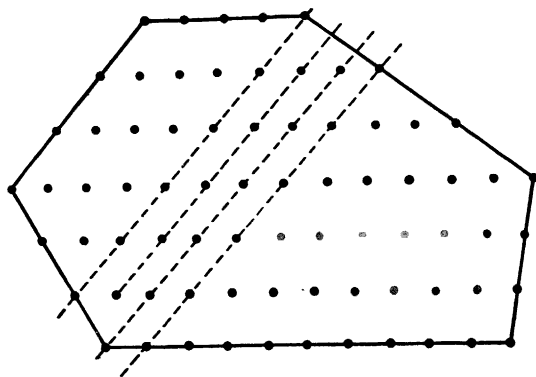


Fig. 2.

faces planes du cristal; ainsi la forme du cristal dans la figure 2 est un polygone formé par des lignes droites.

Les rangées mises en évidence sur la figure 2 appartiennent également à d'autres plans réticulaires qui sont comme le précédent des plans de réflexion.

Les plans les plus complexes sont évidemment les moins denses. Les plans les plus simples sont généralement parallèles aux faces du cristal.

Par suite, si une pulsation tombe sur un cristal, son énergie émise est concentrée dans des faisceaux définis, et ces faisceaux peuvent être regardés comme de faibles réflexions de la pulsation sur les faces possibles qui sont à l'intérieur du cristal.

La réflexion ne doit pas dépendre de l'existence de quelques surfaces polies à l'extérieur du cristal, elle dépend de l'arrangement des plans à l'intérieur.

Si nous disons que des rayons X sont réfléchis par le cristal, il doit être bien entendu que cette expression est seulement utilisée pour simplifier.

La réflexion des rayons X a lieu sur toutes les couches, la seule différence étant que si les couches sont trop profondes à l'intérieur du cristal, l'absorption par les couches supérieures réduit l'effet produit sur les couches inférieures.

Par rapport à la longueur d'onde de la lumière ordinaire les grains sont si serrés que le milieu est pratiquement continu.

Les rayons X, au contraire, sont courts pour que le cristal soit assimilable à un milieu continu de particules séparées par des vides et régulièrement arrangées, chacune d'elles diffractant une petite proportion de l'énergie.

Considérons maintenant la réflexion produite par

un train régulier d'ondes. Chaque plan réfléchit des trains d'ondes comme un seul train d'ondes, mais si les trains réfléchis sont de la même phase, c'est-à-dire sont arrangés de façon à se présenter de la même façon, l'énergie réfléchie est alors beaucoup plus grande.

Soit la structure du cristal représentée dans la

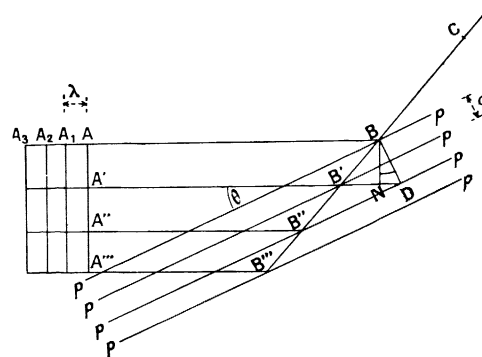


Fig. 3.

figure 3 par la série de plans PPP,  $d$  étant leur commune distance ou « espace »  $A, A_1, A_2, A_3$  étant un train d'onde de longueur  $\lambda$  s'avancant.

Considérons les ondes qui après réflexion se rejoignent en se déplaçant suivant BC et comparons la distance de chaque point AA'' au point C. Les différentes routes sont ABC, A'B'C, A''B''C, etc...

Soit BN perpendiculaire à A'B' : prolongeons A'B' jusqu'en D, D est l'image de B à travers le plan B'. Comme B'B = B'D et A'N = AB la différence entre A'B'C et ABC est égale à ND., c'est-à-dire à  $2 d \sin \theta$ .

De même A''B''C diffère de A'B'C de  $2 d \sin \theta$ , etc.

Si DN est égal à une longueur d'onde ou à un multiple entier d'une longueur d'onde, tous les trains d'ondes réfléchis par ppp sont dans la même phase, et leur amplitude s'ajoute. Si DN diffère, mais peu, d'une longueur d'onde (par exemple d'un millième) les réflexions successives donnent toutes une phase différente et l'amplitude résultante est pratiquement nulle.

Nous voyons par suite que si un train d'onde monochromatique frappe la face d'un cristal, c'est seulement si l'angle d'incidence a une certaine valeur que la réflexion a lieu. Ces valeurs sont données par :

$$\begin{aligned} \lambda &= 2 d \sin \theta_1 \\ 2 \lambda &= 2 d \sin \theta_2 \\ 3 \lambda &= 2 d \sin \theta_3 \end{aligned}$$

La réflexion suivant l'angle  $\theta_1$  est dite de premier ordre :

La réflexion suivant l'angle  $\theta_2$  est dite de deuxième ordre, etc... Les spectres donnent des lignes, les premières sont appelées premier, deuxième, troisième.

Si le cristal est lentement tourné de façon que

l'angle d'incidence croisse d'une façon continue, en général il n'y a pas de faisceau réfléchi; mais si l'angle prend les valeurs  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ , il y a réflexion des rayons. Passant ensuite à une autre face du cristal qui a une distance différente les rayons monochromatiques seront réfléchis quand :

$$\begin{aligned} \lambda &= 2 d' \sin \theta'_1 \\ 2 \lambda &= 2 d' \sin \theta'_2 \text{ etc...} \end{aligned}$$

Si nous mesurons les angles  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ , et si nous savons à quel ordre de réflexion ils sont relatifs, nous obtenons une relation entre la longueur d'onde et  $d$  la constante de la grille. En employant la même face d'un cristal on peut comparer les longueurs d'ondes monochromatiques; en employant la même longueur d'onde on peut comparer  $d$  pour différents cristaux, ou pour différentes faces d'un même cristal. Ainsi nous pouvons d'un seul coup déterminer la structure d'un cristal et analyser un faisceau de rayons X.

L'instrument qui servira sera un « Spectromètre » à rayon X. Afin de donner quelques idées des ordres de grandeur des quantités considérées, voici quelques résultats obtenus avec le spectromètre à rayons X, en prenant par exemple les rayons du Palladium (c'est-à-dire émis par une anticathode de Palladium) à travers le sel marin. Nous verrons que la distance des plans parallèles aux faces du cube est  $2.81 \times 10^{-8}$ . Si les rayons du Palladium sont réfléchis suivant une série d'angles ( $5^{\circ}, 9 - 11^{\circ}, 85 - 18^{\circ}, 15$ ) suivant lesquels la réflexion est exceptionnellement forte, il est clair que pour une radiation monochromatique, ce sont là les premier, deuxième, troisième spectre de diffraction; or, nous constatons que  $\sin 5,9^{\circ} : \sin 11,85^{\circ} : \sin 18,15^{\circ} :: 1 : 2 : 3$  avec une grande approximation.

La longueur d'onde étant donnée par l'équation :

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

nous avons par suite en considérant le premier spectre :

$$\lambda = 2 \times 2,81 \times 10^{-8} \sin 5^{\circ}9 = 0,576.10^{-8} \text{ cm.}$$

Il est important de noter la grandeur relative de la constante de la grille  $d$  et de la longueur d'onde. La première quantité peut être assez petite comparée à la dernière pour qu'aucune valeur de  $\theta$  ne satisfasse à  $\lambda = 2 d \sin \theta$  puisque  $\sin \theta$  est toujours plus petit que l'unité. Dans ce cas, il y a un vide. La valeur de  $d$  est quelquefois plus grande que la longueur d'onde. Les plans que nous avons choisis sont de matière simple et les espaces entre eux sont larges. En considérant la réflexion sur des plans plus complexes, les distances deviennent de plus en plus petites, et finalement  $d$  est trop petit pour qu'il soit possible de trouver un angle satisfaisant aux conditions.

Les conditions de réflexion sont donc limitées. La réflexion est possible seulement : 1° si la distance des

plans est suffisamment grande, et 2° si les plans sont convenablement inclinés sur le faisceau incident.

En résumé, si une pulsation tombe sur un cristal, elle est plus ou moins réfléchie par les plans du cristal suivant lesquels on peut grouper les particules. L'énergie émise peut être concentrée dans certaines directions. Si le rayonnement est formé d'une série de longueurs d'onde, chacune d'elles peut être diffractée suivant une direction de réflexion.

Pour une série nombreuse de pulsations, le rayonnement est comparable à une *lumière blanche*. Si le cristal est orienté, la radiation blanche est réfléchie en une série de pinceaux étroits et c'est ce qui donne les spots dans les photos originales de Laue. Chaque plan réfléchit quelque chose, mais en général plus les plans deviennent complexes, moins ils réfléchissent et la réflexion peut devenir trop faible pour être perçue.

Mais si la lumière qui tombe sur le cristal est monochromatique, l'effet est beaucoup plus restreint. Pour chaque série de plans il y a seulement les angles satisfaisant à la formule :

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

qui produisent la réflexion. C'est cette condition qui distingue la grille de cristal du réseau ordinaire. Ce dernier quel que soit l'angle d'incidence, donne une série de spectres. Le cristal doit être exactement maintenu sous l'angle convenable et ne peut donner qu'un spectre d'un seul ordre en même temps. La réflexion d'une vibration monochromatique par ce moyen donne plus d'information sur la structure du cristal qu'une radiation blanche. En observant l'angle de réflexion, nous avons une relation entre  $\lambda$  et  $d$ , et en répétant ceci pour les différentes faces du cristal, nous avons un renseignement sérieux sur sa structure. Le spectromètre à rayons X a déjà déterminé les  $\lambda$  des divers types de rayons X et l'arrangement des atomes dans chaque cristal.

## II

### *Spectromètre à rayons de Bragg.*

**Principe.** — L'appareil comprend : 1° l'ampoule à rayons X; — 2° un plateau mobile sur lequel on place le cristal; — 3° une chambre d'ionisation reliée à un électroscope Wilson.

Les rayons diffractés par le cristal sont reçus dans la chambre d'ionisation et leur densité est mesurée par la déviation de l'électroscope Wilson.

**Détails pratiques.** — L'ampoule est dans une boîte en bois recouverte de plomb (5 mm. d'épaisseur près de l'appareil). Une fente percée dans la boîte permet d'avoir un pinceau fin de rayons. Une deuxième fente que l'on peut plus ou moins approcher du cristal permet de diminuer l'ouverture de ce

pinceau. Les déplacements du plateau et de la chambre se lisent sur un cercle gradué vernier, et vis tangentielle pour les tous petits déplacements).

La chambre, en acier (15 cm. de long et 5 cm. de diamètre) est fermée par une plaque de plomb portant une fenêtre d'aluminium (1 cm. de diamètre). Le gaz à ioniser employé est : 1° de l'air pour les rayons peu pénétrants; — 2° SO<sub>2</sub> dix fois plus absorbant que l'air, employé pour les rayons plus pénétrant; — 5° le bromure de méthyl encore plus absorbant.

Une bonne réflexion doit faire abaisser les feuilles d'or de l'électroscope de 15 divisions environ en une seconde.

**Modes d'emploi :** 1° *Cristal immobile. Chambre d'ionisation mobile et Spectre.* — Les bords extrêmes du faisceau tombent sur le cristal sous des angles différents. Il leur correspond deux faisceaux réfléchis A et B relatifs à deux longueurs d'onde différentes données par

$$\lambda = 2d \sin \theta.$$

La radiation est donc analysée suivant un spectre A B. On peut le reconnaître avec la chambre d'ionisation, ou encore avec une plaque photographique. Cette dernière méthode a été employée par Moseley<sup>1</sup> qui faisait d'ailleurs tourner le cristal d'une manière uniforme au moyen d'un mouvement d'horlogerie. M. de Broglie a employé une variante de cette méthode<sup>2</sup>.

2° *La chambre tourne avec une vitesse uniforme double de celle du cristal.* — Le rayon réfléchi est ainsi toujours reçu par la chambre d'ionisation. La méthode a été utilisée pour déterminer les spectres des diverses anticathodes et la constante du cristal.

5° *Le cristal tourne, la chambre est immobile, mais a une fenêtre large.* Le pinceau incident est rendu très fin au moyen de deux fentes parallèles éloignées. Quand le cristal tourne, des longueurs d'onde voisines sont réfléchies dans la chambre d'ionisation, on met ainsi en évidence les « doublets ».

*Précision des mesures.* Pour deux positions très

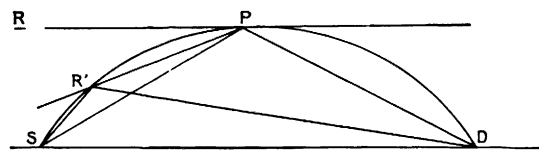


Fig. 4.

voisines du cristal on peut trouver deux points sur sa face, pour lesquels un rayon issu de la source S tombe sous le même angle. En effet, soit S la source, D la

fente de la chambre d'ionisation et PR le cristal dans sa position initiale SP = PD.

Traçons l'arc de cercle SPD et soit PR' une nouvelle position du cristal. Il est facile de voir sur la figure que le rayon SR' se réfléchit suivant RD. Il fait avec la nouvelle position PR' du cristal le même angle que SP avec PR. Il est donc relatif à la même longueur d'onde. Ainsi la position de la chambre est mieux définie que celle du cristal. Celle-ci l'est d'autant mieux que le pinceau est plus fin.

*Irrégularités des surfaces réfléchissantes.* — Si la face du cristal n'est pas plane, le faisceau réfléchi s'élargit. Il y a avantage à ce que le faisceau incident soit alors le plus aigu possible; on peut arriver ainsi facilement à tripler l'intensité du rayonnement réfléchi.

Pour juger de la planéité d'une surface cristalline, il suffit de considérer la courbe de l'ionisation en en fonction de l'angle d'incidence, autour d'une longueur d'onde. La courbe présente une pointe d'autant plus aiguë que la surface est plane.

*Pouvoir séparateur.* — La formule :

$$n\lambda = 2d \sin \theta.$$

montre que pour deux longueurs d'onde très voisines les différences correspondantes de  $\sin \theta$  sont proportionnelles à l'ordre du spectre. De plus,

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{2d \cos \theta} = \frac{tg \theta}{\lambda}$$

devient infini si  $\theta = \frac{\pi}{2}$

Il y a donc avantage à étudier les réflexions d'ordre élevé. On pourra mettre ainsi en évidence des « doublets ».

### III

#### *Analyse de la structure d'un cristal.*

Il y a trois types de faces qui sont plus développées dans le cristal cubique que dans tout autre. Si le cristal croît régulièrement avec les faces d'un de ces types, nous obtenons le *cube*, le *dodécèdre rhombique* ou *l'octaèdre*, suivant que les faces ont pour indice 100, 110 ou 111. Les cristaux avec d'autres faces sont très rares dans le système cubique, et en faisant des recherches avec le spectromètre, ce sont des faces simples que l'on étudie naturellement en premier lieu.

La figure 5 donne le résultat de l'examen de deux cristaux cubiques K et Na. Leur ressemblance fait supposer qu'ils sont constitués de la même façon. Ce sont deux exemples de cristaux isomorphes KX (K Lithium, X Na,  $\lambda = 11,1 \text{ \AA}$ )

Les spectres relatifs à ces cristaux sont représentés par

1. *Phil. Mag.*, décembre 1915 et avril 1914.

2. De Broglie, *Radium* 1915.

ont une grande ressemblance, nous pouvons ainsi en déduire une structure identique.

Pour chaque face  $\lambda$  et  $d$  sont réunis par :

$$n\lambda = 2d \sin \theta.$$

Considérons la première réflexion sur la face 100 dans chaque cas. Nous avons :

$$2d_1 \frac{\sin 10^\circ 45'}{2} = \lambda \quad d_1 = 5,48\lambda$$

d'où

$$2d_2 \frac{\sin 11^\circ 8'}{2} = \lambda \quad d_2 = 4,85\lambda$$

Donc KCl. est à une échelle plus grande que NaCl. ou encore: la molécule de KCl. occupe plus de vo-

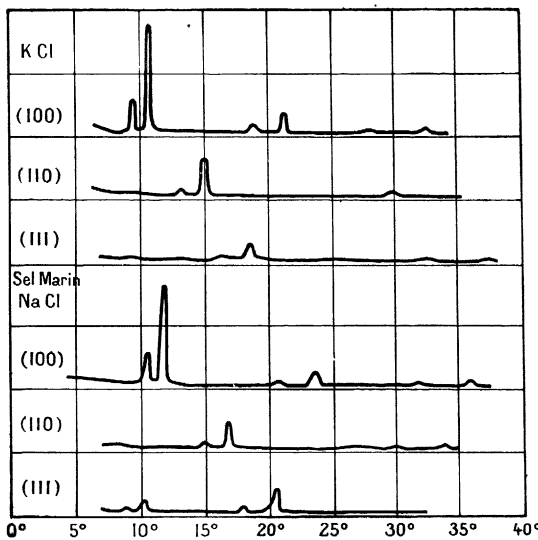


Fig. 5.

lume que celle de NaCl. Le rapport des volumes est égal au rapport des deux volumes moléculaires des cristaux, le volume moléculaire étant le poids moléculaire divisé par le poids spécifique,

$$\frac{d_1^3}{d_2^3} = \frac{\text{Vol. moléc. de K Cl}}{\text{Vol. moléc. de Na Cl}} = \frac{M_1/\rho_1}{M_2/\rho_2}$$

ou encore la quantité :

$$d \sqrt[3]{\frac{\rho}{M}}$$

est la même pour les cristaux ou pour tous les membres d'une même série. En effet :

$$\text{K Cl} \quad d \sqrt[3]{\frac{\rho}{M}} = 1,65\lambda \quad \text{K Br} \quad d \sqrt[3]{\frac{\rho}{M}} = 1,65\lambda$$

$$\text{Na Cl} \quad d \sqrt[3]{\frac{\rho}{M}} = 1,62\lambda$$

Ainsi les structures de KCl. de NaCl et de KBr sont analogues.

Examinons les relations qui existent pour les trois faces d'un même cristal KCl. Imaginons un point à chaque sommet du cube.

Les plans 100 sont parallèles à OBDC et leur distance est égale à OA (fig. 6 a).

Les plans 011 sont parallèles à CBFÉ et leur distance est OP. Les plans 111 sont parallèles à ABC et leur distance est OQ perpendiculaire de O sur ABC.

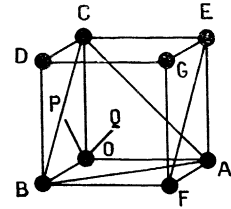


Fig. 6 (a).

Pour le simple espace cubique, nous avons la relation :

$$\frac{1}{d_{100}} : \frac{1}{d_{110}} : \frac{1}{d_{111}} = \frac{1}{OA} : \frac{1}{OP} : \frac{1}{OQ} = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}.$$

Or, avec KCl. nous obtenons la relation :

$$\begin{aligned} \frac{1}{d_{100}} : \frac{1}{d_{110}} : \frac{1}{d_{111}} &= \sin 5^\circ 22' : \sin 7^\circ 50' : \sin 9^\circ 05' \\ &= 0,0910 : 0,1272 : 0,1570 \\ &= 1 : 1,40 : 1,74 \\ &= 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}. \end{aligned}$$

La structure de KCl est donc un cube simple.

*Cube à face centrée.* — Nous avons dessiné un cube avec une échelle deux fois plus grande pour des raisons que nous allons dire plus haut.  $d_{100}$  et  $d_{110}$  sont égaux aux valeurs précédentes, mais  $d_{111}$  est double.

Le plan 111 passe en effet par DEF ou A'B'C' (fig. 6b).

*Cube centré.* —  $d_{100}$  et  $d_{111}$  sont les mêmes

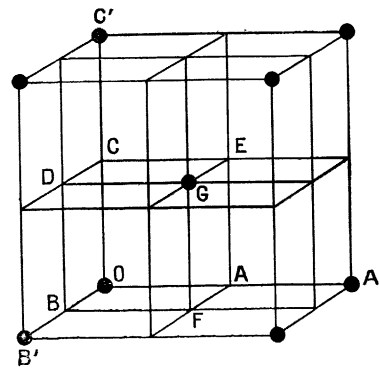


Fig. 6 (c).

que dans le simple espace cubique et  $d_{110}$  est le double.

*En Résumé :*

*Espace cubique :*

$$\frac{1}{d_{100}} : \frac{1}{d_{110}} : \frac{1}{d_{111}} :: 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$$

$$\text{Cube centré. . . . .} :: 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \sqrt{3}$$

$$\text{Cube à faces centrées . . . . .} :: 1 : \sqrt{2} : \frac{\sqrt{3}}{2}$$

KCl est un espace cubique simple.

NaCl il y a à première vue une difficulté à voir à quel système son réseau appartient.

Le spectre suivant le plan 111 est d'un nouveau type.

- Il y a une première réflexion faible,
- . . . . . seconde. . . . . forte,
- . . . . . troisième . . . . . faible,
- . . . . . quatrième. . . . . forte.

KCl ne donnait pas ces irrégularités.

En jugeant d'après la forte réflexion 21° de NaCl dans le plan 111 (fig. 5) nous assignerons à NaCl un réseau

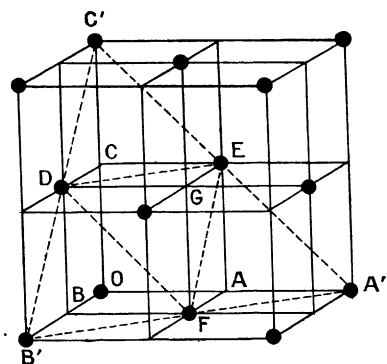


Fig. 6 b.

cubique simple comme pour KCl, mais en jugeant d'après la position de la réflexion du premier ordre (11°), nous lui assignerons un réseau à face centrée (fig. 6 b).

La différence entre NaCl et KCl suggère que les centres diffractants qui sont rangés suivant un espace cubique dans KCl ne sont pas les molécules, car si c'étaient elles, NaCl donnerait la même chose. Dans la

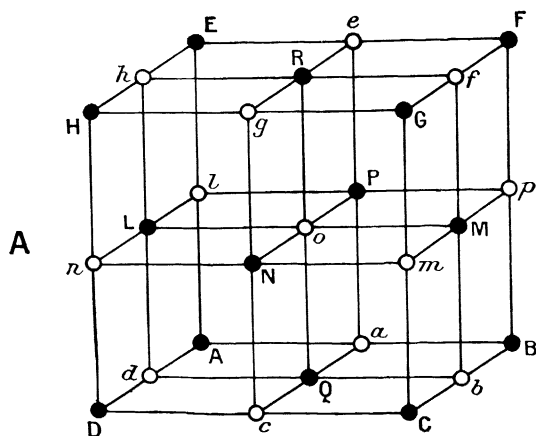


Fig. 8.

série NaCl, KCl, KBr, KI, KCl seul donne un spectre simple.

Si nous nous rappelons que l'effet des atomes sur l'émission des rayons X est supposé proportionnel au poids atomique, on peut expliquer la conduite spe-

cial de KCl. Les atomes de Cl et de K ont des masses égales et sont des centres de diffraction identiques. Nous supposons ainsi que la structure est celle de la figure 8 A.

Les deux séries de particules représentées par les séries métal (K et Na) et halogène (Cl, Br, I) les points blancs forment un espace à face centrée (NaCl). Si les atomes sont identiques au point de vue de la production de rayons X, la structure se réduit directement à un cube. Considérons le diagramme suivant (fig. 8 B).

Les plans 100 contiennent des atomes de deux sortes; comme nous comparons KCl et NaCl appelons le métal R. Le plan 100 contient R et Cl. Les plans 110 sont construits de la même manière, mais leur distance est plus petite dans le rapport  $\frac{1}{\sqrt{2}}$ .

Les plans 111 sont de nature différente et contiennent alternativement des atomes de Cl et de métal R.

Si nous réfléchissons les Rayons X par le plan 111 et si la distance  $d_{111}$  est celle d'un plan d'une espèce à un plan d'une autre espèce, la première réflexion est donnée par :

$$\lambda = 2 d_{111} \sin \theta.$$

A mi-chemin des plans Cl sont des plans R. Considérons

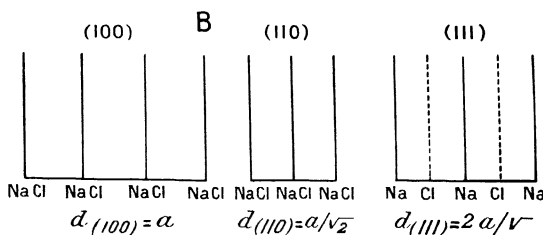


Fig. 8.

rons le système formé uniquement par les plans Cl et soit  $d' = 2d$ , la distance de deux plans Cl consécutifs. La première réflexion de ce système aura lieu pour l'angle  $\theta'$  tel que :

$$\lambda = 2 d' \sin \theta'$$

et comme  $d' = 2 d$  on a sensiblement  $\theta' = \frac{\theta}{2}$ .

Mais à mi-chemin des plans Cl sont les plans R qui donnent pour leur premier système de réflexion des ondes en opposition de phase avec les précédentes. Leur effet tendra donc à supprimer l'effet de la première réflexion des plans. Il en sera de même pour les réflexions d'ordre impair. Les réflexions d'ordre pair au contraire seront renforcées, c'est-à-dire les réflexions obtenues en considérant deux plans consécutifs Cl et R. Car l'angle  $\theta$  est défini par :

$$\lambda = 2 d \sin \theta$$

est le même que celui défini par  $\lambda = 2 d' \sin \theta'$  puisque  $d' = 2d$ . On voit que les plans Cl et les plans R

ont même pouvoir réfléchissant, la première réflexion faite sous l'angle  $\theta' = \frac{\theta}{2}$  n'aura pas lieu. Mais s'ils ont des pouvoirs réfléchissants différents, on observera une réflexion. Son intensité sera la différence des intensités des deux réflexions composantes des plans R et Cl.

L'effet est apparent dans le spectre (111) NaCl qui contient des plans de Na (25) alternant avec des plans de Cl (55).

Dans KCl (111) les poids atomiques (59 et 55.5) sont voisins pour que les spectres d'ordre impair soient absolument coupés. Le cristal se conduit comme si la distance  $d_{111}$  était celle entre le plan R et le plan Cl et nous obtenons des résultats (avec ce que l'on observe d'autre part pour 100 et 110) tendant à donner à KCl un réseau cubique simple.

*En résumé :* Si les plans successifs parallèles à la face sont identiques au point de vue de l'émission des Rayons X la réflexion diminue régulièrement en intensité, quand l'ordre croît, et s'il n'y a pas cette régularité, c'est que les plans ont des constitutions différentes.

ZnS :

La blende cristallise dans le système cubique. Le diagramme du spectre est donné dans la figure 9.

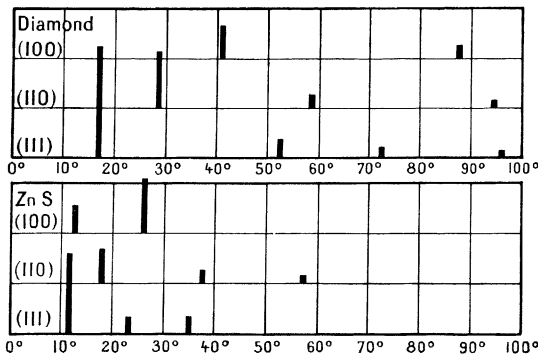


Fig. 9.

1° Les spectres du 1<sup>er</sup> ordre ont pour les trois faces la même position relative que dans NaCl;

2° Le rapport des sinus des angles est :

1 :  $\sqrt{2}$  :  $\frac{\sqrt{5}}{2}$  : donc cube à face centrée.

5° De plus, avec  $\rho = 4,06$

$$M = 97$$

$$\rho \cdot 100 = 12^{\circ}, 20$$

$$d \sqrt[3]{\frac{\rho}{M}} = 1,64 \lambda$$

il y a donc autant d'atomes de zinc et de soufre dans

1. Soit qu'ils contiennent une seule sorte d'atome, soit parce qu'ils en contiennent deux ou plusieurs sortes, mais également répartis dans les deux plans.

l'unité cubique de la structure que d'atomes de Na et Cl dans l'unité cubique de NaCl. L'arrangement des atomes dans les deux cas peut être identique.

1° Le spectre indique un espace à face centrée;

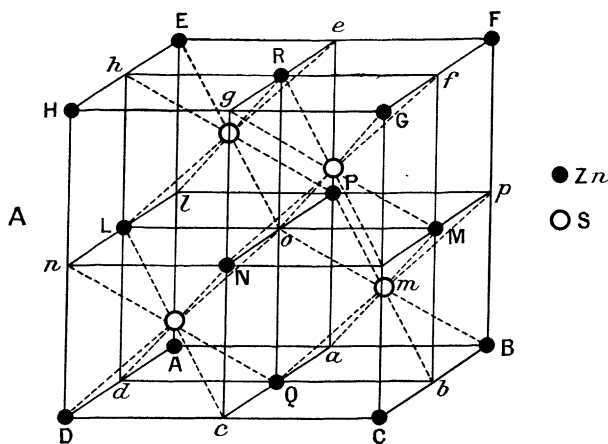


Fig. 10.

2° La comparaison avec NaCl montre qu'une molécule est associée à chaque point du réseau. Nous placerons les atomes de ZnS sur un espace cubique à face centrée.

Où placerons-nous le zinc?

Dans ZnS le spectre de 110 décroît régulièrement; donc les atomes de S doivent être dans les plans de 110 comme ceux de Zn.

Les plans (100) ont un premier spectre faible comme les plans (111) du sel marin.

Donc les plans (100) de S doivent alterner avec ceux de Zn et tendent à supprimer le premier spectre. Ainsi un atome de S est dans le plan 110, mais à mi-chemin des plans (100) (fig. 10 A.); il doit être placé au centre d'un des cubes élémentaires suivant lesquels le cube peut être décomposé.

La structure du sel marin, donnée figure 8 A peut être regardée comme composée de l'intersection de deux espaces cubiques à face centrée. Les atomes de Na sont rangés suivant l'un et ceux de Cl suivant l'autre, et ils s'emboîtent comme il a été dit.

De même supposons un espace à face centrée pour le zinc et un autre pour le soufre, mais de façon que les atomes de soufre soient au centre des cubes élémentaires dont nous avons parlé. Nous avons la figure 10 (A). La représentation de la figure 50 à 5 dimensions est si compliquée que l'on n'a pu montrer que 4 atomes de S dans la figure. Dans la figure 10 (B), l'arrangement des plans parallèles à (100), (110), (111) est montré. Le zinc et le soufre sont dans le même plan (110) et la structure simple de ce plan donne une série régulière de spectres (fig. 9). L'arrangement des plans 100 est semblable à celui des plans 111 du sel marin (Voir fig. 8).

Le premier spectre correspond à la distance

$d_{100}$  entre le zinc mais est plus faible comparée au second. La différence entre le pouvoir réflecteur du zinc (65) et du soufre (32) est plus forte qu'entre le Cl (35,5) et le Na (23). Pour le premier spectre de ZnS: 100 est plus forte comparativement à celle du

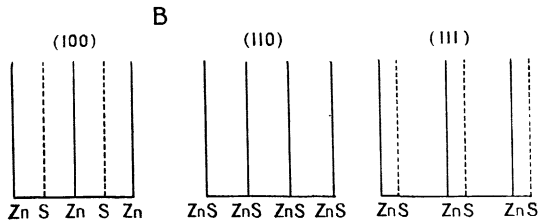


Fig. 10.

sel marin (111). Autrement, les deux cas sont semblables.

Les plans 111 sont d'un nouveau type; les espaces entre les plans S étant tels que la distance Zn-Zn est 4 fois la distance de Zn-S.

Il n'est pas difficile de voir l'influence de cela sur le spectre. Quoique les plans de S soient entre les plans de Zn, il n'y a pas de raison pour qu'ils suppriment la réflexion de premier ordre. En fait, la première réflexion est intense. Mais pour la seconde, les ondes des plans de S sont exactement en opposition de phase avec celles des plans Zn.

Pour ces angles, le train d'ondes réfléchi par un plan Zn est de  $2\lambda$  en retard sur le train suivant, c'est-à-dire leur phase diffère  $4\pi$ . La différence de phase entre Zn et S est du quart de ceci, c'est-à-dire de  $\pi$ , c'est-à-dire que les deux trains sont en opposition de phase. Nous prévoyons donc que la deuxième réflexion est faible par rapport à la première et à la troisième.

Le *diamant*<sup>1</sup> est du carbone cristallisé dans le

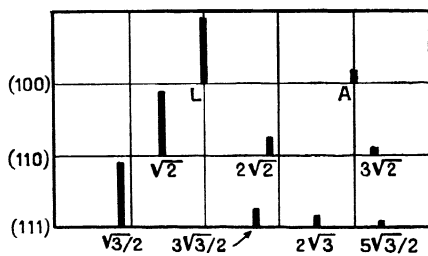


Fig. 11.

système cubique. Le spectre des faces 100, 110 et 111 est donné figure 11.

Le sinus des angles des premiers spectres sont entre eux comme :

$$2 : \sqrt{2} : \frac{\sqrt{5}}{2}$$

1. A. F. Birt, *Phil. Soc.*, 89-277.

Ce n'est pas le rapport connu. Cependant le spectre réfléchi par la face 111 remarquable car il n'y a pas de trace de spectre de deuxième ordre, mais le premier et le troisième, le quatrième et le cinquième sont bien formés.

On explique ceci par un arrangement spécial des atomes. Dans ZnS, le second spectre 111 était faible par suite des plans de S qui s'intercalaient au quart des plans de Zn, mais le deuxième spectre n'était pas tout à fait annulé à cause des poids atomiques 32 (soufre) et 65 (zinc). Si les plans avaient été parfaitement identiques, le deuxième spectre aurait été parfaitement dissipé. De plus, les premiers spectres 100 sont annulés si tous les plans 100 sont identiques (voir fig. 9); c'est le cas du *diamant*.

Substituons du C à l'atome de Zn et de S. Les plans parallèles à 100 sont serrés et rejettent le premier spectre plus loin que les autres séries de plans.

Les plans (110) sont  $\sqrt{2}$  fois et les plans 111  $\frac{4}{\sqrt{5}}$  fois moins serrés que les plans 100.

Notre arrangement explique les trois positions des premiers spectres de chaque face et le fait que la face 111 n'a pas de second spectre. L'arrangement montre de plus un point important : doit-on assigner un nombre exact d'atomes à chaque unité cubique de la structure?

Si nous remplaçons par un atome de C les atomes de Zn et de S, le diamant doit satisfaire à la relation entre  $d$ ,  $\rho$ , et  $M$ . Comparons le diamant avec ZnS, nous devons comparer la masse de deux atomes de C avec celle de la molécule de ZnS si l'échange se fait par atome.

Prenons alors  $M=24$ ,  $d=5,51$ . Pour ZnS la distance  $d$  était calculée d'après la position du premier spectre. Ceci nous manque dans le cas du diamant. Pour le diamant la distance correspondante  $d$  est double de celle des plans successifs : elle est donnée par :

$$2\lambda = 2d \sin 19^\circ$$

$$d = 5,06\lambda$$

d'où

$$d \sqrt{\frac{5}{M}} = 1,62\lambda$$

comme plus haut. Donc la blende et le diamant ont le même nombre d'atomes dans ch

La structure du carbone est de  
seaux à face  
du réseau B est en  
se ou A arrangés en  
que  
de  
in  
*diapente*. Cel  
dérer la structu



nons d'atome à atome, de façon que chaque atome de C soit lié aux 4 atomes de C qui l'entourent.

$CaF_2$ . — Spectre identique à celui du diamant. Le Ca est suivant un réseau à faces cubiques centrées où le Fluor occupe le centre comme le S dans la blende (fig. 10). Dans ce cas, nous avons deux fois plus d'atomes de Fluor que de Calcium. Nous pouvons alors placer les atomes de Fluor au centre de tous les petits cubes au lieu de la moitié des cubes comme dans le cas de la blende.

Les arrangements des atomes donnent la vraie valeur du volume moléculaire du spath Fluor comme dans le cas des autres cristaux (fig. 11).

Le spectre du Fluor a un intérêt par suite des raisons suivantes. Il faut noter que dans ce cas, comme dans celui du diamant, le premier spectre 100 et le deuxième spectre 111 sont absolument éteints. Dans le diamant les plans 100 appartenant au réseau A sont intercalés entre les plans appartenant au réseau B (de nature identique) et le premier spectre disparaît. Dans le cas de  $CaF_2$ , les plans de Ca s'intercalent entre les plans contenant 2 fois autant d'atomes de Fluor, et la disparition observée du premier spectre provient du fait que les plans de Ca et de Fl ont même pouvoir réfléchissant, on peut comparer de la même façon le carbone au carbone dans le diamant, K et Cl dans KCl, et Ca et  $F_2$  dans  $CaF_2$ . K et Cl. s'équivalent à peu près comme poids. De même  $Ca=40$  équivaut à  $F+F=19+19=38$ . Ceci suggère que le pouvoir réflecteur des plans est proportionnel à la masse par unité de surface.

D'autres exemples corroborent cette façon de voir, ce qui simplifie beaucoup l'analyse des structures compliquées.

Dans la série de cristaux que nous avons considérés, nous avons lié les angles de réflexion de la face 100 de chaque cristal avec la quantité  $d\sqrt{\frac{\rho}{M}}$ . Cette quantité a la même valeur 1,62  $\lambda$  pour chaque membre de la série. La constance de cette quantité montre que la forme du cristal d'une série continue est la même. Il est à croire que la structure est intimement liée à la disposition des atomes dans le cristal.

Il peut y avoir dans le cristal une légère distorsion que le spectre ne montre pas, mais l'ordonnance des atomes est bien comme nous l'avons présentée.

Ceci posé, nous pouvons calculer la longueur d'onde de la radiation considérée. Soit *un espace cubique à face centrée*. L'unité cubique de ce réseau, qui est représentée par la fig. 6 b, a quatre points associés avec lui, c'est-à-dire que dans un volume donné de l'espace il y a quatre fois plus de points que le volume contient de cubes élémentaires. Le cube entier a en effet 8 points aux 8 sommets, chacun d'eux est commun cependant à 8 cubes en tout, ce qui fait que ces 8 points comptent pour un finalement.

Les 6 points des faces sont communs à 2 cubes. Ils sont donc réduits à 5 et le nombre total de points associés avec le cube est de 4.

Chacun des 8 petits cubes de la fig. 6 b peut être associé avec 1/2 point. Nous avons étudié ensuite la structure de divers cristaux et avons trouvé associé avec les petits cubes.

$$\frac{KCl}{2}, \frac{NaCl}{2}, \frac{ZnS}{2}, C, \frac{CaF_2}{2}.$$

Si  $m$  est la masse de l'atome d'hydrogène en gramme,  $M$  le poids moléculaire de la substance, la masse associée avec l'unité cubique de la structure est

$$\frac{m \cdot M}{2}$$

D'un autre côté le volume du cube élémentaire est égal à  $(d100)^3$  si  $\lambda = 2d100 \sin \theta$ . Si la densité du cristal est  $\rho$ , la masse de l'unité cubique est  $\rho(d100)^3$ . Nous avons donc :

$$\frac{1}{2} M m = \rho (d100)^3$$

C'est naturellement par simple coïncidence que pour 4 de ces cristaux la 1/2 de la molécule est associée avec le même cube.

Prenons le cas du sel marin, Na Cl., et substituons :

$$\frac{1}{2} M = 29,25 \quad m = 1,64 \cdot 10^{-24} \text{ grammes} \quad \rho = 2,17.$$

Nous obtenons :

$$d100 = 2,80 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

$$\text{d'où} \quad \lambda = 0,576 \cdot 10^{-8}$$

et puisque  $d\sqrt{\frac{\rho}{M}}$  est approximativement constant pour tous ces cristaux, tous donnent la même valeur pour  $\lambda$ .

Supposons que nous étudions un nouveau cristal cubique dont la structure nous est inconnue, par exemple :  $NH_4Cl$ . Le premier spectre de la face 100 apparaît pour l'angle  $4^{\circ}25$ , d'où

$$0,576 \cdot 10^{-8} = 2d100 \sin 4^{\circ}25$$

$$d100 = 5,88 \times 10^{-8} \text{ cm. ;}$$

$$\rho (d100)^3 = 88,2 \cdot 10^{-24} \text{ grs.}$$

Or la masse de la molécule  $NH_4Cl$  est égale à :

$$1,64 \cdot 10^{-24} \cdot 53,5 = 87,8 \cdot 10^{-24} \text{ grs.}$$

Il est donc clair que chaque unité cubique de la structure contient une molécule (et non 1/2 comme plus haut) et ceci est la première chose à considérer lorsqu'on arrange les atomes d'après le spectre.

Ainsi, une fois déterminée la valeur absolue de la

---

---

longueur d'onde des rayons X employés nous pouvons mesurer l'espace cristallin que nous voulons. Nous sommes capables de mesurer la cellule élémentaire et de trouver la masse contenue dans celle-ci, en multipliant le volume par la densité du cristal. En comparant avec la masse moléculaire connue on voit

si la molécule tout entière est contenue dans le volume de la cellule. L'étude du spectre pour différentes raies donne la disposition des atomes dans l'unité cellulaire et nous aurons ainsi la structure du cristal.

Manuscrit reçu le 5 août 1919.

---

---