

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 19 (1946)
Heft: VI-VII

Artikel: Influence des liaisons moléculaires dans la diffusion des neutrons thermiques par l'azote
Autor: Giber, A. / Keller, R. / Rossel, J.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-111713>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 16.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Influence des liaisons moléculaires dans la diffusion des neutrons thermiques par l'azote

par A. Gibert*), R. Keller et J. Rossel.

(20. VIII. 1946.)

Sommaire. La possibilité d'investigation par diffusion non-cohérente des neutrons lents, de changements de structure intervenant dans les transitions de premier ou de second ordre est étudiée dans le cas de l'azote.

Les variations de la section de diffusion par atome observées à la liquéfaction (diminution de 13%) et au point de transition du solide à 35,4° K (augmentation de 9% env.), ainsi qu'une nette diminution avec la température sur la phase liquide, donnent à la méthode un premier fondement. Une discussion quantitative n'est encore directement possible que pour la phase gazeuse.

La valeur de σ obtenue dans ce dernier cas, $11,1 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$, est en très bon accord avec la mesure la plus récente, $11,0 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ ¹⁶⁾. On en déduit pour section de diffusion du noyau d'azote libre initialement au repos la valeur $\sigma = 10,5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$.

1. Introduction.

Les valeurs connues des sections efficaces de diffusion totale des différents éléments chimiques sont en majorité peu cohérentes.

Ces discrepances s'expliquent d'une part par le fait que les neutrons présentent des spectres d'énergie différents suivant les cas et que leur collimation est difficile et imparfaite, d'autre part par l'influence des forces moléculaires qui peut être considérable, circonstance en général délibérément négligée.

Certains effets de non-additivité des sections efficaces pour différentes combinaisons chimiques d'un même élément ont été nettement observés¹⁾. De plus des travaux théoriques et expérimentaux ont étudié l'influence, dans le ralentissement des neutrons par les substances hydrogénées, de la liaison du proton^{2) 3) 4)}.

D'autre part les phénomènes d'interférence intervenant pour les neutrons de très faible énergie ont été mis en évidence^{5) 6)} et étudiés théoriquement dans les cas les plus simples de structure cristalline^{7) 8)}, et pour les molécules d'hydrogène léger et lourd, para et ortho^{9) 10)}.

*) Boursier de l'Etat portugais (Instituto para a Alta Cultura).

Jusqu'à maintenant ces études ont surtout eu pour but de délimiter l'effet moléculaire de façon à pouvoir déterminer le phénomène de diffusion nucléaire pur. Dans le cas particulier de H_2 normal et des molécules hydrogénées gazeuses, une méthode générale de calcul a été développée¹¹⁾ qui a été appliquée expérimentalement pour l'hydrogène¹²⁾.

Inversement la perturbation peut être étudiée pour elle-même. Dans ce sens l'emploi des neutrons pour des investigations de structures semble présenter un intérêt considérable^{13) 14)}.

Cependant l'étude de la variation de la section de diffusion des neutrons lents en fonction de la température et de l'état d'aggrégation pour un même élément ou composé chimique n'as pas, à notre connaissance, été faite systématiquement.

Il semble que cette mesure puisse fournir des indications sur la structure moléculaire dans les états gazeux, liquide et solide. On sait que des investigations de ce genre par l'effet Raman permettent des conclusions intéressantes sur les liaisons moléculaires.

Les neutrons lents sont sensibles aux forces moléculaires indépendamment des charges atomiques et des phénomènes de polarisation, ce qui n'est pas le cas pour la diffusion de la lumière et des rayons X ou la diffraction des électrons. Ils pourront donc donner des indications complémentaires utiles.

Pour les diffuseurs à l'état gazeux, la variation de la section efficace de diffusion avec la température (effet Doppler) peut être prévue de façon simple dans les conditions suivantes:

L'énergie des neutrons est petite par rapport à l'énergie de vibration minimum de la molécule; cette dernière est formée d'atomes de masse grande vis-à-vis de celle du neutron (masse réduite \cong masse neutron).

Il suffit alors de tenir compte de la distribution de vitesses des molécules et de la répartition des masses dans la molécule.

A une bonne approximation, la section de diffusion par atome est donnée par l'expression (SACHS et TELLER¹¹⁾):

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{M+m}{M_e+m} \right)^2 \left(\frac{M_e}{M} \right)^2 \left[1 + \frac{1}{2\xi^2} \right] \cdot \Phi(\xi) + \frac{1}{\sqrt{\pi}\xi} \cdot e^{-\xi^2} \quad (I)$$

où

σ_0 = section de diffusion pour le noyau (de masse M) libre et initialement au repos
 M_e = moyenne de la masse effective de la molécule suivant 3 directions caractéristiques d'incidence.

m = masse du neutron.

$\xi^2 = \frac{M_e \cdot E_n}{m k T}$; E_n = Energie des neutrons; $\Phi(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\xi e^{-x^2} dx$.

On voit que l'effet consiste dans une diminution de σ avec T et que cet effet est pratiquement négligeable pour des noyaux diffusants de masse relativement grande.

Dans l'état liquide on doit s'attendre d'une part à une réduction des mouvements thermiques de translation, ce qui conduit à une diminution de σ (réduction de la largeur des raies dans l'effet Raman). D'autre part, comme la section de diffusion est proportionnelle à la masse réduite du neutron et du système diffusant, un resserrement des liaisons moléculaires peut conduire à un accroissement de σ , d'où possibilité d'étude du champ moléculaire. Une diminution de la distance moyenne des centres diffusants a tendance à accentuer des phénomènes éventuels d'interférence avec, comme résultat, une diminution de σ . Cependant pour des neutrons de 290° K, ces effets d'interférence doivent être en général minimes sinon négligeables.

Une mesure de σ en fonction de la température semble devoir permettre une séparation des effets indiqués.

Dans l'état solide, les phénomènes de transition qui caractérisent certaines substances et qui consistent soit dans une variation de structure cristalline, soit dans la "congélation" de certains degrés de liberté de rotation (passage de la rotation libre au mouvement de libration) ou encore dans une polarisation spontanée (électricité Seignette), sont susceptibles d'être décelés et étudiés par une variation éventuelle de la section de diffusion (indépendamment des effets d'interférence qui constituent un sujet en soi).

Pour étudier l'influence du changement d'état (transition du premier ordre), il est nécessaire, vu l'influence de la température, d'opérer à des températures aussi voisines que possible de part et d'autre de la transition. Dans l'ordre d'idées esquissé ici, nous avons entrepris la mesure de la section totale de diffusion des neutrons thermiques de 290° K dans l'azote pour les différents états d'aggrégation et sur un domaine de températures compris entre 290° et 20° K.

Le choix de l'azote se justifie pour les raisons suivantes: La molécule N_2 est de structure simple et le gaz se laisse facilement liquéfier et solidifier. La masse du noyau étant relativement petite, une variation de la masse effective, conditionnée par un changement dans les forces intermoléculaires, peut avoir une influence mesurable sur le choc du neutron. Dans l'état solide, N_2 présente un point de transition fort bien marqué à 35,4° K¹⁵). Enfin les valeurs connues des différentes sections efficaces présentent des in-

cohérences qu'une nouvelle mesure peut contribuer à éliminer. Ces valeurs sont indiquées dans le tableau suivant:

$\sigma_{\text{tot}} (10^{-24} \text{ cm}^2):$	$12,2 \pm 0,2$ CARROL ¹⁶), gaz 300° K	
	12,8	BRICKWEDDE, DUNNING etc. ¹⁷), liq. 77° K
$\sigma_{\text{diff}} (10^{-24} \text{ cm}^2):$	8,2	GOLDHABER et BRIGGS ¹⁸) (de NaN ₃)
$\sigma_{\text{capt}} (10^{-24} \text{ cm}^2):$	1,2	LAPOINTE et RASETTI ¹⁹)
	1,05	VOLZ ²⁰)

2. Dispositif expérimental et méthode de mesure.

Le dispositif employé est essentiellement le même que celui décrit dans un article précédent¹²).

La chambre de diffusion se trouve à l'intérieur de la chambre thermique à double paroi de construction spéciale d'un liquéfacteur lui aussi déjà décrit ailleurs²¹).

Les températures au-dessus de 77° K (azote liquide) sont obtenues en introduisant dans le récipient à double paroi des quantités appropriées d'azote liquide et en ajustant l'état thermique stationnaire à la température désirée par réglage du vide à l'intérieur de la double paroi.

Entre 77° K et 55° K (température de l'azote solide), le réglage s'opère en pompant le liquide réfrigérant. Les températures inférieures sont produites par le fonctionnement du liquéfacteur proprement dit.

Nous avons contrôlé régulièrement les températures du diffuseur au moyen de couples thermoélectriques et d'un thermomètre à résistance de platine faisant corps avec la chambre de diffusion. De plus la pression de gaz ou de vapeur dans cette dernière, indiquée en permanence par un manomètre de précision, constituait un contrôle supplémentaire de température.

Nous avons employé deux chambres de diffusion cylindriques massives, l'une de 11,6 cm. de longueur pour l'azote gazeux, l'autre de 2,0 cm. pour l'azote liquide et solide. Toutes deux sont fermées par des fenêtres d'aluminium de 3 mm. d'épaisseur — de façon à pouvoir supporter des pressions de 20 atm. et plus sans se déformer — et de 4 cm. de diamètre.

Le détail de la construction est visible sur la figure 1, où est représentée la chambre de petit format.

Les neutrons étaient produits dans un bloc de paraffine de la forme classique dite "Howitzer" par une source de Ra + Be et Rn + Be de 250 à 300 mC au total.

Détection et enregistrement s'opéraient par chambre de bore (3 atm. BF_3), amplificateur linéaire et compteur "scale of two".

La collimation spécialement soignée délimitait un faisceau d'ouverture maximum d'environ 15° .

La mesure de σ est sensible à la valeur de la densité de la substance diffusante ou plus exactement au nombre de molécules par cm^3 . Une détermination précise de cette dernière grandeur est donc nécessaire. Nous en avons obtenu la valeur par détermination du volume du gaz contenu dans le diffuseur en le recueillant après

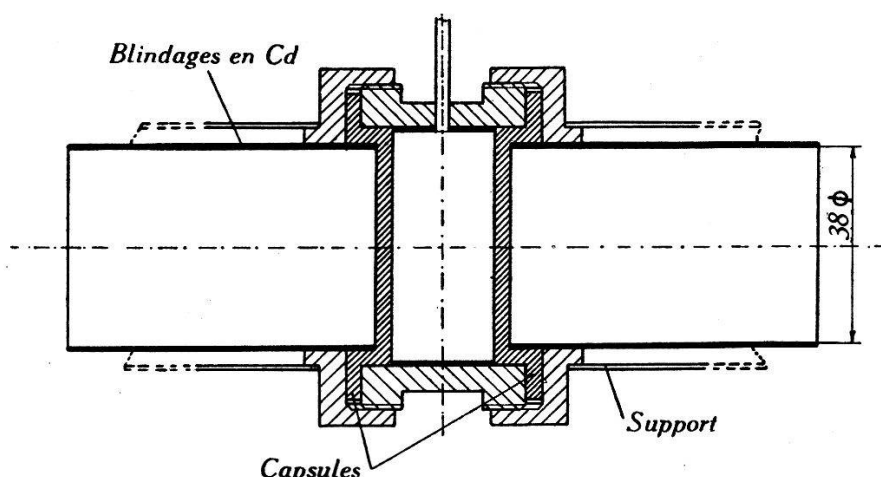


Fig. 1.

chaque série de mesures dans un récipient de volume exactement connu et évacué.

Pour la diffusion à l'état gazeux nous avons pu faire un contrôle de cette méthode à partir de la pression, de la température du gaz et des constantes de VAN DER WAALS pour l'azote. Le remplissage pour l'état solide se faisait toujours en envoyant dans le diffuseur refroidi l'azote gazeux sous une pression de plusieurs atmosphères, de façon à obtenir une masse solide aussi compacte que possible.

La mesure de la section totale (diffusion + capture) des neutrons thermiques revient à l'enregistrement des 4 nombres :

N avec interposition de la substance diffusante seule, N_0 sans substance, N' avec substance et Cd, N_0' avec Cd seul. On en tire la section efficace par atome σ par la formule :

$$\sigma = \frac{1}{nd} \log \frac{N_0 - N_0'}{N - N'}$$

d = longueur efficace de la chambre de diffusion

n = nombre d'atomes d'azote par cm^3 .

De façon à éliminer l'influence de variations éventuelles de sensibilité de l'amplificateur, les mesures ont été effectuées suivant

les cas en cycles de 20 ou 40 min., soit 5 ou 10 min. pour l'enregistrement de chaque nombre.

Comme il n'était pas possible pour des raisons matérielles évidentes de remplir et de vider la chambre de diffusion pour chaque intervalle, nous avons eu recours pour la mesure de N_0 et N_0' à l'emploi d'un diffuseur témoin. Le rapport de son facteur de transmission à celui de la chambre de diffusion vide avait été préalablement mesuré avec grande précision et trouvé égal à $1,25 \pm 0,014$.

Les valeurs de σ ont été calculées pour chaque série de mesure à partir des 4 nombres enregistrés. Les différentes séries de mesures effectuées pour un même σ étaient toutes compatibles entre elles. La valeur finale de σ a été prise égale à la moyenne pondérée de ces séries. Nous avons calculé les poids ainsi que l'erreur quadratique moyenne du résultat sur la base de la statistique de Poisson.

Le nombre de neutrons lents enregistré dans chaque cas était de l'ordre de 15 000.

L'erreur provenant de la détermination du nombre $n \cdot d$, au maximum 0,5 %, n'excédait en aucun cas le $1/5$ de l'erreur statistique.

3. Résultats et discussion.

Nous avons effectué une mesure de transmission pour la phase gazeuse à 125° K. L'effet de température attendu étant négligeable, cette mesure représente avant tout, par comparaison avec la valeur de σ mesurée par CARROL à 300° K, un test de bon fonctionnement de notre dispositif.

Pour la phase liquide, nous avons choisi les deux températures de 100° — voisine de 125° — et de 65° — juste au-dessus du point de solidification à 63°.

La phase solide présentait un double intérêt, d'abord pour le passage liquide-solide, ce qui nous a fait choisir un premier point à 60°, ensuite pour la transition connue de l'azote solide à 35,4° K¹⁵⁾, caractérisée probablement par une "congélation" partielle des mouvements de rotation libre des molécules. Nous avons mesuré au-dessus de ce point, à 40° K, et au-dessous, à 20° K.

Nos résultats sont résumés dans le tableau suivant. A côté des sections totales mesurées, nous indiquons les sections de diffusion moléculaire par atome obtenues en soustrayant des premières la valeur de la section de capture mesurée par LAPOINTE et RASSETTI¹⁹⁾. $\sigma = 1,2 \cdot 10^{-24}$ cm² à 0,5 % près environ.

$T (^{\circ} \text{K})$	$\sigma_{\text{tot}} \cdot 10^{24} \text{ cm}^2$	$\sigma_{\text{diff}} \cdot 10^{24} \text{ cm}^2$	%
300 ⁰ gaz. *)	$12,2 \pm 0,2$	11,0	100
125 ⁰ gaz.	$12,3 \pm 0,7$	11,1	101
100 ⁰ liq.	$10,8 \pm 0,4$	9,6	87
65 ⁰ liq.	$9,7 \pm 0,3$	8,5	78
60 ⁰ sol.	$9,9 \pm 0,2$	8,7	79
40 ⁰ sol.	$10,5 \pm 0,6$	9,3	84
20 ⁰ sol.	$11,4 \pm 0,5$	10,2	93

En reportant σ_{tot} avec son erreur en fonction de la température, on obtient le graphique suivant :

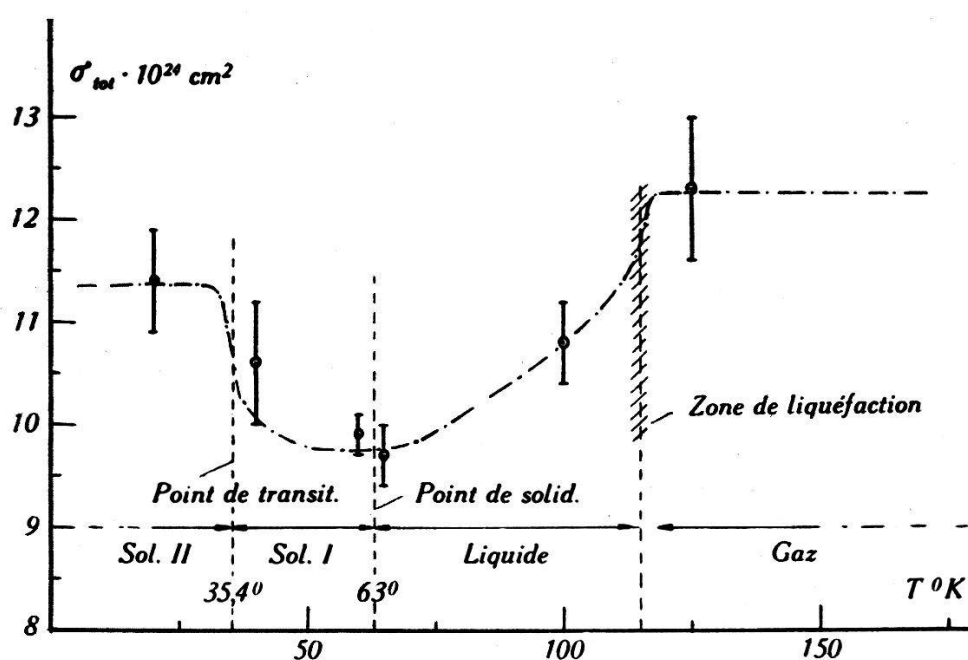


Fig. 2.

La courbe pointillée continue est quelque peu arbitraire. En particulier le point à 40⁰ avec son erreur considérable ne détermine qu'assez mal l'allure de la courbe pour le premier domaine solide. Les erreurs statistiques plus grandes des deux derniers points sont dues à la difficulté plus grande aussi de maintenir constantes pendant de longues périodes les très basses températures, ce qui limite la durée des séries de mesure.

1) Phase gazeuse. — Comme prévu l'effet de température est indécélable entre 300⁰ et la température de liquéfaction. Théoriquement la formule (I) indique une diminution de la section efficace de 1% seulement.

*) Valeur de CARROL.

En effet on a pour l'azote :

$M = 14$; M_e = moyenne des valeurs caractéristiques du tenseur de masse $= \frac{1}{3} (2M + M + M) = 18,66$.

$$m = 1. \quad \xi^2 = \frac{M_e E_n}{m k T} = 28 T_n / T.$$

d'où :

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)_{300^\circ} = 1,05. \quad \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)_{120^\circ} = 1,04.$$

La liaison N—N de la molécule caractérisée par une énergie de vibration minimum de $1432,5 \text{ cm}^{-1}$, soit $0,18 \text{ eV}$, peut être considéré comme rigide pour des neutrons d'énergie moyenne de $0,037 \text{ eV}$ et n'a pas pratiquement d'influence sur la diffusion.

A partir de la valeur de σ pour l'azote gazeux (de 300° à 120°K), soit $11,0 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ et du rapport σ/σ_0 , on obtient pour section de diffusion des neutrons thermiques par le noyau d'azote libre et initialement au repos, la valeur :

$$\sigma_0 = 10,5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2.$$

C'est en principe cette valeur qui doit être prise comme base de comparaison entre les mesures effectuées avec différentes combinaisons chimiques et dans différents états d'agrégation.

2) Phase liquide. — L'effet d'agrégation entre la phase gazeuse et la phase liquide paraît certain; la chute de σ est de 13% environ. La différence de température n'étant que de 25° , on pourrait admettre une diminution de l'amplitude des mouvements thermiques de translation due à la liquéfaction et suffisamment prononcée pour influencer fortement σ . Cet effet équivaut cependant à une diminution de la masse effective du noyau dans la molécule au delà des limites du possible.

Il est très improbable que cette diminution de σ puisse provenir de phénomènes d'interférence intervenant pour le liquide: la distance moyenne des centres diffusants dans le liquide est d'environ 4 \AA , donc suffisamment grande par rapport à la longueur d'onde des neutrons — $1,8 \text{ \AA}$ en moyenne — pour exclure un effet sensible de diffusion cohérente. La situation est identique pour le solide où la distance entre atomes est pratiquement la même.

A partir de 100° , la diminution de σ se poursuit, mais plus lentement, sans doute par suite de l'abaissement de la température, puisque nous mesurons à 65° un σ de 9% inférieur.

Il ne semble pas qu'on puisse déduire de ces mesures un resserrement des liaisons moléculaires se manifestant par une augmentation de la section efficace.

3) Phase solide. — L'absence de variation de σ pour la transition du liquide au solide indique un changement minime, sinon nul, des liaisons lors de la solidification. Pour les raisons données plus haut, et par suite de la structure polycristalline certainement très accentuée de la substance diffusante, un effet éventuel d'interférence dans le cristal est à rejeter.

La mesure à 40° ne permet pas d'indiquer avec précision comment varie σ sur la phase solide. Il y a tout lieu d'admettre que σ reste constant ou a tendance à décroître légèrement avec la température jusqu'à la transition du premier au second état solide. L'effet de cette transition sur la section de diffusion est nettement marqué par les deux mesures à 40° et 20° K, indiquant une augmentation d'au moins 9%.

Cette sensibilité des neutrons à la modification du champ moléculaire intervenant dans la transition ouvre à la méthode étudiée ici une perspective intéressante.

Sans certaines hypothèses sur la transition elle-même et sans schéma théorique en décrivant l'influence sur la diffusion des neutrons, une discussion quantitative de l'effet n'est pas immédiatement possible.

Remarquons que l'emploi de neutrons monocinétiques, facilité par les développements actuels des méthodes de production des neutrons (piles d'uranium à réaction en chaîne), doit conduire à une très sensible amélioration de la méthode.

Nous nous réservons de discuter dans un prochain travail de manière plus approfondie les résultats exposés ici en même temps que ceux obtenus en étudiant de la même façon la liaison-hydrogène dans H_2O et KH_2PO_4 .

En terminant il nous est agréable d'exprimer notre gratitude à M. le professeur SCHERRER pour son intérêt, ses encouragements et l'aide matérielle qu'il nous a généreusement accordée.

Zurich, Institut de Physique de l'E.P.F.

Bibliographie.

- ¹⁾ N. KIMURA, Imp. Acad. Tokyo Proc. **15**, 214 (1939).
- ²⁾ E. AMALDI et E. FERMI, Phys. Rev. **50**, 899 (1936).
- ³⁾ H. A. BETHE, Rev. Mod. Phys. **9**, 124 (1937).
- ⁴⁾ N. ARLEY, Medd. Danske Vid. Selskab **16**, 1 (1938).
- ⁵⁾ H. G. BEYER et M. D. WHITAKER, Phys. Rev. **57**, 976 (1940).
- ⁶⁾ F. RASETTI, Phys. Rev. **58**, 321 (1940).
- ⁷⁾ G. C. WICK, Phys. ZS. **38**, 403 et 689 (1937).

- ⁸⁾ R. WEINSTOCK, Phys. Rev. **61**, 1 (1944).
 - ⁹⁾ J. SCHWINGER et E. TELLER, Phys. Rev. **52**, 286 (1937).
 - ¹⁰⁾ M. HAMERMESH et J. SCHWINGER, Phys. Rev. **69**, 145 (1946).
 - ¹¹⁾ R. G. SACHS et E. TELLER, Phys. Rev. **60**, 18 (1941).
 - ¹²⁾ A. GIBERT et J. ROSSEL, Helv. Phys. Acta **19**, 285 (1946).
 - ¹³⁾ O. HALPERN et M. H. JOHNSON, Phys. Rev. **55**, 898 (1939).
 - ¹⁴⁾ F. C. NIX, H. G. BEYER et J. R. DUNNING, Phys. Rev. **58**, 1031 (1940).
 - ¹⁵⁾ L. PAULING, Phys. Rev. **36**, 430 (1930).
 - ¹⁶⁾ H. CARROL, Phys. Rev. **60**, 702 (1941).
 - ¹⁷⁾ F. G. BRICKWEDDE, J. R. DUNNING, A. J. HOGE et J. H. MANLEY, Phys. Rev. **54**, 266 (1938).
 - ¹⁸⁾ M. GOLDBABER et G. H. BRIGGS, Proc. Roy. Soc. **162**, 127 (1937).
 - ¹⁹⁾ C. LAPOINTE et F. RASETTI, Phys. Rev. **58**, 554 (1940).
 - ²⁰⁾ H. VOLZ, ZS. f. Phys. **121**, 232 (1943).
 - ²¹⁾ A. GIBERT et J. ROSSEL, Helv. Phys. Acta **18**, 343 (1945).
-