



**HAL**  
open science

# La spectrographie des rayons X de grande longueur d'onde. Séries N et O, et jonction avec l'ultraviolet extrême

A. Dauvillier

► **To cite this version:**

A. Dauvillier. La spectrographie des rayons X de grande longueur d'onde. Séries N et O, et jonction avec l'ultraviolet extrême. *Journal de Physique et le Radium*, 1927, 8 (1), pp.1-12. 10.1051/jphys-rad:01927008010100 . jpa-00205277

**HAL Id: jpa-00205277**

**<https://hal.science/jpa-00205277>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

## LE RADIUM

LA SPECTROGRAPHIE DES RAYONS X DE GRANDE LONGUEUR D'ONDE.  
SÉRIES N ET O, ET JONCTION AVEC L'ULTRAVIOLET EXTRÊME

par M. A. DAUVILLIER.

**Sommaire.** — L'auteur décrit une méthode applicable au domaine spectrographique inconnu compris entre 20 et 136 Å, limite de la spectrographie optique. Le rayonnement est produit par bombardement, au moyen d'électrons lents, d'une anticathode recouverte, à tout instant, d'un film de l'élément dont on veut obtenir le spectre. Ce film est entretenu par l'évaporation de la cathode. Le tube et le spectrographe sont séparés par une membrane transparente et étanche. La plaque photographique, du type Schumann, est protégée de la lumière provenant du tube par un écran transparent aux rayons X et constitué par une pellicule de celluloid recouverte d'un mince dépôt de magnésium. Le réseau consiste en une préparation de mélissate de plomb oscillant lentement.

La série K a pu être complétée par la mesure des raies K $\alpha$  de l'oxygène, du carbone et du bore. Un phénomène, découvert et analysé dans un précédent travail, et consistant en l'apparition spontanée, dans certains cas, de la raie C K $\alpha$ , a été vérifié et contrôlé par la spectrographie. Une méthode permettant d'obtenir le spectre de n'importe quel élément fixe est décrite. Elle est utilisée pour suivre l'apparition des raies L $\alpha$  et M $\alpha$ . Les séries N et O encore inconnues ont été étudiées avec le thorium. Les raies observées vérifient les prévisions théoriques. La série O a permis d'établir la liaison spectrographique entre les rayons X et le domaine optique.

**1. Introduction.** — On sait que la plus grande longueur d'onde mesurée par Moseley <sup>(1)</sup>, au moyen de son spectrographe à vide, fut la raie K $\alpha$  de l'aluminium, qui possède une longueur d'onde de 8,32 Å. Friman <sup>(2)</sup> réussit ensuite — avec un spectrographe à vide de Siegbahn et un cristal de gypse (distance réticulaire : 7,62 Å) — à photographier la raie L $\alpha$  du zinc à 12,22 Å, et Hjalmar, celle du cuivre à 13,39 Å. Dans ces expériences, le spectrographe était séparé du tube par une feuille de baudruche de 0,02 mm d'épaisseur, telle qu'en utilisent les batteurs d'or, et il n'était pas possible de déceler de plus grandes longueurs d'ondes, cet écran devenant presque opaque vers 15 Å. De plus, on ne connaissait pas de bon cristal offrant une plus grande distance réticulaire et la raie Zn L $\alpha$  était déjà réfléchiée par le gypse sous un angle d'incidence de 54°.

Le problème sembla insoluble pendant plusieurs années jusqu'au jour où MM. M. de Broglie et Friedel <sup>(3)</sup> signalèrent l'existence, dans les corps gras (oléates : 43,5 Å), de distances réticulaires de plusieurs dizaines d'angströms, et où Müller et Shearer <sup>(4)</sup> montrèrent qu'il était possible d'obtenir d'excellents spectres de rayons X par réflexion sur des lames de verre recouvertes d'acides gras. Les distances réticulaires croissaient de 23,2 à 47,8 Å depuis l'acide caprique jusqu'à l'acide béhénique.

<sup>(1)</sup> *Phil. Mag.*, t. 26 (décembre 1913), p. 1204.

<sup>(2)</sup> *Phil. Mag.*, t. 32 (1916), p. 497.

<sup>(3)</sup> *C. R.*, t. 477 (mars 1923), p. 738.

<sup>(4)</sup> *Trans. chem. Soc.*, t. 423 (1923), p. 2053 et 3156.

Siegbahn et Thoreus <sup>(1)</sup>, utilisant une préparation d'acide palmitique ( $2d = 71,19 \text{ \AA}$ ) et un écran constitué par un film de cellulôid teint en rouge (épaisseur:  $3,10^{-5} \text{ cm}$ ), purent ainsi obtenir la raie  $L\alpha$  du fer à  $17,60 \text{ \AA}$ , en même temps qu'ils étudiaient en détail la série M du tungstène, en y trouvant onze raies. Les mêmes auteurs <sup>(2)</sup> décrivent ensuite une autre technique, suivant laquelle tout écran matériel était supprimé entre le tube et le spectrographe, et parvinrent ainsi à photographier la raie  $L\alpha$  du chrome à  $21,69 \text{ \AA}$ . Le spectrographe était construit de manière à pouvoir être évacué sous une très basse pression, et la lumière issue du filament cathodique et diffusée par l'anticathode était réduite autant que possible par l'emploi d'une cathode de Wehnelt. Enfin, dans un travail récent, Thoræus <sup>(3)</sup> a décrit une autre technique consistant à utiliser des rayons cathodiques rapides partiellement transmis par un mince écran d'aluminium. En dehors des difficultés inhérentes à cette méthode, la vitesse des électrons transmis semble peu contrôlable et le rendement plutôt faible.

**2. Méthode et appareil.** — Nous avons commencé, dès le début de 1925, une étude sur ce sujet en mettant en œuvre les idées directrices suivantes :

1° Comme dans les travaux précédents, le rayonnement doit être produit par des rayons cathodiques aussi lents que possible et non par une décharge à haute tension ou une étincelle (méthode de Millikan), si l'on veut obtenir de purs spectres de rayons X dépourvus d'ordre élevé et éviter ceux, de caractère optique, dus à une ionisation multiple.

2° L'anticathode est de nature quelconque et l'élément dont on veut étudier le spectre y est déposé sous forme d'un film mince pendant le fonctionnement même de la cathode, par évaporation thermique lorsqu'elle est incandescente et par pulvérisation cathodique lorsqu'elle est froide (tube à gaz).

L'appareil qui fut construit à cet effet est représenté par la figure 1. Il consiste en un grand dessiccateur de verre S contenant le spectrographe et raccordé au tube A producteur de rayons X par sa tubulure latérale. La figure 2 représente une section du tube et la vue en plan du spectrographe. Celui-ci est construit en verre pyrex. Il comporte une anticathode de cuivre 1 refroidie par une circulation d'eau et dont la face active est sectionnée sous un petit angle, de manière à offrir une fine source linéaire de grand éclat dans la direction d'utilisation, tout en possédant une aire focale étendue. La cathode consiste en un pied de lampe muni de traversées en cuivre susceptibles d'admettre un courant de chauffage d'une vingtaine d'ampères. Ces tiges portent des pinces en fer (2) à mâchoires de molybdène (3) entre lesquelles est fixé le filament (4). Une cupule en tôle de fer (5) entoure celui-ci, afin de réduire l'émission des rayons cathodiques diffusés. Les tubulures portant les électrodes sont munies de repères permettant leur remise en place exacte. Tous les rodages sont scellés à la picéine, sauf le couvercle qui est graissé.

Le spectrographe, construit avec les éléments d'un polarimètre (Jobin), consiste en un plateau (6) reposant sur la partie annulaire médiane du dessiccateur par l'intermédiaire de trois pieds caoutchoutés faisant friction et assurant une base stable. Il porte une division en degrés et un système de deux tubes centraux concentriques (7) et (8). Le premier est muni d'un bras sur lequel s'encastre le châssis (10) renfermant la plaque Schumann. Sa position est repérée par l'alidade (11). Il est immobilisé par le bouton (12). Le second (8), porte une plate-forme (13) montée sur billes afin d'offrir un mouvement de rotation très doux. Sa position est repérée par l'alidade (14). Sur cette plate-forme est disposé le réseau (15) dont la face réfléchissante est amenée sur l'axe de translation du support (16), qui est ensuite fixé au moyeu de la vis (17).

La préparation est animée d'un lent mouvement oscillant, autour d'une position moyenne quelconque, par un mouvement d'horlogerie (18) fixé sous le plateau 6 au moyen d'un écrou (19) couissant dans la rainure circulaire (20). Le mouvement d'horlogerie fait tourner, à la période de 4,5 heures, le disque excentré (21) autour de l'axe (22). Ce disque

(1) *Arkiv. för Mat. Astr. o. Fys.*, t. 18 (1924), p. 1-6.

(2) *Arkiv. för Mat. Astr. o. Fys.*, t. 19 (1925), p. 1-9.

(3) *Phil. Mag.*, t. 1 (février 1926), p. 312.

entraîne le pignon fou (23) porté par la manivelle (24) solidaire du tube (8), grâce au ressort de rappel (25). L'amplitude de l'oscillation est de  $26^\circ$ , et sa durée, de deux heures. Le jeu est nul et le temps perdu réduit au minimum. La manivelle (24) est, en réalité, disposée du côté opposé par rapport au disque (21), afin de bénéficier de la dissymétrie du mouvement dans la région des plus grandes longueurs d'ondes, où l'absorption par les écrans est maximum. Une graduation permet l'ajustage immédiat du système autour de toute position moyenne désirée d'oscillation.

Ce montage de toute la partie mécanique du spectrographe dans un récipient de verre a

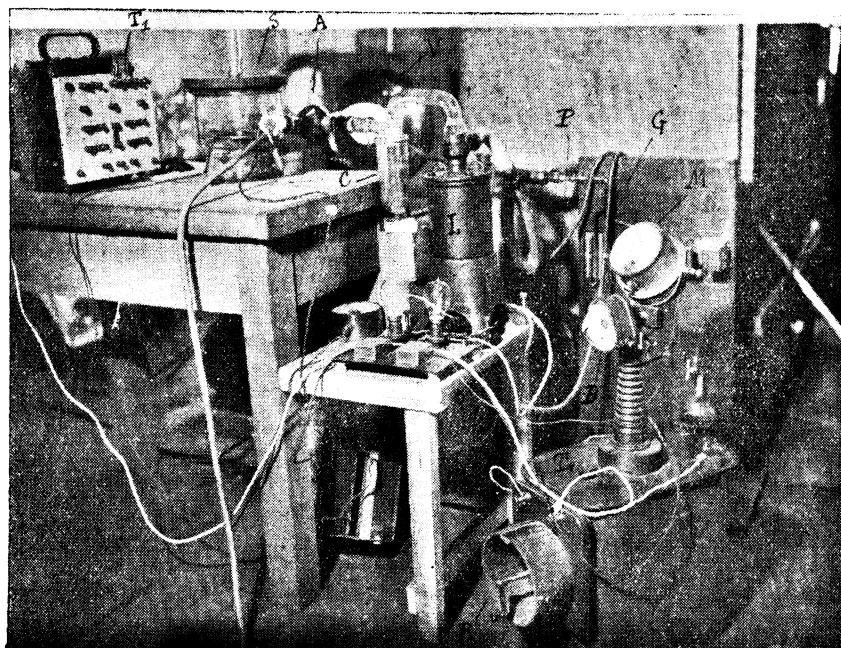


Fig. 1. — Vue d'ensemble de l'appareil.

l'avantage d'assurer une construction facile, une étanchéité absolue et un contrôle aisé, en lumière rouge, du fonctionnement. Pendant les poses, ce récipient était entouré d'un voile noir.

Le châssis photographique est une boîte plate en laiton à deux compartiments dans lesquels peuvent coulisser la plaque photographique et l'écran devant séparer la lumière des rayons X mous. Ce dernier est monté sur un cadre immobilisable dans le châssis. Un réticule, formé de deux fils métalliques fins se croisant au milieu de l'ouverture du châssis, donne un repère radiographique sur le cliché définissant sa position.

Dans les premières expériences, le collimateur et la fente, figurés entre le tube et le spectrographe, n'existaient pas, et celui-ci était évacué à travers le tube au moyen de la canalisation en pyrex (diamètre 3 cm) visible sur la figure 1. Les pompes consistent en la pompe mécanique P à deux étages noyée dans l'huile et la pompe métallique Langmuir L des établissements Gaiite-Gallot et Pilon. La pression primaire était lue sur la jauge de Gaëde à lecture directe G. Elle était comprise entre 1 et 2 baryes en régime normal. Des nacelles à  $P_2O_5$  étaient disposées dans la canalisation secondaire et dans le spectrographe. Un condenseur à neige carbonique C arrêta la vapeur de mercure issue de la pompe et de la jauge.

Le tube est directement alimenté par le transformateur  $T_1$  donnant — suivant le groupement de ses bobines secondaires — diverses tensions efficaces comprises entre 500

et 3 000 volts. Cette tension est lue sur le voltmètre électrostatique V. Le courant de chauffage, mesuré par l'ampèremètre B, est fourni par le transformateur T<sub>2</sub> (type radiologique). Le courant dans le tube, lu sur le milliampèremètre M, est seulement réglé par la résistance R insérée dans le primaire. L'anode était généralement mise au sol par sa circulation d'eau.

3. **Étude des écrans.** — La plus grande difficulté rencontrée au cours de ce travail a été la séparation des rayons X et de la lumière issue de la cathode et successivement diffusée par l'anode et le réseau. Les expériences préliminaires, effectuées avec une intensité moyenne de 10 mA sous une tension efficace de 500 volts, furent faites avec un filament de tungstène, une préparation d'acide palmitique et un écran constitué par une feuille d'alumi-

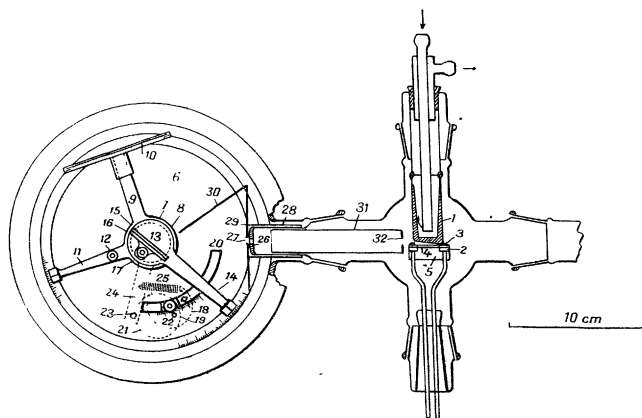


Fig. 2. — Section plane du tube et vue du spectrographe.

nium battu (épaisseur :  $5 \cdot 10^{-5}$  cm) qui est complètement opaque à la lumière et dont les trous ne sont pas gênants lorsqu'elle est disposée immédiatement devant la plaque. Celle-ci, du type Schumann, fut d'abord complètement voilée. Ce voile fut attribué aux rayons cathodiques diffusés par l'anode et un collimateur-condensateur, porté au potentiel des électrodes, fut disposé entre le tube et le spectrographe. Les clichés montrèrent alors un fond continu correspondant à une « réflexion » intense qui fut reproduite avec une lame de verre non recouverte d'acide gras. Il s'agissait donc d'une réflexion optique des rayons X mous et non de spectres.

Des lames d'ébonite et de graphite furent alors substituées au verre, mais la réflexion optique était tout aussi gênante. De plus, l'orientation devenait très mauvaise tandis que le verre alcalin la favorisait. Des essais d'orientation furent effectués sur des verres rubis dépolis mécaniquement et à l'acide fluorhydrique gazeux. Les préparations étaient éprouvées avec un autre appareil donnant les rayons K du chrome. Il fut observé que les supports dépolis à l'émeri donnaient de fort mauvais spectres, tandis que ceux dépolis chimiquement en donnaient d'aussi bons que les lames doucies. Des préparations furent aussi essayées avec une couche d'acide assez épaisse (0,01 mm) pour empêcher les rayons X d'atteindre le support, mais ce moyen se révéla inefficace, la couche miroitante d'acide orienté suffisant à produire une réflexion optique. Finalement, de bons spectres montrant la série M du tungstène et la bande d'absorption K de l'aluminium furent obtenus en faisant usage d'un filtre auxiliaire d'aluminium arrêtant les radiations transmises dans les bandes M, surtout responsables des réflexions optiques.

Mais il n'était pas possible d'obtenir ainsi des spectres de rayons de grande longueur d'onde, par suite de la forte absorption exercée par les bandes L de cet élément. Des écrans d'or battu furent essayés, mais leur transparence optique était trop grande et leur structure trop irrégulière pour qu'il fût possible d'obtenir de bons clichés. En fait, les plaques étaient presque invariablement voilées avec ces écrans. Plusieurs plaques le furent

aussi avec renversement, par des lueurs bleues accidentelles ayant pris naissance dans le spectrographe, par suite d'une mise en route prématurée. D'autres apparurent voilées sans qu'il se soit produit de décharge et sans doute par action chimique sur la plaque Schumann de molécules activées ou dissociées (hydrogène atomique?) provenant du tube et échappant au condensateur. Pour toutes ces raisons, il parut préférable de séparer le tube du spectrographe par une membrane étanche et transparente. L'appareil fut donc modifié : le spectrographe évacué par la pompe mécanique au moyen d'une tubulure mastiquée dans son couvercle (fig. 1) et le tube fut transformé comme le représente la figure 2.

La tubulure en pyrex unissant le tube au spectrographe est terminée par une face plane dans laquelle est percée une ouverture (26) ( $3 \times 12$  mm). Celle-ci est facilement obturée sur place au moyen d'un film de celluloïd étanche (1) (épaisseur :  $10^{-3}$  cm) tendu sur un cadre vertical et collé à la paraffine. Un tube en laiton (28), portant un écran (29), évite l'entrée de

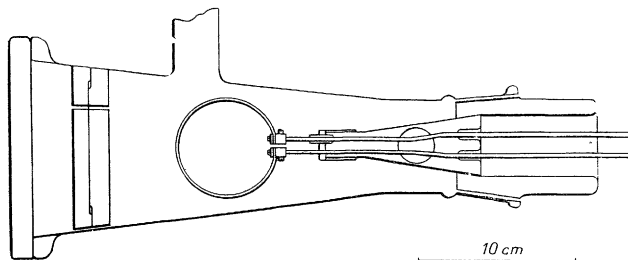


Fig. 3. — Appareil pour l'obtention des écrans au magnésium.

la majeure partie de la lumière. Un écran latéral (30) protège la plaque de la radiation issue du celluloïd sous l'action des rayons cathodiques diffusés. Ce rayonnement très intense est, en effet, susceptible de voiler complètement les plaques, comme on le voit, par exemple, au bord gauche du cliché n° 143. Ces rayons cathodiques sont également réduits par le collimateur (31) muni d'une fente (32) ouverte à la largeur apparente de l'anode. Le collimateur isolé prend le potentiel de la cathode et repousse aussi une partie de ces électrons.

Le problème consistait alors à trouver un écran remplaçant celui d'aluminium, transparent pour les rayons X dont on voulait obtenir le spectre, et opaque aux rayons de plus grande longueur d'onde — qui se réfléchissent optiquement — et à la lumière. Le celluloïd, grâce aux bandes L du carbone et de l'oxygène, semblait indiqué pour cet usage. Malheureusement, la quantité de matière organique qu'il faut lui ajouter — sous forme d'érythrosine ou d'encre de Chine — pour le rendre opaque à la lumière est telle qu'il le devient aussi pour les rayons X de grande longueur d'onde.

Des essais infructueux furent faits pour noircir des films de celluloïd en les recouvrant de carbone évaporé d'un filament de graphite chauffé à haute température dans un vide élevé. La vitesse d'évaporation était trop faible. La carbonisation chimique à froid par l'action de l'anhydride azotique ne donna non plus que des déboires. Finalement, la solution fut trouvée en déposant, dans un bon vide, une très mince couche de magnésium évaporé d'un filament chauffé. La figure 3 représente l'appareil construit à cet effet. C'est un large tube tronconique en pyrex obturé à sa partie supérieure par un épais disque rodé. Les cadres supportant les films sont disposés sur le support figuré en coupe. A la partie inférieure, un fort pied de lampe, susceptible d'admettre des courants d'une trentaine d'ampères, permet le chauffage d'une boucle de fil de magnésium de 0,6 mm de diamètre. Il est nécessaire d'opérer dans un très bon vide, sinon le métal s'oxyde superficiellement et fond sans se volatiliser. Aussi le tube est-il évacué par une pompe à condensation.

D'autres précautions doivent être prises. Si l'on se bornait à évaporer ainsi un filament devant un film de celluloïd, celui-ci se recouvrirait très irrégulièrement, par suite de la

(1) Film obtenu par évaporation d'une goutte de vernis amylose sur une surface propre de mercure.

petitesse de la source, et le fil fondrait avant l'obtention d'un dépôt suffisant. Il faut empêcher le métal de se condenser sur les parois et le renvoyer sur le film. Il suffit, pour cela, de graisser très légèrement la paroi intérieure du tube. La source de magnésium est ainsi rendue diffuse et étendue et le dépôt est homogène. Le filament — qui peut servir plusieurs fois — est chauffé par le courant d'un transformateur, une résistance très progressive étant insérée dans le primaire. On observe la transparence du film et l'on coupe le courant dès que l'opacité voulue est obtenue. L'opération proprement dite ne dure que quelques secondes. On peut ainsi obtenir de très beaux films dont le pouvoir réflecteur est très élevé et qui transmettent, selon leur épaisseur, une lumière bleue plus ou moins vive. Les bons films étaient ceux laissant juste entrevoir un filament de lampe éloigné.

Il est préférable que cet écran soit disposé devant la plaque plutôt que sur la fenêtre (27), car la préparation diffuse un rayonnement gênant, peut-être accompagné de luminescence. Son format doit donc être celui de la plaque ( $3 \times 8$  cm). Cette condition n'introduit pas de difficultés nouvelles, car il est facile de relever sur l'eau des pellicules de celluloid de cette dimension. Mais il est important que le film ne soit pas trop mince. Un film incolore, par exemple, se déchire spontanément aussitôt après le dépôt du métal, par suite de la contraction qui en résulte, ou, s'il n'éclate pas à ce moment, il se détruit ultérieurement à sa première contraction, soit dès qu'il se dessèche dans le vide. Les films bleus (couleur d'interférence) sont les meilleurs. Avec des précautions, on peut les utiliser une vingtaine de fois si l'on a soin de les conserver dans l'air sec. Pour l'usage, le tiers moyen de ces écrans est recouvert longitudinalement d'une bande d'or battu servant de filtre et destinée à reconnaître les ordres et à évaluer l'absorption des raies spectrales.

Le pouvoir absorbant de ces écrans a été mesuré au moyen d'un appareil précédemment décrit pour la radiation  $K\alpha$  du carbone ( $\lambda = 45,5 \text{ \AA}$ ). Tandis qu'un film de celluloid ne transmet 75 pour cent de ce rayonnement, il en laisse encore filtrer 30 pour cent lorsqu'il est recouvert d'une couche de magnésium opaque à la lumière. Noirci au carbone, il transmet à peine 15 pour cent. Deux feuilles d'or battu, optiquement opaques, ne laissent passer que 3 pour cent, et un écran d'aluminium battu, 0,8 pour cent.

Grâce à l'écran de magnésium, la raie  $K\alpha$  du carbone fut facilement obtenue dès le premier essai effectué avec une cathode de graphite.

**4. Les plaques photographiques.** — La plus grande partie des expériences furent effectuées avec les excellentes plaques Schumann préparées par Klein (Hilger). La gélatine des plaques ordinaires commence, en effet, à devenir très absorbante au delà de  $10 \text{ \AA}$ . L'expérience nous a cependant montré qu'il était encore possible de déceler faiblement l'intense raie  $C K\alpha$  avec celles-ci. Mais, malgré tous les soins que l'on peut apporter à la manipulation des plaques Schumann — particulièrement au point de vue de la température et du mode de développement — on n'est pas toujours assuré d'obtenir des résultats constants. Certaines plaques présentent, par exemple, des taches blanches circulaires plus ou moins nombreuses (clichés n°s 143 et 150) alors que d'autres, utilisées apparemment dans les mêmes conditions, sont d'une grande pureté. Des essais furent cependant effectués avec des plaques traitées selon les méthodes de Duclaux et Jeantet (1). Les plaques huilées n'ont pas paru sensibles, mais celles dégélatinisées dans un bain acide ont donné des résultats intéressants. Les essais ont été effectués sur des « taches centrales » obtenues avec des poses d'un quart d'heure (20 m $\mu$ ; tension constante, 360 volts). La sensibilité a paru dépendre considérablement du degré de dégélatinisation. Lorsque la couche de gélatine est peu altérée, la sensibilité est peut-être dix fois moindre que celle des plaques Schumann, mais lorsque la gélatine est sur le point de disparaître dans le bain acide, la sensibilité est nettement supérieure. Si la plaque n'est plus recouverte que d'une couche très mince de bromure d'argent, la sensibilité semble dix fois plus grande, mais il est alors extrêmement difficile d'obtenir ce résultat d'une manière uniforme et sur une grande surface. Le plus souvent, certaines régions se voilent complètement au cours du dévelop-

(1) *Journal de Physique*, t. 2 (mai 1921), p. 154.

pement, tandis que d'autres apparaissent avec un contraste supérieur à celui des plaques Schumann. Ce maximum de sensibilité, qui s'accompagne d'une grande fragilité de la couche sensible, correspond vraisemblablement à une concentration optimum d'allylthio urée pour un minimum de gélatine. Ces essais ont été effectués sur des plaques « Imperial X Ray ». Les clichés n°s 164 et 169 ont été obtenus avec des plaques ainsi traitées. Nous n'avons pas eu l'occasion d'appliquer ce procédé aux « Paget Half-Tone plates » recommandées par Aston (1).

Par suite de ces difficultés, les plaques Schumann ont été, en général, préférées. Celles sensibilisées au tungstate de calcium ne nous ont pas donné de meilleurs résultats.

**5. Le réseau.** — Les premiers essais ont été effectués avec des préparations d'acide palmitique ou stéarique orientés sur des lames de verre par évaporation de solutions alcooliques titrées. Il est avantageux, par suite du faible pouvoir de pénétration des rayons X mous, d'utiliser des pellicules organiques très minces et ainsi d'autant mieux orientées. De bonnes réflexions furent obtenues avec des épaisseurs aussi faibles que  $10^{-3}$  mm, ce qui correspondrait à un réseau de 250 molécules d'épaisseur si la couche était uniforme. Mais, bien qu'il soit possible d'obtenir la raie  $C K\alpha$  avec l'acide palmitique — ce qui correspond à un angle d'incidence de  $39^\circ$  — il ne serait guère possible de dépasser  $60 \text{ \AA}$  avec ce réseau. Nous nous sommes donc adressé à des acides à plus longue chaîne et, parmi ceux-ci, à l'acide mélistique, préparé par M. Gascard et étudié par M. Trillat (2). La distance réticulaire de cet acide — qui possède 31 atomes de carbone — est de  $73,5 \text{ \AA}$ , mais M. Trillat a montré que son savon de plomb présente, avec un excellent pouvoir réflecteur, un espacement encore plus grand et égal à  $87,5 \text{ \AA}$ . Une couche de  $10^{-3}$  mm d'épaisseur de cet acide orienté sur une lame de plomb polie, par évaporation d'une solution alcoolique titrée, nous donna d'abord des raies faibles et floues, devenant nettes et intenses par fusion de la préparation, qui présenta alors un bel aspect glacé et uniforme. Le cliché n° 169 montre la qualité des raies obtenues (raie  $L\alpha$  du zirconium ;  $\lambda = 6 \text{ \AA}$ ) depuis le 9° ordre jusqu'au  $13^\circ$ , et éprouve en même temps la bonne focalisation du spectrographe, malgré l'absence de fente collimatrice, les raies n'ayant encore qu'un demi-millimètre de largeur. Ce cliché étalonne aussi la plaque et montre que la dispersion tend vers  $1,19 \text{ \AA}$  par millimètre. La plus grande longueur d'onde qu'il est possible de réfléchir sur ce réseau est théoriquement de  $175 \text{ \AA}$ . Pratiquement, il est utilisable jusqu'à  $150 \text{ \AA}$ . L'homologue supérieur de l'acide mélistique, l'acide laccéroïque, qui est le dernier terme connu de la série, permettrait, au besoin, de gagner encore une dizaine d'unités Angström. Il paraît d'ailleurs peu utile de rechercher des réseaux naturels à plus grande distance réticulaire, puisqu'on se trouve alors dans le domaine de la spectrographie optique pour lequel on sait construire des réseaux plans lignés.

**6. Résultats.** — *Série K des éléments légers.* — La série K des éléments légers s'arrêtait au fluor, dont la raie  $K\alpha$  a pour longueur d'onde  $18,37 \text{ \AA}$  (Thoræus et Siegbahn). Nous avons pu en compléter l'étude par la mesure des raies  $K\alpha$  de l'oxygène ( $24,8 \text{ \AA}$ ), du carbone ( $45,5 \text{ \AA}$ ) et du bore ( $73,5 \text{ \AA}$ ), dernier élément pour lequel elle existe.

Il n'aurait pas été facile d'utiliser comme cathode incandescente un filament de bore, malgré son émissivité électronique analogue à celle du carbone, par suite de son très grand coefficient thermique de résistivité. Le même inconvénient aurait résulté de l'emploi d'un filament de carbone-bore. Nous avons simplement utilisé une cathode de graphite consistant en une lamelle ( $10 \times 1 \times 0,3 \text{ mm}$ ) serrée entre des contacts en platine, sur la face antérieure de laquelle avait été fondues, dans un vide élevé, quelques parcelles de bore (3). La caractéristique tension-courant du filament était simplement celle du graphite, de même que son émissivité électronique, et la plus grande volatilité du bore assurait un dépôt de

(1) *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, t. 22 (mars 1923), p. 548.

(2) *Thèses, Paris*, (1921).

(3) Nous devons ce bore à l'obligeance de M. Weintraub, dont on connaît les beaux travaux sur cet élément.



ce métalloïde pur sur l'anticathode. Le cliché n° 143 (fig. 4) représente ainsi la raie  $K\alpha$  de cet élément, sans que la raie  $C K\alpha$  soit visible. Elle est diffuse et non sensiblement transmise par l'écran d'or battu.

Dans l'une de ces expériences, une légère fuite s'est déclarée dans le tube et une forte raie — nette et fortement transmise par l'écran d'or — s'est montrée à 24,8 Å. En même temps, le bore déposé sur la cathode — qui avait primitivement un aspect métallique brillant — était devenu noir et pulvérulent. Cette raie s'identifie avec  $K\alpha$  de l'oxygène due à la distillation sur l'anode d'un sous-oxyde. Il serait probablement possible d'obtenir par ce moyen — mais cette fois-ci volontairement — la raie  $K\alpha$  de l'azote à partir de l'azoture.

La raie  $K\alpha$  du carbone a d'abord été obtenue au moyen d'une cathode de graphite. Elle est diffuse comme celle du bore (cliché n° 148) et transmise dans la proportion d'un cinquième par l'écran d'or, comme nous l'avons montré dans un précédent travail. En outre, d'après celui-ci, il devait être possible d'obtenir les rayons K du carbone quelle que fût la nature de la cathode, à condition de réduire l'évaporation de celle-ci et de permettre au film de carbone — qui résulte de la destruction, par les rayons cathodiques, des gaz carbonés résiduels adsorbés au foyer — de subsister sur l'anticathode. La spectrographie a confirmé ces expériences indirectes. Le cliché 148 représente ainsi la raie  $C K\alpha$  obtenue avec une cathode de Wehnelt construite de manière à ne produire aucun dépôt sur l'anticathode (voir plus loin). Cette même raie a invariablement été obtenue avec des cathodes de tungstène peu chauffées, et elle disparaissait en faisant place au spectre M de ce métal dès que le débit était augmenté au point de recouvrir de tungstène le film de carbone dès sa formation. Nous avons montré que c'est ce phénomène qui avait perturbé les expériences de E. Laird et Barton <sup>(1)</sup> et de Holweck <sup>(2)</sup>, en les empêchant d'observer les potentiels critiques d'émission des éléments, celui du carbone échappant lui-même, par suite d'un manque de précision des mesures.

Il est à remarquer que la raie  $B K\alpha$  marque le début de la série K et que cette radiation doit être purement monochromatique. Cette considération résulte de la distribution des électrons sur les réseaux L que nous avons trouvée <sup>(3)</sup> en effectuant des mesures de coefficient d'absorption de part et d'autre des trois limites L d'un élément lourd. Le résultat fut que les huit électrons L se répartissaient certainement de la manière suivante :

$$2L_3, 2L_2, 4L_1.$$

La raie  $K\alpha_2$ , qui résulte de la transition  $L_2 - K$ , ne peut donc apparaître que pour le troisième élément de la seconde période de la Table de Mendelejeff, c'est-à-dire précisément pour le bore. La dispersion et la diffusion des raies ne permettent pas de se rendre compte de ce monochromatisme, non plus que de l'apparition de la raie  $K\alpha_1$  pour l'azote. Les raies que l'on observerait pour le glucinium ne seraient donc plus de véritables rayons Röntgen caractéristiques, mais des raies semi-optiques dues à des transitions à partir de niveaux virtuels, et analogues aux raies et  $K\beta K\gamma$  observées par Hjalmar <sup>(4)</sup> au-dessous de l'aluminium et du scandium.

Si l'on calcule le quantum des raies K du fluor, de l'oxygène, du carbone et du bore, et qu'on les compare aux valeurs trouvées pour les niveaux K de ces éléments, on obtient l'énergie de leurs niveaux  $L_{1,2}$ . Or, les valeurs ainsi calculées ne varient nullement d'une façon régulière et systématique en fonction du numéro atomique, comme l'exigerait la loi de Moseley. On trouve, par exemple :  $684 - 672 = 12$  volts pour le fluor,  $528 - 497 = 31$  volts pour l'oxygène,  $287 - 272 = 15$  volts pour le carbone, et  $190 - 168 = 22$  volts pour le bore, en utilisant, pour les deux premiers, les valeurs trouvées pour les raies par Thoravaus et Siegbahn, et celles observées par Holweck pour

<sup>(1)</sup> *Phys. Rev.*, t. 15 (1920), p. 297.

<sup>(2)</sup> *C. R.*, t. 171 (1920), p. 849 et *Thèse, Paris*, (1922).

<sup>(3)</sup> *C. R.*, t. 179 (janvier 1924), p. 476.

<sup>(4)</sup> *Phil. Mag.*, t. 61 (avril 1921), p. 673 et *Zts. f. Phys.*, t. 7 (1921), p. 341

PLANCHE I

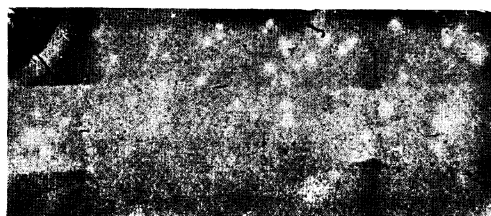
$CK\alpha : 45,5 \text{ \AA}$



N° 148



N° 143

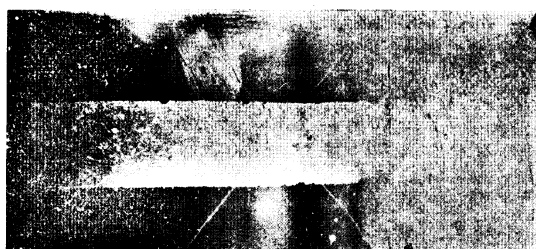


$BK\alpha : 73,5 \text{ \AA}$

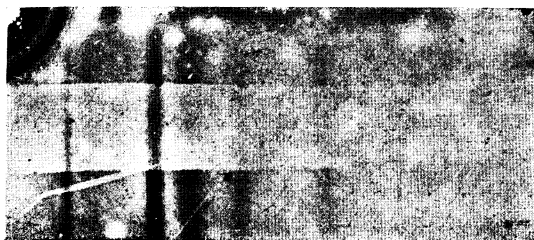


II I III IV  
 $Fe^L\beta\alpha$   $CK\alpha$   
 ↓ ↓ ↓ ↓

N° 149



N° 150



$CuL\beta\alpha$  II III I IV V VI  
 ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑

NOTA. — La reproduction des plaques Schumann étant fort difficile, les clichés ont beaucoup perdu en contraste par la reproduction en similligravure.



PLANCHE II

BaN : 48,3      61      71,5 Å  
↓              ↓              ↓



N° 164



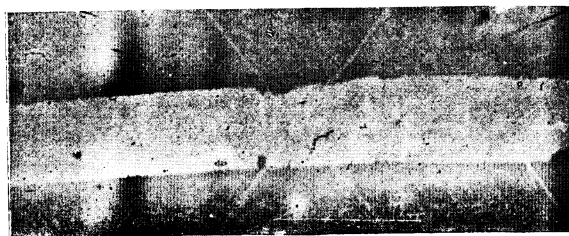
N° 169

Zr L $\alpha\beta$  : IX      X      XI      XII      XIII  
↑              ↑              ↑              ↑              ↑

(N $\beta$ )I      (N $\alpha$ )I              (O $\gamma$ )I              (N $\beta$ )II  
↓              ↓                      ↓                      ↓  
45,3      51                      74,0                      90,0 Å



N° 179



N° 180

↑              ↑              ↑                      ↑                      ↑  
(N $\beta$ )II      (O $\delta$ )I      (N $\alpha$ )II                      (O $\beta$ )I                      (N $\beta$ )III  
↓              ↓              ↓                      ↓                      ↓  
90,5      96,5      103                      121                      136 Å

A. DAUVILLIER.



les potentiels critiques d'absorption. Mais ces électrons  $L_{1,2}$  sont ici des corpuscules de valence engagés dans des liaisons chimiques ou des réseaux cristallins, et les valeurs calculées représentent leur énergie de liaison dans des conditions particulières et nullement celle qu'ils auraient dans les atomes libres.

*Séries L et M.* — Quelques recherches préliminaires ont été effectuées en vue de préciser l'apparition des principales raies  $\alpha$  et  $\beta$  dans les séries L et M. Nous avons, pour cela, cherché à établir une cathode incandescente ne donnant pas de dépôt sur l'anode et devant ainsi permettre l'obtention du spectre de n'importe quel élément fixe. Nous y sommes parvenu en construisant une cathode de Wehnelt chargée sur sa face postérieure. Elle se compose d'un ruban de platine, de même forme que les cathodes de graphite, cuivré et oxydé, puis peint avec une émulsion dans la paraffine de calcium et de baryum pulvérulents. Il s'attache sur la face active assez de lignes de force pour que l'on obtienne ainsi un débit d'une dizaine de milliampères sans qu'il soit nécessaire de faire usage d'un champ magnétique auxiliaire. Les clichés montrent alors la raie  $CK\alpha$ , mais on peut en réduire l'intensité en augmentant la densité au foyer, afin de détruire lentement la face active de l'anode. On obtient ainsi de bons spectres de celle-ci.

Les raies L du phosphore et du soufre ont été recherchées vers 80 et 100 Å en fondant une petite quantité de ces métalloïdes sur l'anode de cuivre, de manière à obtenir une mince couche de phosphure et de sulfure. Les clichés ont montré que les raies  $L\alpha$  et  $L\beta$  n'existaient certainement pas pour ces éléments (2800 v; 8 m Å), ce qui s'accorde avec la théorie, leurs électrons de valence étant uniquement répartis sur les trois niveaux M de plus haute fréquence. On aurait cependant pu s'attendre à observer les faibles raies  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ . Celles-ci ne sont pas apparues avec l'excitation et le temps de pose employés.

A titre de vérification, les spectres L du fer et du cuivre ( $Fe L\alpha = 17,6 \text{ \AA}$ ;  $Cu L\alpha = 13,4 \text{ \AA}$ ) ont été photographiés dans les mêmes conditions. Les clichés 149 et 150 montrent que le doublet  $\alpha\beta$  du premier est beaucoup plus faible que celui du second, qui a pu être suivi jusqu'en 9<sup>e</sup> ordre sur d'autres clichés. Ceci est en accord avec la théorie, les orbitales M de basse fréquence s'édifiant dans le groupe du fer. Mais l'acide mélassique ne donne pas une dispersion suffisante pour permettre l'étude détaillée de ces spectres L. Celle-ci a été récemment effectuée par Thoræus <sup>(1)</sup> avec un réseau d'acide palmitique. Les raies  $\alpha$  et  $\beta$  ont été mesurées jusqu'au chrome ( $Cr L\alpha = 21,53 \text{ \AA}$ ), et  $\delta$  et  $\gamma$ , jusqu'au fer ( $Fe L\delta = 20,12 \text{ \AA}$ ) éléments pour lesquels elles deviennent extrêmement faibles et diffuses. Les clichés de Thoræus montrent également, en premier ordre, une très forte différence d'intensité pour les raies  $L\alpha\beta$  du fer et du cuivre.

Les clichés n<sup>os</sup> 149 et 150 sont intéressants à observer, au point de vue de la largeur des raies. Nous avons vu que la raie  $L\alpha$  du zirconium demeurait nette et fine jusqu'en douzième ordre (72 Å). Il en est de même pour les doublets  $L\alpha\beta$  du fer et du cuivre, qui ne deviennent diffus, lorsque la dispersion augmente, que par suite de leur structure complexe. Au contraire, la raie  $CK\alpha$  est naturellement large et diffuse. Nous retrouverons cette propriété pour les raies N et O du baryum et du thorium.

L'apparition du doublet  $M\alpha\beta$ , de même, été suivie avec des cathodes donnant des dépôts, pour les éléments : Zr, Mo, Ba, Ta et W. Il n'a été trouvé pour aucun des trois premiers, alors qu'il est, au contraire, très intense pour les deux autres — qui suivent le groupe des terres rares — et pour lesquels il a pu être suivi jusqu'au 7<sup>e</sup> ordre. Les raies M de haute fréquence du zirconium et du molybdène, dont les potentiels critiques ont été mesurés dans un précédent travail, n'ont encore pu, avec les temps de pose employés (3 heures), être photographiées.

*Séries N et O.* — Comme on le sait, les seules raies N connues jusqu'à ce jour appartaient aux trois groupes de plus haute fréquence de l'uranium et du thorium. Dolejssek <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> *Phil. Mag.*, t. 4 (février 1926), p. 312.

<sup>(2)</sup> *Zts. f. Phys.*, t. 10 (juin 1922), p. 129.

et Hjalmar <sup>(1)</sup> purent observer cinq raies appartenant à ces éléments, et Hjalmar, une raie N du bismuth à 13,2 Å.

Nous avons pu, au moyen d'une cathode de Wehnelt barytée sur sa face antérieure, photographier (cliché n° 164) trois raies N du baryum à 48,3, 61,0 et 71,5 Å qui s'identifient avec des transitions ayant lieu entre les trois niveaux O et N de plus haute fréquence. Ces raies ont été obtenues sur plusieurs clichés, bien qu'avec difficulté, par suite de leur faible intensité, et répondent aux prévisions théoriques. Les raies correspondantes du tungstène et du tantale n'ont encore pu être obtenues, par suite de l'insuffisante différence entre leurs potentiels critiques d'apparition et celui de la série M, qui est très intense et apparaît jusqu'en 7<sup>e</sup> ordre.

Il était intéressant d'appliquer la méthode à la recherche des séries N et O encore inconnues. Il fallait, dans ce but, s'adresser à un élément de numéro atomique très élevé à structure électronique complète, comme le thorium. Des essais effectués avec des cathodes de tungstène thorié et des anodes de thorine ne donnèrent aucun résultat. Grâce à l'obligeance de M. Holst, Directeur du Laboratoire Philips, nous pûmes obtenir un filament de thorium (diamètre 0,6 mm) préparé par M. de Boër <sup>(2)</sup>. De bons clichés furent obtenus avec 25 mA sous 2 800 volts, comme le montre la planche jointe. Une très forte raie est visible à 45,3 Å. Elle coïncide avec CK $\alpha$  mais appartient bien au thorium. Ceci est prouvé par le fait que les cathodes de W, Ta, Mo, Zr, utilisées dans les mêmes conditions, ne donnent pas naissance à la raie CK $\alpha$ ; que le dépôt de thorium sur l'anode était important et bien visible; qu'enfin des mesures de potentiels critiques du thorium effectuées dans un précédent travail, ont montré l'existence de deux fortes discontinuités : Th N $_1$  à 355 volts et Th N $_{1,2}$  à 312 volts, correspondant à l'émission des raies 45,3 et 51,5 Å, sans que le potentiel critique C K soit visible.

Comme on le voit, cette forte raie à 45,3 Å apparaît dans les trois premiers ordres et masque, par sa diffusion, une nouvelle raie à 48,2 Å qui ne se sépare qu'en second ordre et qui est la raie de plus haute fréquence de la série O. Les raies à 71 et 121 Å appartiennent enfin réellement au premier ordre, puisqu'aucune raie n'est visible à la moitié ou au tiers de leur longueur d'onde, et que les spectres impairs des acides gras sont particulièrement intenses.

Ces raies ont été identifiées par l'application du principe de combinaison, en utilisant nos mesures de la série L de l'uranium et celles de Hjalmar pour les séries M du thorium. Les valeurs — exprimées en  $\nu/R$ , — trouvées pour les niveaux, diffèrent considérablement de celles obtenues par Robinson <sup>(3)</sup> à partir des spectres magnétiques corpusculaires. Cette méthode paraît encore d'une application difficile et peu précise dans le domaine des niveaux de faible énergie.

Les nouvelles raies du thorium sont réunies dans le tableau I selon la terminologie usuelle.

Les raies N de plus haute fréquence sont faibles et voilées par la réflexion optique; néanmoins, deux faibles raies ont été mesurées à 26,0 et 27,2 Å. Ces combinaisons vérifient les prévisions théoriques du Tableau de combinaisons <sup>(4)</sup> précédemment établi et qui se trouve ainsi presque entièrement vérifié par l'expérience. Seule la raie O $_3$ -P $_3$  — dont l'intensité serait la moitié de celle de la raie à 71 Å — et la raie O $\alpha$  — dont la longueur d'onde atteindrait 230 Å — manquent. Celle-ci serait la dernière radiation du spectre Röntgen caractéristique complet du thorium métallique.

La simplicité de ces spectres est remarquable. Ils sont en tous points semblables à ceux que l'on obtient dans le domaine Röntgen usuel et sont encore de purs spectres de rayons X. Ils établissent, en même temps et pour la première fois, la liaison spectrographique entre ceux-ci et les spectres optiques obtenus par Millikan dans l'ultra-violet extrême (limite de l'aluminium : 136 Å).

<sup>(1)</sup> *Zis. f. Phys.*, t. 15 (mai 1923), p. 65.

<sup>(2)</sup> A.-E. VAN ARKEL et J.-H. DE BOER, *Zis. f. Anorg. Allg. chem.*, t. 148 (1925), p. 345.

<sup>(3)</sup> *Phil. Mag.*, t. 1 (juillet 1923), p. 241.

<sup>(4)</sup> LOUIS DE BROGLIE et A. DAUVILLIER, *C. R.*, t. 175 (octobre 1922), p. 684 et 755.

On peut se demander pourquoi ces spectres — quoique appartenant au même domaine de fréquence — sont aussi différents. C'est que le mode d'excitation n'est pas le même dans les deux cas : les spectres de Millikan sont dus à des *atomes libres* (vapeurs des électrodes) plus ou moins complètement dépouillés de leurs électrons superficiels. Comme Björkeson <sup>(1)</sup> l'a montré, les rayons Röntgen émis par ces étincelles proviennent uniquement des *électrodes* et leurs spectres sont tout à fait analogues à ceux que l'on obtient par les moyens usuels. Si de véritables raies Röntgen existent dans les spectres de Millikan, elles sont donc très rares et indiscernables des nombreuses raies optiques parmi lesquelles elles se confondent. La seule méthode propre à l'étude des spectres de Röntgen purs de très basse fréquence exige précisément le mode d'excitation que nous avons employé. Inversement, l'appareil qui a permis d'étendre les spectres Röntgen jusqu'à l'ultraviolet peut également permettre l'extension des spectres optiques vers les courtes longueurs en remplaçant l'anticathode par une étincelle assez puissante pour vaporiser la matière des électrodes.

TABLEAU I.

LONGUEUR D'ONDE Å	FRÉQUENCE $\nu/R$	RAIE	INTENSITÉ	COMBINAISON	NIVEAUX D'ÉNERGIE CORRESPONDANTS
45,3	21,0	N $\beta$	très forte	N <sub>3</sub> — O <sub>1,2</sub>	N <sub>3</sub> = 26,2 (mesuré directement) O <sub>1,2</sub> = 5,2
»	»	»	»	»	
48,2	18,9	O $\delta$	moyenne	O <sub>6</sub> — P <sub>1,2</sub>	O <sub>6</sub> = 20,4; P <sub>1,2</sub> = 1,5
51,5	17,7	N $\alpha$	forte	N <sub>1,2</sub> — O <sub>1,2</sub>	N <sub>1,2</sub> = 23,0 (mesuré directement) O <sub>1,2</sub> = 5,3
»	»	»	»	»	
71,0	12,8	O $\gamma$	faible	O <sub>4</sub> — P <sub>3</sub>	O <sub>4</sub> = 14,8; P <sub>3</sub> = 2
121	7,5	O $\beta$	faible	O <sub>3</sub> — P <sub>1,2</sub>	O <sub>3</sub> = 8,5; P <sub>1,2</sub> = 1

7. **Recherches complémentaires.** — *Relation du quantum.* — Il était intéressant de chercher à vérifier la relation du quantum dans le domaine des rayons X de grande longueur d'onde par la mesure de la limite de haute fréquence du spectre continu excité par des rayons cathodiques lents. Plusieurs clichés furent pris, dans ce but, en alimentant le tube par une batterie d'accumulateurs, sous 800 volts, avec un débit d'une trentaine de milliampères et une cathode de tungstène. Les clichés obtenus furent tout à fait comparables au n° 148, avec cette différence que la raie C K $\alpha$  et le fond continu visible dans la région des courtes longueurs d'ondes étaient plus faibles. D'après la relation du quantum, ce fond continu devrait, sous 800 volts, débiter à 15,5 Å. Or, sur tous les clichés, il débutait à l'origine et n'était donc pas autre chose que la réflexion optique des rayons mous (principalement C K $\alpha$ ) sur la préparation. Ce phénomène, dont il a déjà été question plus haut, voile la plaque jusque vers 30 Å et empêche toute vérification de la relation du quantum. Le spectre continu est d'ailleurs si faible dans la région des grandes longueurs d'ondes qu'aucune bande d'absorption du bromure d'argent n'est observable et que des mesures de ce genre exigeraient probablement des temps de pose considérables par rapport à ceux employés pour les raies. Nous avons, en effet, dans un précédent travail <sup>(2)</sup>, montré qu'avec une anode de carbone bombardée par des électrons sous 340 volts, — c'est-à-dire

(1) *Proc. Nat. Acad. Sc.*, t. 11, (juillet 1925) p. 413-415.  
 (2) *C. R.*, t. 182 (mars 1926), p. 375.



en excédant le potentiel critique C K de 53 volts seulement — la radiation C K $\alpha$  était déjà au moins trois fois plus intense que la radiation générale totale et cette différence s'accroît encore avec la tension.

*Radiation Röntgen des gaz.* — Dans le même travail, nous avons pu montrer que la lumière négative d'une décharge gazeuse renfermait une proportion importante de rayons Röntgen caractéristiques du gaz, comme les rayons L dans le cas de l'argon. Nous avons essayé de vérifier directement cette conclusion en prenant le spectre de cette lumière négative. A cet effet, l'anode fut légèrement reculée, entourée d'une gaine d'aluminium et utilisée comme cathode. Le tube fut rempli d'argon, continuellement purifié sur du calcium chauffé, sous diverses pressions, de manière à amener la partie la plus lumineuse de la lueur négative devant la fente (32), alors réduite à 1 mm de largeur. La décharge fut entretenue avec une dizaine de milliampères sous la tension constante de 500 volts. Il ne fut malheureusement pas possible d'exciter, dans ces conditions, la radiation L de l'argon, et le rayonnement observé était complètement arrêté par l'écran d'or. Cet échec doit être attribué à l'exiguïté du tube et à sa forme peu adaptée à ce genre de travail. Ces expériences seront reprises avec un tube à décharge du type usuel.

Ce travail a été effectué durant les années 1923 et 1926 au « Laboratoire de recherches physiques sur les rayons X ». Nous sommes heureux d'adresser nos remerciements à M. Maurice de Broglie pour l'aimable intérêt qu'il a pris à ces recherches.

Manuscrit reçu le 23 octobre 1926.

---