O Hört! es grollt ein Ungeheuer,
Es stürzet her in Saus und Braus;
Es klappert, pfeifet, speiet Feuer,
Es schwindet hin in Kluft und Graus.

C'est un chronogramme rappelant le passage du premier train sur la nouvelle ligne de chemin de fer Ettelbruck-Trois-Vierges. On trouvera comme date l'année 1867.

Un cordial merci encore à l'adresse de notre nouveau membre, M. Jean Dichter, instituteur à Ettelbruck, qui avait bien voulu se charger de nous conduire.

Sur l'application de la diffraction intra-moléculaire des rayons X et des électrons à l'étude de la structure des molécules*)

par A. GLODEN.

La diffraction des rayons X a d'abord été appliquée par Laue à l'étude des structures cristallines; plus tard celle des faisceaux cathodiques a permis d'obtenir une confirmation des résultats obtenus antérieurement par la méthode des rayons X.

On a réalisé depuis des phénomènes de diffraction avec des corps non cristallisés, gazeux ou même liquides. Nous nous proposons de montrer dans ce travail, comment ils ont été utilisés à la détermination de la structure géométrique des molécules d'un grand nombre de substances.

Nous indiquerons d'abord les différences qu'il y a entre la diffraction par les cristaux, et celle opérée par les corps gazeux et liquides. Dans un cristal, la diffraction est produite par tous les atomes du cristal. Pour les corps non cristallisés, il est possible que les rayons diffractés, émanant d'atomes de molécules différentes, interfèrent et ne produisent pas d'effet visible; c'est le cas relativement simple des corps gazeux. Il se peut encore que l'énergie diffractée provienne en partie de la superposition de rayons diffractés provenant des atomes d'une même molécule, et en partie de rayons diffractés provenant d'atomes de molécules distinctes; c'est le cas plus compliqué des liquides.

L'examen des figures de diffraction et, plus généralement, l'étude de l'énergie diffractée permettent de faire des conclusions sur la structure des molécules. Nous examinerons d'abord le cas des corps gazeux, puis celui des liquides.

*) Les chiffres dans le texte renvoient aux articles indiqués à la fin du présent travail.

A. *Diffraction intra-moléculaire dans les corps gazeux.*

La disposition des molécules d'un corps gazeux résultant de la théorie cinétique explique l'extinction d'énergie des rayons diffractés provenant d'atomes de molécules différentes. Il est en effet possible, par suite de l'agitation continuelle des molécules, que dans toutes les directions de l'espace de tels rayons se détruisent mutuellement. La diffraction dans laquelle interviennent seulement les rayons émanant d'atomes d'une même molécule, sera dite intra-moléculaire.

Nous allons indiquer les résultats expérimentaux obtenus dans cette voie. On a opéré principalement sur des vapeurs. Debye, Bewilogua et Ehrhardt ont fait les premières recherches expérimentales à ce sujet. (1). Ils ont produit successivement la diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X avec des vapeurs de CCl_4, de $CHCl_3$, de CH_2Cl_2 et CH_3Cl. Après avoir montré que la diffraction dans les différents cas était bien intra-moléculaire, ils ont conclu à partir des anneaux de diffraction repérés par voie photographique que les atomes de Cl dans CCl_4 étaient disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier d'arête a = 3,1 A°. (1 A° = 10^{-8} cm).

H. Mark et K. Wierl (2) ont fait des expériences analogues en utilisant des faisceaux cathodiques. Dans le cas du CCl_4 ils ont également repéré les rayons diffractés par voie photographique. Il est intéressant au point de vue pratique qu'ils aient obenu des anneaux de diffraction avec un temps de pose égal à quelques secondes, alors qu'avec la même disposition il fallait 3 heures avec les rayons X. Dans des recherches ultérieures, avec des électrons de 45 000 volts, ils ont même réduit le temps de pose à une fraction de seconde.

Les mêmes expérimentateurs ont employé les formules établies pour la diffraction des rayons X pour calculer a.

Ces formules sont: $\sin \Theta' = \frac{5\lambda}{8a}$, $\sin \Theta'' = \frac{9\lambda}{8a}$ etc.

Θ' et Θ'' y désignent les angles de déviation pour les maxima, λ la longueur d'onde des rayons X employés, a l'arête du tétraèdre moléculaire.

Mais il n'est pas établi que l'électron subissant l'action des électrons et des protons d'un atome ait encore un groupe d'onde satellistes dont λ se calcule daprès la formule de de Broglie:

$$\lambda = h \sqrt{1-\beta^2} \; / m_0 \, v \quad \text{ou}$$

$$\lambda = h \; / m_0 \, v \quad \text{pour les vitesses faibles.}$$

Il est sûr que l'électron subit de la part de l'atome une autre action que les rayons X, et il faut prendre en considération l'action

réciproque de l'électron et de l'atome avant de pouvoir faire, à partir de la diffraction des électrons, des calculs exacts sur la structure de la molécule dont les atomes produisent la dispersion.

Des expériences de H. Mark et K. Wierl on peut conclure que la diffraction intra-moléculaire des électrons est réalisable avec les molécules employées. Mais les résultats expérimentaux pourront certainement être mieux utilisés, une fois que la théorie complète du phénomène sera établie.

Debye a donné la théorie complète de la diffraction intra-moléculaire de rayons X. Mais à mon avis il serait possible d'avoir une théorie plus générale se basant sur la mécanique quantique. Une déduction des formules de diffraction à partir des principes de la nouvelle mécanique amènerait un accord plus étroit avec l'expérience.

La théorie de Debye permet pourtant de prévoir entre autres le fait suivant: Si le nombre atomique de l'atome central d'une molécule tétraédrique augmente, l'arête de tétraèdre doit augmenter. Considérons les cas de CCl_4 et de $Ge\,Cl_4$. Les nombres atomiques de C et de Ge sont respectivement 6 et 32. Considérons la formule $\sin\Theta = \frac{5\lambda}{8a}$ (1er maximum). Elle montre que, si, pour une même valeur de λ a augmente, Θ doit diminuer. Or, l'expérience montre nettement pour le diagramme du $Ge\,Cl_4$ des anneaux plus petits que pour CCl_4. Donc les angles de déviation correspondants au maxima sont plus petits, et il est démontré que la distance des atomes aux sommets du tétraèdre augmente avec le nombre atomique. Il en résulte encore que la distance de l'atome central aux 4 atomes occupant les sommets du tétraèdre augmente avec le nombre atomique. — Les travaux de Rumpf sur le tétrabromure de C ont donné aussi une vérification de ce fait. (4)

H. Mark et K. Wierl ont encore examiné un grand nombre de substances dont CS_2, $Si\,Cl_4$, $C_2\,H_2\,Cl_2$, $C_2\,H_4\,Cl_2$, $C_6\,H_6$, $C_6\,H_{12}$, $C_6\,H_{14}$. (3) Tous les résultats obtenus ne sont pas encore publiés.

Nous allons indiquer ceux obtenus par diffraction électronique sur la structure moléculaire du benzène et du cyclohexane. (2) On sait par l'analyse à l'aide des rayons X du benzène et de plusieurs de ses dérivés que l'anneau benzénique dans le réseau cristallin s'approche beaucoup d'un hexagone régulier plan; la distance de 2 atomes de C voisins est 1,42 A°. Au contraire il faut s'attendre pour la distance mentionnée, dans le cas du benzène hydraté, en se basant sur les résultats de l'analyse par rayons X, une valeur de 1,55 A°. C'est la distance normale pour des atomes de C en liaison aliphatique.

En se plaçant dans les mêmes conditions d'expérience pour le benzène et le cyclohexane, H. Mark et K. Wierl ont obtenu des

anneaux de diffraction très semblables pour les 2 cas. Seulement ils trouvent dans le cas du benzène une distance de 1,4 A° avec un hexagone plan, dans le cas du cyclohexane une distance de 1,5 A° avec un anneau gauche.

Des mesures de diffraction électronique ont encore été utilisées à la détermination de la distance des atomes de C du cyclopentane. Celui-ci ayant des atomes de C à liaison aliphatique, on devait trouver 1,5 A° pour la distance des atomes de C, et c'est ce que l'expérience a donné.

Pour de l'éthylène dichloré, on a obtenu des diagrammes différents pour les deux modifications connues de cette substance, à partir desquels ont été calculées les distances des atomes de C pour les 2 modifications.

Les résultats des expériences sur le benzène et quelques autres composés montrent que les distances d'atomes caractéristiques, évaluées par des diagrammes de rayons Röntgen à l'état cristallin de la substance, se conservent pour la molécule libre.

En général, la diffraction électronique intra-moléculaire a donné pour beaucoup de cas une confirmation des structures établies en stéréochimie. Elle a encore permis de préciser des points sur lesquels la stéréochimie ne pouvait donner aucun renseignement, mais que nous n'avons pas l'intention de décrire ici.

B. *Diffraction intra-moléculaire dans les liquides.*

Dans un liquide le phénomène de diffraction se passe autrement que dans un corps gazeux, le rayonnement global diffracté par les atomes d'une molécule n'éteignant pas complètement le même rayonnement des atomes d'une autre. Aussi l'énergie diffractée se compose-t-elle de 2 termes: d'un terme provenant de rayons diffractés par les atomes de toutes les molécules prises dans leur ensemble, et d'un autre terme provenant des rayons diffractés par les atomes d'une même molécule. Nous disons que nous avons une diffraction intermoléculaire et une diffraction intra-moléculaire. On voit bien la différence avec la diffraction des corps gazeux.

Pour étudier les liquides au point de vue de la diffraction, (5) on pourrait en principe opérer de la façon suivante: En retranchant de l'énergie diffractée totale la part provenant de la diffraction intermoléculaire, on trouverait la part provenant de la diffraction intra-moléculaire ce qui permettrait de faire des conclusions sur la structure de la molécule.

Au point de vue pratique ce procédé est pénible, car il est très difficile de calculer l'énergie diffractée intermoléculaire même dans les cas les plus simples.

P. Debye a tourné la difficulté d'une façon très élégante. Nous

allons dans ce qui suit esquisser sa méthode, en négligeant la polarisation éventuelle des rayons diffractés.

P. Debye s'est d'ailleurs occupé seulement de la diffraction des rayons X. De plus il considérait le cas spécial du Hg, qui étant un liquide monoatomique, permettait d'obtenir des résultats assez simples.

En désignant par N le nombre d'atomes de Hg contenus dans un volume V, l'intensité du rayonnement diffracté, en admettant qu'il n'y ait pas d'interférence entre les rayons diffractés par les atomes s'écrit:

$$I = \psi^2 N \quad (I)$$

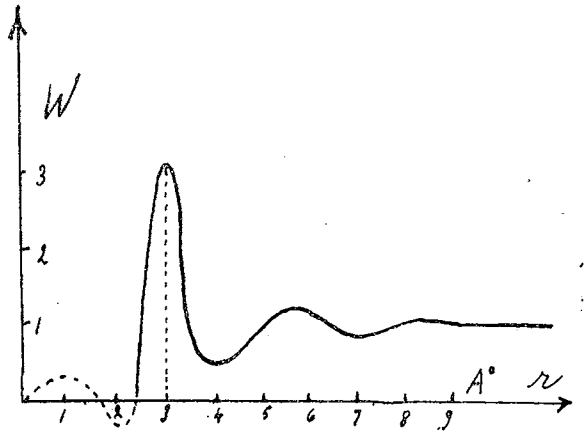
ψ est un nombre qui dépend de la nature de l'atome et qu'on peut appeler «facteur de conformation atomique». Θ est une fonction de l'angle de déviation, angle entre le rayon primaire et le rayon secondaire diffracté que nous désignons par 2Θ, et cette fonction peut être déterminée théoriquement ou expérimentalement.

Mais la valeur de I que la formule (I) permet de calculer, est en désaccord avec l'expérience. Pour ramener l'accord il faut multiplier I par une certaine fonction de ψ, soit f. Si I' désigne l'intensité trouvée par l'expérience, nous obtenons

$$I' = I\,f \quad (II)$$

La formule (II) permet de calculer le facteur de correction en fonction de Θ.

On démontre ensuite que la probabilité pour qu'un atome se trouve à une distance r d'un atome donné, soit w, est reliée à f par une équation intégrale. La connaissance de f permet de déterminer w. Nous faisons suivre une reproduction de la courbe représentative de w en fonction de r exprimé en angströms. *)



*) cf. Physikalische Zeitschrift, N° 17, 1930, page 798.

Cette courbe montre encore que certaines distances sont privilégiées, c.-à-d., qu'étant donné un atome déterminé supposé fixe, il est plus probable qu'un 2° atome se trouve à une distance déterminée plutôt qu'à toute autre de celui-ci. Il en résulte que le liquide examiné a une structure quasiment cristalline. Comme on le voit d'après la courbe, pour de grandes valeurs de r, w tend vers 1, ce qui est naturel; au contraire pour de petites valeurs de r, w devrait tendre vers 0, ce que la courbe n'indique pas. La méthode a donc encore certaines imperfections qu'on s'efforce d'éliminer.

Jusqu'ici la méthode a été appliquée seulement au mercure. Son application à d'autres liquides fournirait certainement des renseignements intéressants sur leur structure.

En résumé, les expériences indiquées tant pour les vapeurs que pour les liquides font ressortir que les problèmes de structure sont résolus d'une façon satisfaisante par les méthodes de diffraction, soit de rayons X, soit d'électrons. Si d'un côté ces phénomènes nous font mieux connaître les propriétés de l'énergie de radiation ou de la matière diffractée, d'un autre côté ils constituent un puissant moyen d'analyse de la matière, soit pour confirmer des résultats obtenus déjà par une autre voie, soit pour mettre en évidence des propriétés nouvelles.

Littérature

(1) Physikalische Zeitschrift, 30, 84, 1929. Interferometrische Messungen am Molekül, von Debye, Bewilogua et Ehrhardt.

)2) Naturwissenschaften, N° 36, page 778, 1930. Neuere Ergebnisse der Elektronenbeugung, von H. Mark und K. Wierl.

(3) Physikalische Zeitschrift, N° 17, p. 777, 1930. Beugung der Materiestrahlen, von Seishi Kikuchi.

(4) Physik. Zeitschrift, N° 17, p. 791, 1930. Ueber interferometrische Messungen des Tetrabromkohlenstoff-Moleküls, von Erich Rumpf.

(5) Physik. Zeitschrift, N° 17, p. 797, 1930. P. Debye u. H. Menke, Bestimmung der inneren Struktur von Flüssigkeiten mit Röntgenstrahlen.

P. WORRÉ-MERTENS, LUXEMBURG