

La structure des atomes et des molécules : révélée par les rayons X

Autor(en): **Weigle, J.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **14 (1932)**

PDF erstellt am: **15.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-740788>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

LA STRUCTURE DES ATOMES ET DES MOLÉCULES

RÉVÉLÉE PAR LES RAYONS X¹

PAR

J. WEIGLE

(Avec 7 fig.)

I. INTRODUCTION.

Un atome est constitué par un noyau positivement chargé (portant presque toute la masse atomique) autour duquel gravitent des électrons. Envoyons sur cet édifice électrique des ondes électromagnétiques de grande fréquence (des rayons X) et observons ce qui va se passer. Sous l'influence du champ électrique alternatif de l'onde, les électrons vont se mettre à vibrer tandis que le noyau, vu sa grande masse, restera pour ainsi dire immobile. Les électrons agiront donc comme de petites antennes de T.S.F. et chacun enverra dans l'espace une onde électromagnétique secondaire, d'une fréquence égale à celle avec laquelle il décrit ses vibrations. C'est ce phénomène de redistribution de l'énergie (qu'on appelle diffusion) que nous voulons considérer, car il peut nous donner des renseignements intéressants sur les électrons auxquels il est dû.

Restreignons tout d'abord le problème. Supposons que l'intensité des rayons X incidents soit suffisamment petite (ce qui

¹ Conférence faite aux colloques de Physique de l'Université de Genève.

est toujours réalisé en pratique) pour que l'amplitude des mouvements vibratoires des électrons soit très petite par rapport aux dimensions atomiques. Les forces qui lient les électrons aux atomes peuvent alors être considérées comme élastiques (proportionnelles à la déformation). D'autre part, choisissons pour l'onde incidente une fréquence beaucoup plus grande que celle avec laquelle les électrons vibreraient sous l'influence des seules forces qui les attachent aux atomes. Du point de vue de l'onde incidente, les électrons agiront alors comme s'ils étaient libres, c'est-à-dire qu'ils vibreront en suivant exactement les variations du champ électrique de l'onde. Les ondes secondaires diffusées par les électrons auront donc la même longueur d'onde que l'onde incidente. Cette restriction est importante. Elle nous permet en effet de traiter notre problème par les méthodes de la physique classique, méthodes beaucoup plus simples que celles de la mécanique quantique ¹. Voyons maintenant ce que cette restriction nous impose au point de vue expérimental. On peut diviser les électrons d'un atome en différents groupes qu'on appelle K, L, M, etc., dont les électrons auront approximativement la même énergie. Le groupe (ou couche) K a ses électrons placés au voisinage immédiat du noyau; leurs vibrations naturelles produisent les rayons X de la série K. Le groupe L donne la série L; les électrons formant ce groupe sont placés plus loin du noyau que ne l'étaient les électrons K; ils sont donc moins fortement attachés à l'atome et leurs vibrations naturelles, ou si l'on veut les rayons X qu'ils peuvent émettre, auront une fréquence plus petite que celle de la série K. On voit donc que, pour satisfaire à notre restriction, il suffira d'envoyer sur l'atome considéré des rayons X de longueur d'onde plus petite que celle des rayons X les plus durs qu'il pourrait émettre. C'est à cette condition seulement que s'appliquera ce qui suit.

Les ondes secondaires diffusées par les électrons d'un même

¹ Cette assertion n'est pas juste. Il faut en effet tenir compte, dans les problèmes de diffusion, d'un terme correctif quantique dû à la diffusion non cohérente de l'effet Compton. Mais dans cette étude superficielle, nous laisserons de côté cette correction, importante du reste.

atome ou d'une même molécule sont cohérentes, c'est-à-dire qu'elles peuvent interférer entre elles. Cela provient du fait qu'elles ont toutes une origine commune, à savoir, l'onde incidente qui fait vibrer tous les électrons à l'unisson. Si les molécules sont séparées les unes des autres, comme dans un gaz, par des distances qui sont grandes par rapport à la longueur d'onde des rayons X incidents, les ondes diffusées par deux molécules décrivent des chemins très différents (mesurés en longueur d'onde) pour atteindre l'endroit où on les observe. Ainsi ces ondes n'interférant plus, leurs intensités seules s'ajouteront. Dans les liquides ou les solides, par contre, il faudra tenir compte de deux genres d'interférences des ondes diffusées: des interférences intramoléculaires provenant des ondes émises par les électrons d'une même molécule et des interférences intermoléculaires. Nous restreindrons notre étude aux gaz seuls et par conséquent nous ne parlerons que d'interférences intramoléculaires.

II. ONDES DIFFUSÉES PAR UN ATOME COMPOSÉ DE DEUX ÉLECTRONS FIXES.

Supposons un atome imaginaire et fixe composé de deux électrons e_1 et e_2 (figure 1). Une onde plane polarisée (front de l'onde parallèle à la ligne joignant les deux électrons et champ

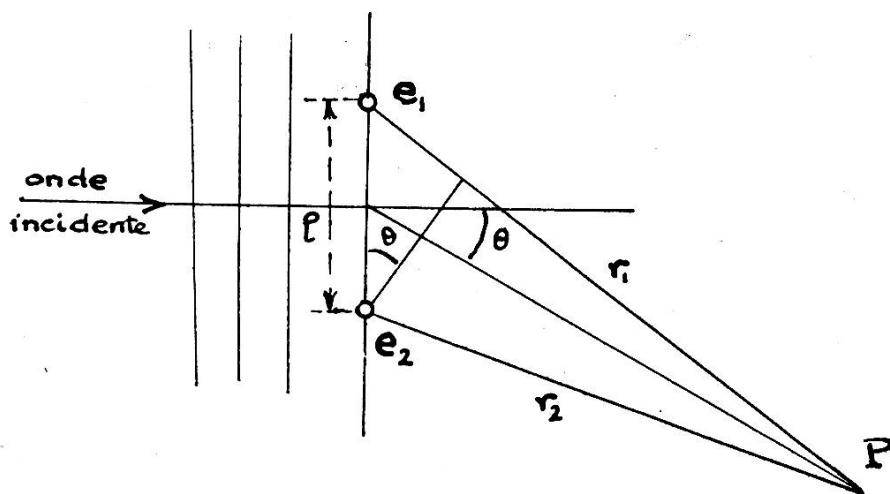


Fig. 1.

électrique perpendiculaire au plan du papier) tombe sur cet atome. Calculons l'intensité de la radiation diffusée au point P.

Nous supposons P placé suffisamment loin de l'atome pour qu'en première approximation on puisse considérer r_1 et r_2 comme parallèles. L'onde diffusée par l'électron e_1 arrivera en P avec un retard de $\frac{l \sin \theta}{c}$ (c vitesse de la lumière) sur l'onde diffusée par e_2 . On trouve alors, par un calcul facile, que l'intensité I de l'onde arrivant en P est donnée par:

$$I = AE^2 \left(1 + \cos \left(\frac{2\pi l}{\lambda} \sin \theta \right) \right),$$

A étant une constante qui détermine l'énergie diffusée par un seul électron et E^2 mesurant l'intensité des rayons X incidents.

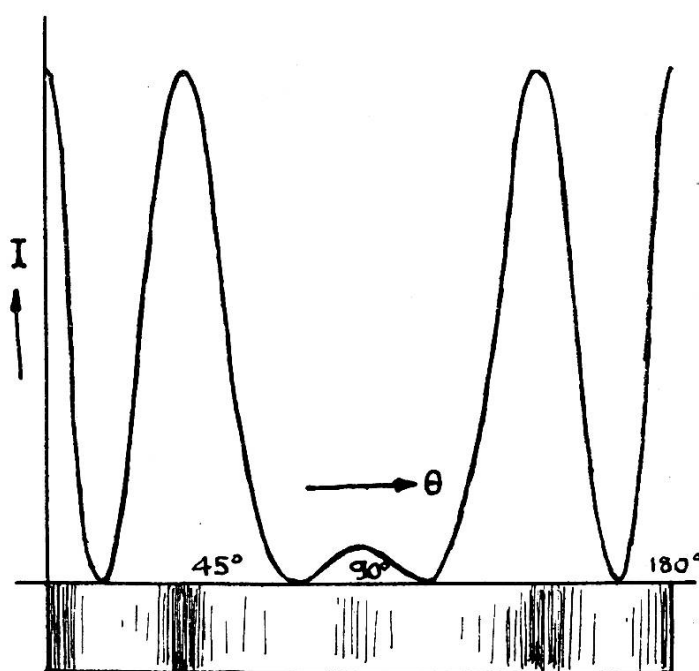


Fig. 2.

On a représenté sur la figure 2 les variations de l'intensité diffusée en fonction de l'angle θ sous lequel on regarde l'atome (on a posé $\frac{2\pi l}{\lambda} = 10$).

Avec un dispositif expérimental semblable à celui de la

figure 3, on obtiendrait donc, sur un film photographique, des noircissements dessinés au bas de la figure 2.

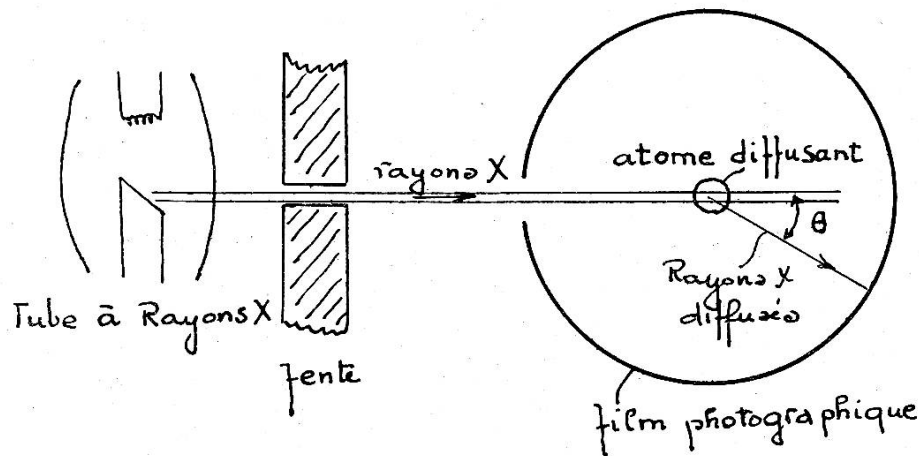


Fig. 3.

Mesurant les angles $\theta_1, \theta_2, \theta_n$ correspondant aux minima d'intensité, on peut alors poser:

$$\frac{2\pi l}{\lambda} \sin \theta_n = (2n + 1)\pi,$$

et, connaissant la longueur d'onde λ des rayons X employés, on peut alors, par cette formule, calculer l , c'est-à-dire la distance entre les deux électrons. La diffusion des rayons X et les interférences qui en résultent, nous permettent donc de voir en quelque sorte à l'intérieur des atomes, de mesurer spatialement les distances qui séparent les briques dont sont faits les édifices atomiques. La diffusion des rayons X est la seule méthode expérimentale développée par la physique moderne qui ait cette puissance et l'on a pu dire que ce phénomène constituait un microscope à rayons X, microscope qui nous donne la possibilité de « voir » les atomes.

L'exemple d'un atome à deux électrons, qui nous a permis d'établir très simplement ces propriétés, n'a du reste aucune importance. Il aurait fallu, en effet, pour être rigoureux, tenir compte de toutes les positions possibles des électrons autour du noyau et de toutes les orientations possibles de l'atome lui-même par rapport à la radiation incidente. C'est ce que nous allons faire.

III. DIFFUSION PAR UN GAZ MONOATOMIQUE.

Distribution des électrons à l'intérieur d'un atome.

Supposons qu'une onde plane (de rayons X) de longueur d'onde λ tombe suivant l'axe des x sur un atome placé au centre de coordonnées. L'amplitude du vecteur électrique de l'onde étant E , on trouve qu'à une distance R de l'atome faisant avec l'axe x un angle θ , les ondes diffusées par les électrons de l'atome ont une intensité:

$$I = \frac{\varepsilon^4 E^2}{\mu^2 c^4 R^2} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \left[\sum_n e^{\frac{2\pi i}{\lambda}[(\alpha-1)x_n + \beta y_n + \gamma z_n]} \right]^2, \quad (1)$$

où x_n, y_n, z_n , sont les coordonnées du $n^{\text{ième}}$ électron de l'atome, ε et μ sont respectivement la charge et la masse de l'électron, c est la vitesse de la lumière, α, β et γ les cosinus directeurs de R . La somme de la parenthèse est étendue à tous les électrons de l'atome.

Si l'atome n'avait qu'un seul électron, l'intensité deviendrait:

$$I = \frac{\varepsilon^4 E^2}{\mu^2 c^4 R^2} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}, \quad (2)$$

ou alors, s'il n'y avait pas d'interférence entre les ondes diffusées par les différents électrons de l'atome, on aurait trouvé pour I , z fois cette quantité (2) pour un atome contenant z électrons. On voit donc que la parenthèse de l'expression (1) représente en quelque sorte la structure de l'atome, car c'est elle qui contient le résultat des interférences qui, elles-mêmes, proviennent des différentes positions des électrons, autrement dit de l'architecture de l'atome. C'est pourquoi on a donné à cette parenthèse le nom d'« Atomfaktor ».

Les mesures expérimentales de la diffusion des rayons X dans les gaz font intervenir un grand nombre d'atomes orientés au hasard. Pour pouvoir comparer les résultats expérimentaux avec (1), il faudrait prendre la moyenne de cette expression pour

toutes les orientations possibles des atomes. Mais ici la mécanique quantique nous arrête pour nous dire qu'on ne peut pas parler de la position d'un électron et que, seule, la probabilité de cette position a un sens. Autrement dit, tout doit se passer dans l'atome comme si chaque électron était étalé d'une façon non homogène dans l'espace qui entoure le noyau. On peut donc parler d'une densité électronique ν ne dépendant en première approximation que de la distance ρ au noyau. Or nous possédons deux méthodes théoriques nous permettant de calculer ν . Et ces deux méthodes donnent des résultats sensiblement concordants. L'une, due à Hartree¹, qu'on appelle la méthode des « self-consistent fields », fait appel à une suite d'approximations successives. L'autre, due à Thomas² et Fermi³, traite les électrons entourant le noyau comme une distribution en équilibre statistique. Pour chaque atome, on peut donc calculer ν et nous allons voir que la mesure de l'intensité des rayons X diffusés en fonction de l'angle θ permet de vérifier ces prédictions théoriques. Si l'on appelle $F(\theta)$ l'« Atomfaktor », on trouve théoriquement :

$$F(\theta) = \int_0^{\infty} 4\pi\rho^2\nu \frac{\sin\left(\frac{4\pi}{\lambda}\sin\frac{\theta}{2}\rho\right)}{\frac{4\pi}{\lambda}\sin\frac{\theta}{2}\rho} d\rho. \quad (3)$$

D'autre part, si l'on divisait l'intensité diffusée, mesurée expérimentalement, par $(1 + \cos^2\theta)$, on voit d'après (1) que l'on obtient une valeur proportionnelle à F . Ce sont donc les variations en fonctions de θ de cette grandeur qu'il faudra comparer avec l'expression théorique (3). La figure 4 donne F de l'argon exprimé en fonction de $\sin\frac{\theta}{2}$ calculé théoriquement au moyen de (3). Les points représentent les valeurs expérimentales obtenues avec $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$.

On voit que la concordance est excellente entre la théorie et l'expérience. D'autres mesures ont été faites par différents au-

¹ HARTREE, *Camb. Phil. Soc. Proc.* 24, 89 (1928).

² THOMAS, *Camb. Phil. Soc. Proc.*, 23, 542 (1927).

³ FERMI, *Zeit. für Phys.*, 48, 73 (1928).

teurs et différentes méthodes sur un grand nombre d'atomes allant de l'hydrogène à l'or. Pour chacun des résultats obtenus, la concordance entre la théorie et l'expérience est très bonne. On peut donc affirmer aujourd'hui que la structure électronique des atomes prévue par la théorie correspond exactement à la « vue » que nous en donne le « microscope » à rayons X dont nous parlions plus haut. C'est là un pas en avant considérable dans

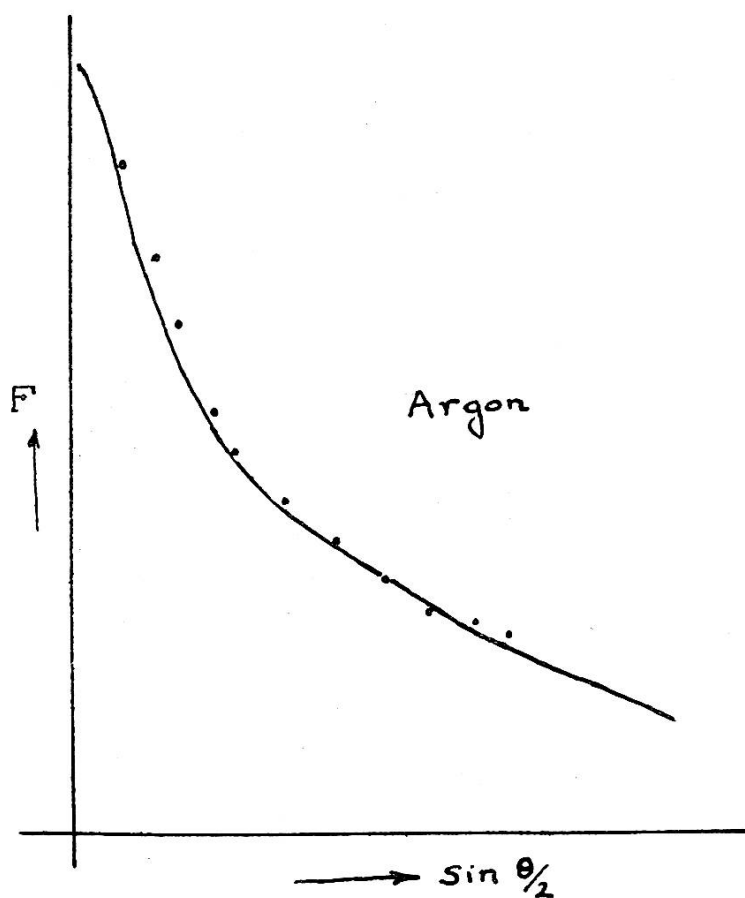


Fig. 41.

cette longue avenue qui conduit les physiciens vers une représentation exacte de la structure de la matière. Après avoir découvert que la matière était faite d'atomes et que ceux-ci, à leur tour, étaient construits avec des électrons, il fallait déterminer comment les atomes étaient arrangés dans les solides (structure des cristaux) et ensuite comment les électrons se

¹ WOLLAN, *Phys. Rev.*, 37, 862 (1932).

répartissaient dans les atomes (structure électronique des atomes). Grâce aux rayons X, on peut aujourd'hui considérer ces deux problèmes fondamentaux comme résolus. Cependant il en existe un troisième auquel les rayons X sont venus apporter leur contribution. En effet, les corps chimiques avec lesquels la nature nous met en contact ne sont pas en général monoatomiques. Ils sont constitués par des molécules formées par la réunion rigide de plusieurs atomes différents. Dernièrement, Debye a pu montrer expérimentalement et théoriquement que les rayons X nous permettaient de mesurer l'architecture des molécules, de montrer comment les atomes étaient placés dans les molécules et à quelle distance les uns des autres ils se trouvaient. C'est ce que nous allons voir dans le paragraphe qui suit.

IV. DIFFUSION DES RAYONS X PAR UNE MOLÉCULE.

Structure des molécules.

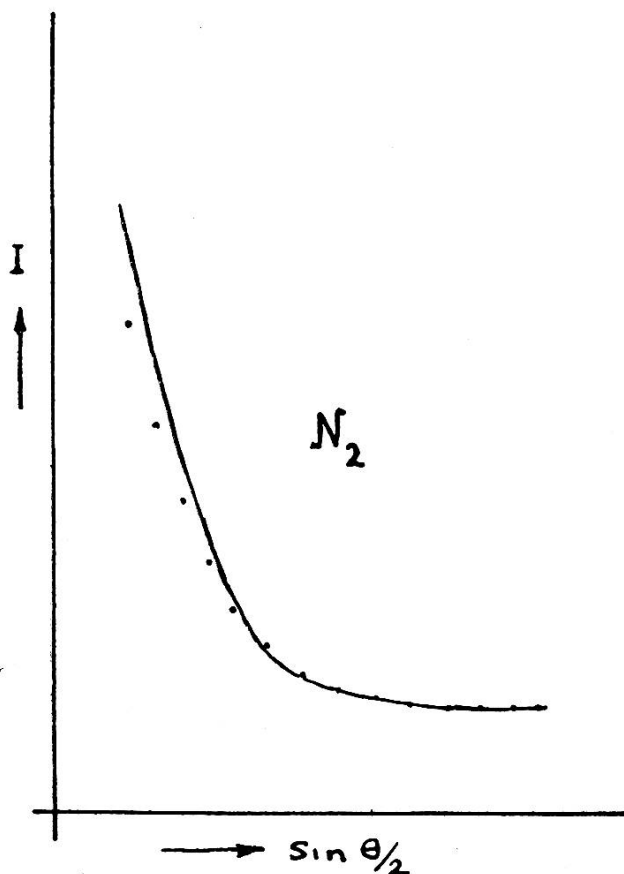
En procédant comme dans le cas d'un atome seul, on trouve que l'intensité par molécule diffusée dans la direction θ par des molécules orientées au hasard est donnée par:

$$I = \frac{\varepsilon^4 E^2}{\mu^2 c^4 R^2} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \sum_i \sum_j F_i F_j \frac{\sin \left(\frac{4\pi}{\lambda} \rho_{ij} \sin \frac{\theta}{2} \right)}{\frac{4\pi}{\lambda} \rho_{ij} \sin \frac{\theta}{2}}, \quad (4)$$

où les atomes constituant la molécule sont numérotés par i et j ; F_i et F_j sont les « Atomfaktor » des atomes i et j respectivement, et ρ_{ij} représente la distance entre l'atome i et l'atome j . D'après ce que nous avons vu dans le paragraphe précédent, on connaît d'avance les F qu'on a pu, soit calculer, soit mesurer expérimentalement. Considérons premièrement des molécules simples comme celles faites de deux atomes semblables (H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 , etc.). La formule (4) devient alors:

$$I = \text{const.} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} 2 F^2 \left(1 + \frac{\sin \left(\frac{4\pi}{\lambda} \rho \sin \frac{\theta}{2} \right)}{\frac{4\pi}{\lambda} \rho \sin \frac{\theta}{2}} \right). \quad (5)$$

On a tracé sur la figure 5 la courbe représentant l'expression (5) en prenant pour ρ la valeur $1,1 \cdot 10^{-8}$ cm. Les points expérimentaux suivent exactement, comme on le voit, la courbe théorique. Le « microscope » à rayons X permet donc de dire

Fig. 5¹.

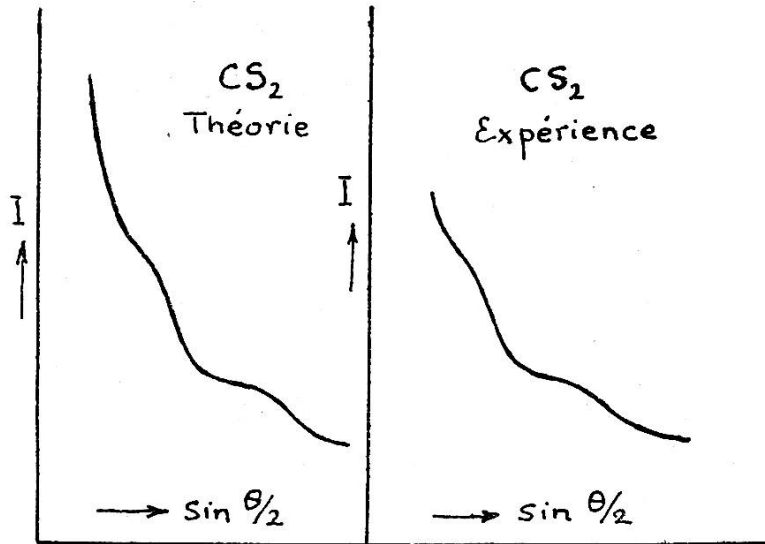
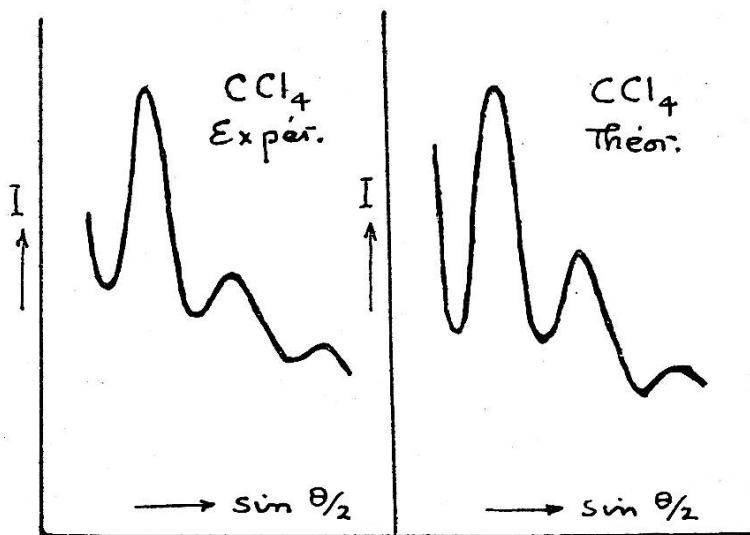
que la distance qui sépare les deux atomes N de la molécule de N₂ est de $1,1 \cdot 10^{-8}$ cm. Pour O₂, on a trouvé $\rho = 1,2 \cdot 10^{-8}$ cm.

Dans la figure 6, les courbes théoriques et expérimentales pour CS₂ sont données.

Pour cette molécule, on trouve que l'atome de carbone est placé sur la ligne qui joint les deux atomes de soufre et que la distance qui sépare ces deux atomes est de $3,0 \cdot 10^{-8}$ cm. Pour le

¹ GAJEWSKI, *Phys. Zeit.*, 33, 122 (1932).

CO_2 , les mêmes résultats se vérifient avec une distance $2,2 \cdot 10^{-8}$ cm. Les courbes des molécules plus compliquées se compliquent elles aussi. On trouvera dans la figure 7 celles relatives au CCl_4 .

Fig. 6¹.Fig. 7².

¹ GAJEWSKI, *loc. cit.*

² BEWILOGUA, *Phys. Zeit.*, 32, 265 (1931).

Les mesures de diffusion par ces molécules montrent qu'elles ont une structure tétraédrique, le carbone étant placé au centre du tétraèdre et les atomes de chlore à chacun de ses sommets. On trouve que la distance entre deux atomes de chlore est de $2,99 \pm 0,03 \cdot 10^{-8}$ cm avec des rayons X de longueur d'onde $\lambda = 1,539 \text{ \AA}$, $2,98 \pm 0,01 \cdot 10^{-8}$ cm avec $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$, et $3,00 \pm 0,05 \cdot 10^{-8}$ cm avec $\lambda = 1,94 \text{ \AA}$. On voit d'après ceci avec quelle exactitude remarquable les rayons X peuvent servir à arpenter les molécules.

Pour le CHCl_3 , on trouve encore une structure tétraédrique, mais les distances ont changé. On peut du reste prévoir que le remplacement d'un atome de chlore par un atome d'hydrogène doit produire un effet considérable sur les dimensions de la molécule. Les rayons X donnent $\rho_{\text{Cl-Cl}} = 3,11 \pm 0,05 \cdot 10^{-8}$ cm, tandis que pour CH_2Cl_2 , on trouve $\rho_{\text{Cl-Cl}} = 3,23 \pm 0,1 \cdot 10^{-8}$ cm.

Ces quelques exemples suffiront à donner une idée claire de la puissance de cette méthode d'investigation et de mensuration des molécules.

Pour terminer, on trouvera dans la liste bibliographique ci-dessous des renseignements plus complets sur ces recherches.

EHRENBERG et SCHÄFER, *Phys. Zeit.*, 33, 47 (1932) (Atomfaktor).

DEBYE, *Phys. Zeit.*, 41, 419 (1930).

BEWILOGUA, *Phys. Zeit.*, 32, 265 (1932).

EHRHARDT, *Phys. Zeit.*, 33, 605 (1932).

GAJEWSKI, *Phys. Zeit.*, 33, 122 (1932).

COMPTON, *X rays and Electrons*. Macmillan, Londres.

WOLLAN, *Rev. of modern Physics*, 4, 205 (1932).