tique encore la vieille coutume du «Burgfeier», feu de St. Jean, allumé le soir du dimanche de St. Jean, premier dimanche de carême. — Le calcaire à gryphées (Deiwelskloen) avec ses marnes sur la hauteur boisée du Helperknapp. Une partie cependant de ce terrain, celle qui entoure la chapelle, porte des cultures. — Près de la chapelle petite source réputée pour son eau miraculeuse (légende de Charlemagne). — Le captage de la source est très mal réussi par rapport à l'hygiène. — La source elle-même a comme niveau les marnes et calcaires à gryphées. — Les bandeaux de fer miraculeux ont disparu de la chapelle. — Le long de la montée du côté de Buschdorf il y a un chemin de croix moderne. — L'aspérule odorante (Mèkreitchen) abonde sur la hauteur marneuse, tandis que le myrtil (Molbier) foisonne sur les flanes sablonneux du Helperknapp. — Dans les champs que traverse la route de Grewenknapp à Bœvange se rencontrent de nombreux blocs erratiques dont la nature est du quartzite. Muets témoins d'une époque glaciaire, véritables monuments de la nature, ces blocs devraient être déclarés propriété de l'Etat et rassemblés en un point unique près de la route. Ce serait faire bonne œuvre à la fois, étant donné que les paysans seraient heureux de voir disparaître de leurs cultures ces masses de pierre qui ne font que les gêner. — Hôtel Munchen à Finstertal. Bonnes boissons. Agréable et joyeuse société. Musique et danse. Etangs poissonneux. — Trouvaille botanique: Blechnum Spicant With, Kammfarn. — Retour à Mersch à 7 h. — Départ pour Luxemboug à 8,02 h.

Sur la détermination de la structure et des dimensions de molécules par les méthodes interférentielles.

Par **A. GLODEN.**

Les méthodes interférentielles ont déjà contribué et vont encore contribuer pour beaucoup à étendre nos connaissances sur la structure de la matière. Nous nous proposons de montrer dans cet article comment l'examen de figures de diffraction données soit par des rayons X, soit par des électrons a permis de connaître la structure intime des cristaux, d'une part, et les dimensions de molécules de corps non cristallisés, d'autre part.

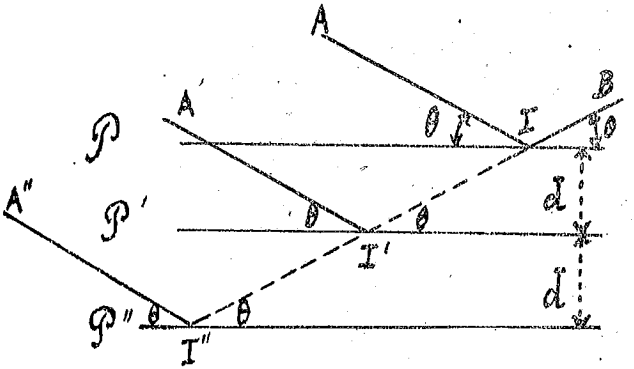
A. 1) Diffraction des rayons X par les cristaux.

Rappelons d'abord les principes de l'étude spectroscopique des édifices cristallins. Un faisceau de rayons X tombant sur un cristal subit une diffraction qui se manifeste par des figures caractéris-

tiques obtenues sur une plaque photographique placée sur le parcours des rayons diffractés.

Deux méthodes sont principalement utilisées: la 1re qu'on peut qualifier de «méthode du spectre continu», imaginée par Laue en 1912; la 2e qu'on peut nommer, par opposition avec la première, «méthode du spectre discontinu», indiquée par Bragg, père et fils, également en 1912. La méthode de Laue a été appliquée par Debye et Scherrer aux poudres cristallines, c'est-à-dire à des assemblages de micro-cristaux ayant l'un par rapport à l'autre une position quelconque.

W. L. Bragg a considéré la diffraction des rayons X comme une réflexion régulière sur les plans réticulaires d'un cristal Soient P, P', P''... des plans réticulaires parallèles consécutifs. (voir fig.) Des rayons X tels que A I, A'I', A''I'' arrivant sous le



même angle Θ sur ces divers plans, sont réfléchis en faisant avec eux le même angle Θ Désignons par λ la longueur d'onde des rayons X incidents et par d la distance de 2 plans réticulaires voisins; l'équation fondamentale de la spectroscopie des rayons X s'écrit:

$$2\ d \sin \Theta = n\ \lambda \quad (1)$$

n étant un entier quelconque.

Pour une direction Θ satisfaisant à cette équation nous avons un maximum d'intensité. Les maxima de divers ordres s'obtiennent en faisant n successivement égal à 1, 2, 3 etc.

λ étant supposée connue, l'équation (1) fournit la valeur de d. Ainsi les rayons X nous renseignent sur la distance des plans réticulaires d'un cristal. Par exemple pour les plans réticulaires de Na Cl parallèles aux faces du cube on a $d = 2{,}814$ A° ($1\,A° = 10^{-8}$ cm). On a pu déterminer par l'analyse des figures de diffraction les constantes réticulaires de cristaux appartenant aux divers

systèmes cristallins. Tous les nombres trouvés sont de l'ordre de grandeur de l'angström.

La diffraction des rayons X dans les cristaux est produite par les atomes du cristal. A ce point de vue le cristal se comporte comme s'il était formé simplement par des atomes et non par des assemblages d'atomes appelés molécules. Tout le cristal se comporte comme une molécule unique dont l'analyse par les rayons X nous a révélé la structure.

A. 2) **Diffraction des électrons par les cristaux.**

L'analyse des structures cristallines a encore été faite grâce aux figures de diffraction données par les électrons traversant un cristal. D'après la Mécanique Ondulatoire les électrons se comportent comme s'ils étaient accompagnés sur leur trajet par un groupe d'ondes, de longueur d'onde parfaitement déterminée pour des électrons de vitesse connue. Si les électrons ont une vitesse telle que la longueur d'onde des ondes-satellites correspond à celle des rayons X, ils doivent donner lieu, tout comme ceux-ci, à des figures de diffraction avec les cristaux. Les expériences faites par G. P. Thomson, entre autres, ont bien vérifié ceci.

La longueur d'onde λ correspondant à un électron de vitesse déterminée se calcule d'après la formule suivante, établie par L. de Broglie:

$$\lambda = h \sqrt{1 - \beta^2}/m_0 v$$

h y représente la constante de Planck, m_0 la masse de l'électron au repos, et β le rapport de la vitesse de l'électron à celle de la lumière dans le vide. Tant que la vitesse de l'électron ne s'approche pas de celle de la lumière, on peut négliger β et employer la formule simplifiée: $\lambda = h/m_0 v$.

Nous trouvons pour $v = 6\,000$ km/s que $\lambda = 0{,}1$ A° environ.
et pour $v = 145\,000$ km/s que $\lambda = 1$ A° environ

Ces longueurs d'onde correspondent au domaine des rayons X et des rayons γ qu'on peut considérer comme des rayons X de très petite longueur d'onde. En effet, ce domaine s'étend actuellement de 100—0,003 A°.

Indiquons sommairement les résultats obtenus par G. P. Thomson avec des électrons diffractés par les cristaux. D'abord, au point de vue qualitatif les micro-cristaux de différents métaux dont Au, Al, Pt, employés dans ses expériences, ont permis d'obtenir avec des électrons des figures de diffraction analogues à celles fournies par les mêmes cristaux avec les rayons X. Ensuite, au point de vue quantitatif, on peut dire que la méthode des élec-

trons a fourni, à environ 1 % près, les mêmes constantes cristallines que celle des rayons X. Voici, par exemple, les valeurs de a (côté du cube constituant la maille élémentaire de micro-cristaux) pour Al.:

d'après la méthode des rayons X $a = 3{,}913$ A°;
d'après celle des électrons $a = 3{,}89$ A°. (1)

B. 1) Diffraction intra-moléculaire des rayons X par des corps non cristallisés.

La structure des cristaux étant ainsi déterminée de deux manières différentes, la question se posait de savoir si la diffraction, soit des rayons X, soit des électrons, ne pouvait s'appliquer à la détermination de la structure et des dimensions de molécules appartenant à des corps non cristallisés. Pour y répondre, il faut examiner le mécanisme de la diffraction. On peut considérer dans une première approximation qu'elle est produite par les atomes. Dans un cristal de Na Cl par exemple, les atomes de Na et de Cl sont les centres dispersifs, la molécule n'intervenant pas. Mais en réalité la diffraction est produite, non par l'atome dans son intégralité, mais par ses électrons périphériques. D'une façon plus précise, nous devons admettre que le pouvoir dispersif d'un atome pour les rayons X est proportionnel au nombre de ses électrons périphériques ou, ce qui revient au même, au numéro d'ordre de l'élément dans le système périodique. De la sorte les atomes lourds ont un pouvoir dispersif plus grand que les atomes légers. Dans une molécule unique composée de plusieurs atomes, les rayons X diffractés par les électrons de ces divers atomes peuvent théoriquement donner lieu à des interférences. Or, il nous est pratiquement impossible d'opérer sur une molécule unique. Si nous considérons d'autre part un assemblage de molécules, le phénomène de diffraction observé est en général complexe, les interférences se produisant entre des rayons X diffractés par des atomes de molécules voisines.

Malgré la difficulté du problème, Debye, Bewilogua et Ehrhardt (2) ont réussi à mettre en évidence des figures d'interférence d'origine intra-moléculaire. Ils ont dirigé un faisceau monochromatique de rayons X sur de la vapeur de CCl_4 et observé l'énergie diffractée. Remarquons que, les nombres atomiques de C et de Cl étant respectivement 6 et 17, c'est-à-dire l'atome de Cl étant doué d'un pouvoir dispersif pour les rayons X de beaucoup supérieur à celui de l'atome de C, les auteurs prénommés ont pu

(1) Proceedings of the Royal Society, A. Vol. 119, 1928.
(2) Physikalische Zeitschrift, 30, 84, 1929.

négliger le pouvoir dispersif de l'atome de C dans leurs calculs. Ils opéraient sur les rayons X d'une longueur d'onde de 1,54 A°. La distribution de l'énergie autour de la direction d'incidence était examinée par voie photographique. Les auteurs repéraient deux maxima d'intensité (en dehors du maximum correspondant à la direction d'incidence du faisceau) dont le premier était très accentué.

Nous allons démontrer que ces maxima sont bien dus à des interférences produites par les atomes d'une même molécule, et non par tous les atomes de la masse gazeuse envisagée dans son ensemble.

Considérons la relation (1) $2\ d \sin \theta = n\ \lambda$ qui s'applique à la réflexion sur les plans réticulaires, ou autrement dit, à la diffraction produite par les atomes. Pour une longueur d'onde et un cristal déterminés, elle nous conduit à la relation $\sin \Theta / n = \lambda / 2\ d =$ constante. Si donc Θ', Θ'', Θ''' indiquent les directions des maxima successifs, nous avons : $\sin \Theta'/1 = \sin \Theta''/2 = \sin \Theta'''/3$ et c (2). Il importe de faire remarquer que cette conséquence de la formule (1) a été vérifiée par Prins en produisant la réflexion de rayons X sur du Hg. liquide. (3)

En faisant l'hypothèse que dans la molécule CCl_4 les atomes de Cl sont disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier d'arête a, Debye et ses collaborateurs arrivent à la conclusion
$\sin \Theta'/5 = \sin \Theta''/9$. (3) Θ' et Θ'' ont la signification indiquée plus haut.

Comparons les deux relations

$$\sin \Theta' / \sin \Theta'' = 1/2 = 5/10 \quad (2) \text{ et}$$
$$\sin \Theta' / \sin \Theta'' = 5/9 \quad (3)$$

La relation (2) vérifiée expérimentalement décide en faveur d'une diffraction opérée par tous les atomes ; la relation (3) au contraire met en évidence une diffraction opérée par les atomes d'une même molécule.

La mesure des distances angulaires de deux maxima suffit donc à décider de la nature des interférences produites. Les physiciens nommés plus haut ont cru pouvoir conclure à des interférences moléculaires. Pourtant il convient de dire que, dans leurs expériences, le 2e maximum n'est pas très fortement prononcé de sorte que les conclusions tirées de ces expériences ne sont pas tout-à-fait certaines. Ils ont trouvé pour l'arête du tétraèdre $a = 3{,}1$ A°. Des expériences avec des rayons X d'une autre longueur d'onde devraient être faites pour vérifier les résultats obtenus.

Une autre considération vient à l'appui de l'hypothèse que la

diffraction des rayons X dans leur passage à travers la vapeur de CCl_4 est réellement d'origine intra-moléculaire. Dans la molécule de CCl_4 il y a 4 atomes de Cl produisant principalement la dispersion; pour $CHCl_3$, comme H ne produit pas de dispersion, 3 atomes de Cl seulement interviennent; pour CH_2Cl_2 2 seulement, et, pour CH_3Cl un seul. Théoriquement les effets de la dispersion intra-moléculaire doivent diminuer avec le nombre des atomes de Cl. Les expériences avec ces différents corps ont mis en évidence: 2 maxima pour $CHCl_3$, 2 maxima pour CH_2Cl_2; une simple dispersion sans maximum pour CH_3Cl. Les intensités allaient en décroissant du CCl_4 jusqu'au CH_3Cl, ce qui vérifie les considérations théoriques.

B. 2) Diffraction intra-moléculaire d'électrons par des corps non cristallisés.

H. Mark et K. Wierl (3) ont dirigé un faisceau d'électrons sur CCl_4. La Mécanique Ondulatoire prévoit qu'on aura des interférences avec les faisceaux secondaires diffractés par les atomes de Cl de la molécule de CCl_4. Les auteurs ont obtenu des interférences. Il serait encore intéressant de faire des expériences avec des électrons produits sous d'autres voltages, c'est-à-dire animés de vitesses différentes de ceux sur lesquels les auteurs ont opéré et de comparer les résultats obtenus. Nous indiquons la valeur de a, arête du tétraèdre d'après leurs déterminations: 3,14 A°.

Les méthodes interférentielles, soit avec les rayons X, soit avec les électrons, ont été appliquées à un très grand nombre de cristaux; il est permis de penser que, dans l'avenir, on pourra les appliquer à d'autres corps non cristallisés de façon à réaliser une diffraction intra-moléculaire. Et ainsi ces méthodes, tout en confirmant et en précisant nos idées sur la nature des rayons X et des électrons, nous aident puissamment dans la solution du problème de la structure de la matière.

(3) Physica 6, 315, 1926.
(4) Naturwissenschaften, 28, II, 30.