

## ELS RAIGS X I L'ESTRUCTURA DELS CRISTALLS

**E**L Dr. F. PARDILLO<sup>1</sup>, catedràtic de Cristallografia a la Universitat de Barcelona, fou el primer que, en 1913, donà a conèixer a Espanya els experiments que uns mesos abans i a proposta de LAUE havien efectuat FRIEDRICH i KNIPPING a l'Institut de Física teòrica de la Universitat de Munich.

Els físics HAGA i WIND (1899), i després WALTER i POHL (1908) tractaven d'inquirir si els raigs descoberts per RÖNTGEN — més coneguts pel nom de raigs X — eren de naturalesa ondulatoria. Tot feia suposar que llur longitud d'onda era de l'ordre  $10^{-8}$  cm, i en aquest cas les xarxes de difracció emprades amb la llum ordinària—que tenen unes 10.000 ratlles per cm.—no donaven una superfície prou llisa per poder produir la reflexió especular dels raigs RÖNTGEN.

Aleshores, LAUE tingué la bona idea de suposar que els cristalls naturals podien oferir bones xarxes de difracció, ja que, segons la hipòtesi de BRAVAIS, llurs molècules adopten l'estructura reticular. Encara que no es tracta d'un sistema de ratlles paral·leles com en les xarxes ordinàries, sinó de punts repartits en l'espai, l'estudi previ que féu LAUE li demostrà que aquesta circumstància solament feia canviar l'aspecte del resultat, no l'essència mateixa de la qüestió.

Amb aquest experiment quedava demostrada, d'una part, la naturalesa ondulatoria dels raigs RÖNTGEN i, d'altra part, l'estructura reticular de la matèria cristal·lina.

Accedint a les indicacions d'alguns llegidors d'aquesta revista, que desitjaven conèixer els fonaments i estat actual de la qüestió que ens ocupa, ens hem permès fer una breu rescenció de tan suggestiu tema. Tothom que vulgui profunditzar quelcom en aquesta qüestió pot llegir amb fruit les obres de conjunt de BRAGG, EWALD, MAUGUIN, RINNE, SOMMERFELD i WYCKOFF, de totes les quals hem tret idees o gràfics per a l'elaboració dels present article.

---

<sup>1</sup> PARDILLO. "Descubrimientos recientes sobre la estructura de los cristales" *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, t. 13, pàgs. 337-340, 1913.

## METODE DE LAUE

Havent comunicat a FRIEDRICH i KNIPPING el resultat dels seus càlculs, aquests investigadors s'encarregaren de posar en pràctica les idees de LAUE<sup>2</sup>. La figura 1 indica la disposició adoptada pels investigadors esmentats. Un feix de raigs X de 1 a 2 mm de diàmetre, limitat convenientment per ecrans de plom, fou portat a travessar una placa cristallina tallada segons una orientació determinada al goniòmetre. Darrera, a uns 35 mm, col·locaren una pla-

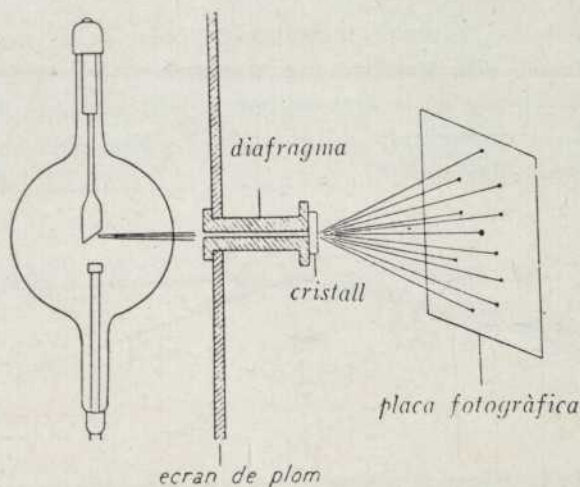


Fig. 1

ca fotogràfica i després d'unes 20 hores d'exposició trobaren una taca central, corresponent al feix de raigs transmesos directament i una sèrie de punts repartits sistemàticament al seu entorn. En experiències posteriors comprovaren que variant la distància entre el cristall i la placa fotogràfica, la figura resultant era semblant a la primerament obtinguda, el que demostrava satisfactòriament la producció de raigs difractats pel cristall, segons direccions determinades. Emprant plaques cristallines tallades en relació amb algun element de simetria del cristall, es veié que la disposició de les taques en la placa fotogràfica guardava una estreta relació amb l'esmentat element de simetria.

La fig. 2 indica com es produeix el fenomen de la difracció. Perquè aquesta sigui sensible, els raigs X han de trobar una família de plans reticulars

<sup>2</sup> FRIEDRICH, KNIPPING und LANE. "Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen". *Sitzungsber. math. phys. Kl. Akad. der Wiss. zu München*, pàgs. 303-322, 1912, i *Ann der Phys.*, t. 41, pàgs. 971-988, 1913.

( $p q r$ ) sota un angle  $\theta$ , lligat a la longitud d'onda  $\lambda$  per la relació fonamental

$$n\lambda = 2 d_{pqr} \sin \theta$$

en la qual  $d_{pqr}$  indica l'espaiament o equidistància dels plans reticulars de l'esmentada família ( $p q r$ );  $\theta$ , l'angle d'incidència. Unicament és produirà reflexió quan l'espaiament sigui superior a la semi-longitud d'onda

$$d_{pqr} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} > \frac{\lambda}{2}$$

En totes aquestes fórmules,  $n$  representa l'ordre de les reflexions que és produïxen a cada plan reticular, tingut compte de què el fenomen és ben diferent de la reflexió de la llum en una superfície polida. D'aquesta mateixa relació, per consegüent, es dedueix la condició que limita el nombre de taques de cada diagrama.

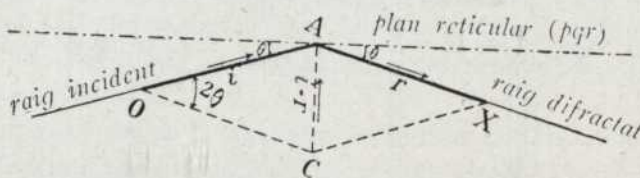


Fig. 2

El procediment que acabem d'indicar ha estat emprat en l'anàlisi de l'estructura de nombrosos cristalls, ja que aquesta es manifesta en els diagrames obtinguts que s'acostuma a nomenar *lauediagrames* en honor a l'iniciador d'aquests estudis. Les plaques cristallines que es sotmeten a l'estudi röntgenogràfic és poleixen amb esmeril de diferents números i per a donar-los-hi la deguda orientació hom empra l'aparell de moldre ideat pel prof. E. A. VÜLFING<sup>3</sup> o el del professor espanyol F. PARDILLO<sup>4</sup>. El temps d'exposició que cal donar-li depèn de la potència del tub productor de raigs X i de la transparència del cristall.

Les figures 3 i 4 reproduïxen dos lauediagrames del quarz on es pot veure l'esmentada relació de les taques amb determinats elements de simetria, i la disposició el·líptica de les taques de difracció corresponents als plans rectangulars que pertanyen a una mateixa zona cristallogràfica.

<sup>3</sup> *Neues Jahrb. f. Min. und Petrogr.*, t. 2, pàgs. 1-32, 1901.

<sup>4</sup> PARDILLO. "Aparato para dar en los cristales secciones de orientación definida" *Publ. de la Sec. de Cienc. Nat. Facult. de Cienc. de Barna*, pàgs. 13-20, 1918.

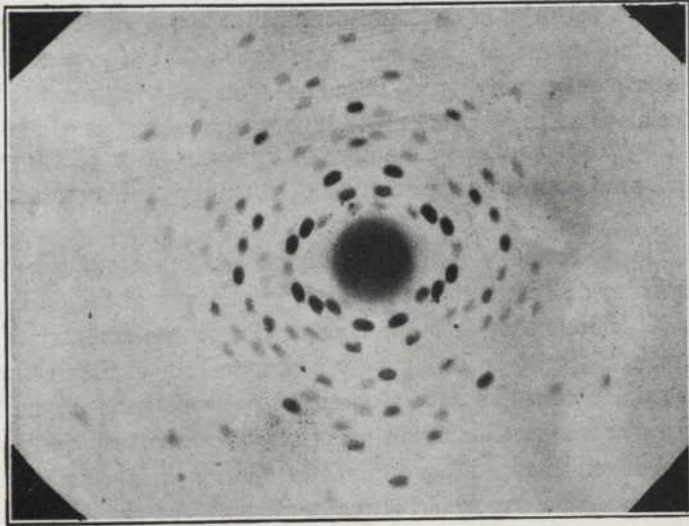


Fig. 3

Laue-diagrama d'un cristall de quars tallat normalment a la cara del prisma  $b \left\{ 10\bar{1}0 \right\}$

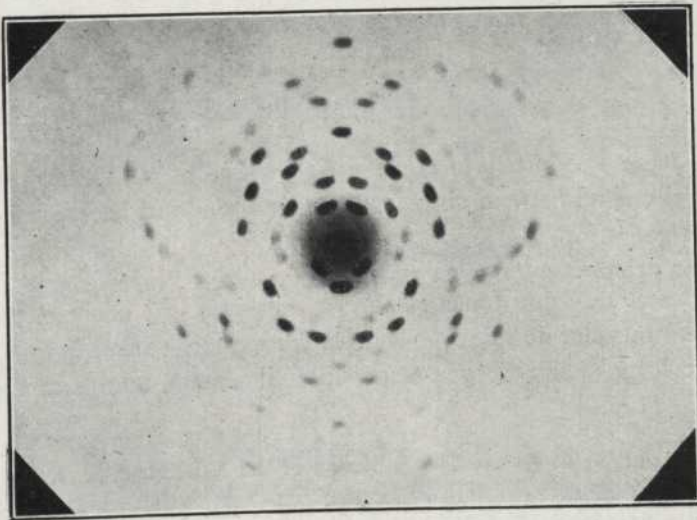


Fig. 4

Laue-diagrama d'un cristall de quars tallat normalment a una cara del romboèdre fonamental  $r \left\{ 10\bar{1}1 \right\}$

L'aventatge del mètode da LAUE consisteix en què serveix per fer l'estudi geomètric d'un cristall i obtenir la projecció dels seus plans reticulars, àdhuc en el cas en què es disposi únicament d'un petit fragment. Hi han canevas especials i taules ideades per WYCKOFF que permeten passar del lauediagrama (*Reflex-projection* dels autors alemanys) a la projecció gnomònica d'un cristall, amb ço que queda abreujat el càlcul d'una manera extraordinària.

El mètode té, també, alguns desavantatges, deguts a què no s'assenyala el caràcter polar de l'estructura cristallina, ja que, per al cas de la difracció dels raigs X, la intensitat és la mateixa en dos sentits contraris d'una mateixa direcció. Els cristalls es comporten sempre com si tinguessin un centre de simetria, encara que aquest no tingui pas existència. A més, tot eix de simetria d'ordre parell apareix acompanyat del corresponent plan perpendicular i inversament. D'aquesta manera la simetria restringida de les fases merièdriques no s'acusa en la major part dels casos.

#### METODE DE BRAGG

El físic anglès W. H. BRAGG i el seu fill W. L. BRAGG <sup>(5)</sup> formularen una enginyosa teoria sobre la reflexió dels raigs X en una família de plans reticulars paral·lels. Als treballs d'aquests investigadors es deu el coneixement exacte de nombrosos tipus d'estructures.

El fonament d'aquest mètode és el següent. Quan un feix heterogeni de raigs X arriba a una cara cristallina (*p q r*) únicament reflecteix la radiació en què

$$\lambda = 2 d_{pqr} \sin \theta$$

Variant l'angle  $\theta$  tindrem la reflexió d'altres radiacions i si aconseguim de fer girar al cristall haurem obtingut la reflexió de totes les radiacions per a les quals sigui  $\lambda < 2 d_{pqr}$ .

Aquest principi es posa en pràctica mitjançant l'*espectrògraf* ideat pels autors del mètode i que fonamentalment consisteix en: una escletxa que limita el feix incident de raigs X; una platina giratòria, sobre la qual es munta el cristall, que actua d'òrgan dispersiu, i, finalment, una placa fotogràfica

<sup>5</sup> W. H. and W. L. BRAGG. The Reflection of the X-Rays. *Proc. R. Soc. of London*, t. 88, pàgs. 428-438, 1913; t. 89, pàgs. 246-248, 1914.  
W. L. BRAGG. The Analysis of Crystals by the X Ray Spectrometer. *Proc. R. Soc. of London*, t. 89, pàgs. 468-489, 1914.  
W. L. BRAGG. Die Reflexion der Röntgenstrahlen. *Jahrb. der Radioaktivität und Elektronik*, t. II, pàgs. 346-391, 1914.  
W. H. and W. L. BRAGG. X-Rays and Crystal structure. London, 1915. (Hi ha una traducció francesa de Mlle. RIVIERE, París, 1921).

que registra els feixos difractats. La platina gira gràcies a un aparell de rellotgeria i el cristall es col·loca a sobre de manera que una cara o pla d'exfoliació contingui l'eix de gir i que aquest sigui paral·lel a l'esclatxa.

L'espectre obtingut sobre la placa fotogràfica consisteix en una sèrie de ratlles paral·leles i de diferent intensitat i disposició segons la naturalesa de la substància que s'assaja.

Si designem (fig. 5) per  $F$  l'esclatxa, per  $C$  l'eix de rotació de la cara  $A C B$ , tindrem que tot raig incident  $FC$  es reflectirà segons  $CI$ . Tracem l'arc de cercle  $FCI$  que passa per l'esclatxa i és tangent en  $C$  a la placa cris-

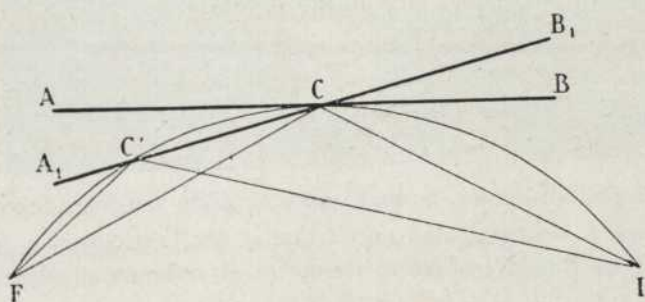


Fig. 5

talina. Si la cara del cristall gira col·locant-se en  $A_1 B C_1$  tindrem que el raig incident  $FC'$  es reflecteix segons  $C'I$ , ja que els angles de  $FC'$  i  $C'I$  amb el cristall són iguals als que formaven  $FC$  i  $CI$  (són inscrits al mateix arc). Amb ço queda demostrat que a mida que el cristall va girant, la reflexió dels raigs  $X$  d'igual  $\lambda$  es produeix sobre punts diferents d'aquell. D'això es treu gran partit, ja que és possible utilitzar un feix incident de gran obertura angular, abreujant així el temps d'exposició. Per altra part, emprant una gran porció del cristall, les irregularitats de llur superfície queden diluïdes en un efecte mig que permet obtenir millors imatges.

L'espectrògraf que acabem de descriure permet estudiar amb tota precisió la més petita ratlla que es produeixi. No té, gairebé, més defecte que la dificultat de mesurar sobre la placa fotogràfica la diferent intensitat dels feixos difractats. Per aquestes raons, es prefereix emprar l'espectròmetre amb cambra de ionització, basat en la propietat que tenen els raigs  $X$  de fer conductors els gassos que travessen.

El model utilitzat per BRAGG (fig. 6), el mateix que l'espectrògraf porta una esclatxa  $F$  que limita el feix incident i una platina giratòria on es plaça el cristall  $C$ . L'única diferència consisteix en què els raigs difractats són rebuts en una cambra de ionització en lloc d'emprar una placa fotogràfica. La cambra consisteix en un cilindre de llautó,  $AB$ , tancat per davant amb una

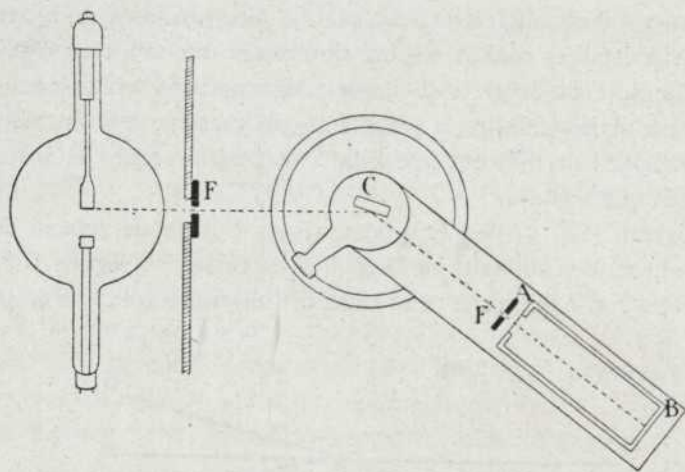


Fig. 6

planxa molt fina d'alumini, la qual, sense absorció sensible, deixa passar el feix de raigs X difractat, que queda limitat per l'esclatxa  $F'$ . En el llibre ja esmentat de BRAGG trobarà el lector tot el referent al maneig d'aquest aparell.

El professor F. RINNE<sup>6</sup> de Leipzig i els seus deixebles, han fet entrar en l'estudi de les estructures els espectres secundaris que s'obtenen de la reflexió sobre plans reticulars no verticals. Mitjançant un càlcul senzill es dedueix l'orientació dels plans reflectors i la valor dels angles de reflexió  $\frac{\pi}{2} - \theta$  i, per consegüent, l'equidistància dels plans reticulars. Els diagrames obtinguts (*Vollständige Spektraldiagramme*) donen dades molt més completes que els diagrames de BRAGG o *braggdiagrammes*. La fig. 7 dóna una vista de conjunt del laboratori del Prof. RINNE.

#### METODE DE DEBYE-SCHERRER

En 1916 els físics alemanys DEBYE i SCHERRER donaven a conèixer—a l'ensens que HULL a Amèrica—un nou mètode que permet obtenir simultàniament, sobre tots els plans reticulars d'un cristall, la reflexió d'un feix monocromàtic de raigs X. El cristall que s'estudia es redueix a pols molt fi

<sup>6</sup> RINNE. Röntgenographisches Feinbanstudien. *Abh. der math. phys. Kl. der Sächs Akad. der Wiss. Leipzig*, t. 38, núm. 3, 1921.

SEEMAN. Vollständige Spektraldiagramme von Kristallen. *Phys. Zeitsch.* t. 20, pàgines 169-174, 1919.

RINNE. Das Feinbanliche Wesen der Materie nach Vorbilde der Kristalle. 2.<sup>a</sup> edició. Berlín, 1922. (D'aquesta obra existeix una traducció espanyola del Dr. PARDILLO Madrid, 1923.)



Fig. 7

«Röntgenographisches Laboratorium» de l'Institut de Mineralogia i Petrografia de la Universitat de Leipzig  
(Foto grafia facilitada pel Cap de dit Institut, Prof. Dr. Friedrich v. RINNE)

de forma que els grans obtinguts tinguin un diàmetre inferior a 0,01 mm. Es comprèn, fàcilment, que entre aquests grans n'hi haurà un cert nombre convenientment orientats perquè és pugui produir la reflexió d'un feix monocromàtic de raigs X. Cada un d'aquests grans originarà un pincell de raigs difractats que es recollirà en una pel·lícula fotogràfica *A B C D E* muntada a l'interior d'una armadura cilíndrica o porta-film, segons ens indica la figura 8. En *O* es col·loca el cristall reduït a pols molt fi, adés en una capseta de paper resistent, adés aglomerat amb col·loidió, o qualsevulla altra substància amorfa. Les radiacions cal que siguin homogènies; el feix incident de raigs X es limita per un tub de plom *FG* d'un diàmetre inferior al del pilot de substància cristal·lina.

Tot l'aparell es tanca dintre d'una cambra de plom per tal d'evitar l'entrada de raigs paràsits i es fa en *C* un forat perquè puguin sortir els raigs no difractats i no donin lloc a afectes secundaris. La pel·lícula fotogràfica embolicada en paper negre perquè no es veli es pot muntar en una armadura cilíndrica com la de WESTGREN, encara que en la major part dels casos és millor emprar una armadura semicilíndrica com la de ALLARD<sup>7</sup> que representa la figura 9.

<sup>7</sup> ALLARD. "Détermination du réseau cristallin des substances microcristallines au moyen des diagrammes de poudres". *C. R. Acad. Scienc. Paris*, t. 186, pág. 638, 1928.



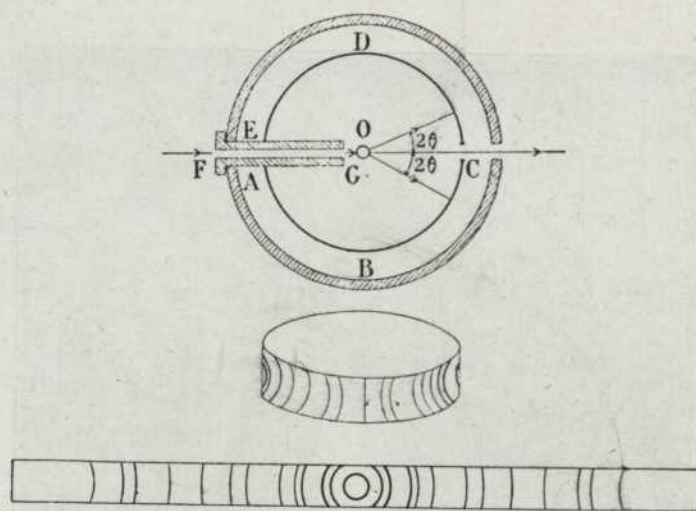


Fig. 8

Segons hem vist en la figura 8, l'espectre obtingut consisteix en una sèrie d'arcs de cercle, en un principi concèntrics. L'equidistància,  $2l$ , entre ratlles simètriques és relacionada amb l'abertura  $4\theta$  del con de raigs difractats per la relació

$$2l = R \times 4\theta$$

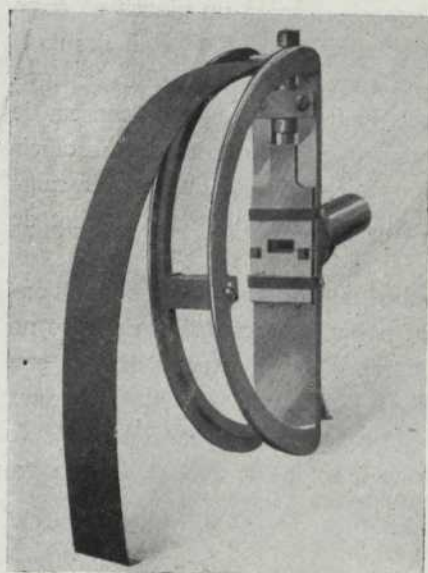


Fig. 9

en la qual  $R$  és el radi del cilindre porta-film. L'equidistància dels plans reticulars es dedueix per la fórmula habitual.

El mètode de HULL o de DEBYE-SCHERRER—emprat de preferència per a l'estudi dels metalls—ha permès estudiar l'estructura de nombroses substàncies com els precipitats cristallins que no es podien investigar per altre procediment degut a la petitesa dels cristalls. La seva sensibilitat és extraordinària, fins al punt que permet distingir una barreja de clorur potàssic i fluorur sòdic d'una altra integrada per clorur sòdic i fluorur potàssic, ja que les ratlles produïdes per les quatre substàncies no ocupen exactament el

mateix lloc de l'espectre, i, per consegüent, l'espectre de la barreja varia segons els cossos que la formen, encara que existeixin sempre els mateixos anions i cations. Per a l'estudi dels complexos químics, al·ligacions metàl·liques i barreges isomòrfes, etc., és de gran utilitat el mètode que acabem de descriure.

#### METODE DE BOHLIN

És una modificació no pas important de l'anterior. El badall que limita el feix incident de raigs X, la superfície que suporta el pols cristallí i la pel·lícula fotogràfica estan en una mateixa circumferència. En aquestes condicions, l'efecte ve a ésser semblant al del cristall giratori. Sobre el mètode anterior té l'avantatge de què les ratlles són més clares i que el temps d'exposició és més curt. L'inconvenient fonamental consisteix en què és necessària una molt major quantitat de pols cristallí per a la preparació de tres vistes diferents, una per a cada un dels xassis que constitueixen el dispositi-

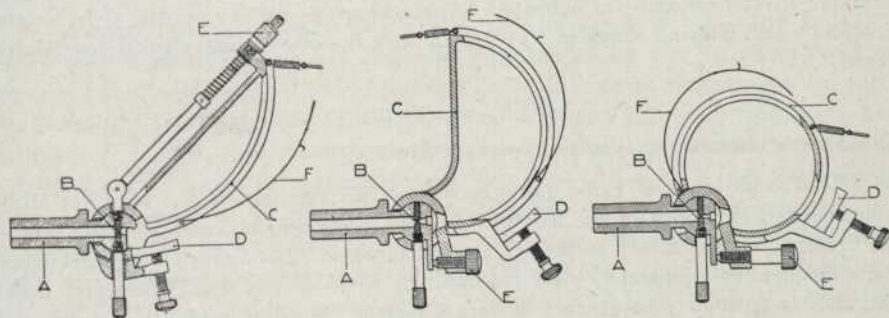


Fig. 10

*Loc de tres xassis portafilms que constitueixen el dispositiu de BOHLIN*

A, tub que limita el feix incident de raigs X. B, escaleta graduable. C, porta-film circular muntat sobre un suport mòbil al voltant de l'escaleta prè a l'eix. D, peça metàl·lica destinada a mantenir el pols metàl·lic sobre la mateixa superfície cilíndrica que la pel·lícula fotogràfica. E, regulador per desplaçar el pols davant dels raigs X, actuant sobre el porta-film. F, llauna d'acer, destinada a aplicar la pel·lícula sobre el suport circular.

tiu de BOHLIN<sup>(8)</sup> que reproduïm esquemàticament en la fig. 10. El primer d'aquests xassis permet la determinació de desviacions que corresponen a un angle  $\theta$  de la fórmula clàssica comprès entre 7 i 27 graus; el segon els comprès entre 20 i 54, i el tercer entre 50 i 90 graus.

Mitjançant l'ús de l'equip BOHLIN hom pot investigar un pols cristallí en tot el domini de reflexió comprès entre 7 i 90 graus per a l'angle  $\theta$ . La construcció de l'aparell permet que el càlcul de la posició de les ratlles sigui ràpid i fàcil. Els nombrosos inconvenients que presenta aquest mètode fan que no tingui tanta acceptació com els descrits anteriorment.

. CANDEL VILA.

(Acabarà).

<sup>8</sup> *Revue des Ets. GAIFE-GALLOT & PILON, de Paris, t. 6, núm. 2, pàgs. 17-18, 1928.*