

A. Soltan.

Recherches sur l'absorption des rayons X et les liaisons chimiques. ¹⁾

Próba wykrycia wpływu wiązań chemicznych na współczynnik pochłaniania promieni X . ²⁾

Streszczenie.

Celem pracy było sprawdzenie z możliwie znaczną dokładnością prawa addytywności współczynników pochłaniania promieni X w zastosowaniu do związków chemicznych.

Opracowano metodę porównywania współczynników absorpcji z dokładnością do 0,5%, w wypadku ciał, pozwalających na przygotowanie odpowiednich ekranów.

Wykonano pomiary dla wody oraz tlenu gazowego i ciekłego; po obliczeniu absorpcji wodoru, stanowiącej tylko niewielką poprawkę, stwierdzono, iż, w granicach błędów doświadczalnych, prawo addytywności stosuje się do tych trzech ciał.

Analiza wyników wskazuje, iż, w obrębie odchyień od tego prawa, niedostrzegalnych w obecnym stanie techniki pomiarów, przy związaniu tlenu z wodorem wzrost pochłaniania jest znacznie mniej prawdopodobny niż jego obniżenie.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 25 września 1932.

¹⁾ Travail présenté au VI Congrès des Physiciens Polonais à Varsovie, en septembre 1932.

²⁾ Praca referowana na VI Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie, we wrześniu 1932.

I. Introduction.

Soit un écran homogène d'épaisseur constante formé de plusieurs corps simples et soient m_i les masses respectives de ces corps par cm^2 de l'écran.

Désignons par $\frac{\mu_i}{\rho_i}$ leurs coefficients d'absorption massique pour des rayons X de longueur d'onde déterminée, par ρ la densité de l'écran et par m sa masse par cm^2 .

On sait que le coefficient d'absorption de l'écran μ est donné par la formule

$$\frac{\mu}{\rho} m = \sum \frac{\mu_i}{\rho_i} m_i. \quad (1)$$

La validité de cette formule est généralement admise également dans le cas, où les corps constituant l'écran forment une ou plusieurs combinaisons chimiques. Toutefois dans ce cas-là la formule (1) n'a été établie qu'avec un degré de précision de beaucoup inférieur à celui que nous pouvons atteindre actuellement: remarquons que ça exige au moins trois mesures d'absorption; la précision avec laquelle chacune d'elle a été effectuée ne dépasse guère 10%, l'erreur totale peut donc bien dépasser 20%.

D'autre part, les recherches sur l'absorption des rayons X , en particulier en fonction de la longueur d'onde λ et du numéro d'ordre de l'élément absorbant¹⁾, ont montré que le coefficient d'absorption atomique μ_{At} est fonction d'une part du nombre d'électrons N dans l'atome et d'autre part du produit $N\lambda$ (pour des fréquences plus élevées que celle de la limite K de l'élément considéré; pour des fréquences plus basses il suffit d'introduire des facteurs appropriés ne dépendant que de la nature de l'atome absorbant).

Cette fonction est assez bien représentée par les formules

$$M_A = A N f(N\lambda), f \cong (N\lambda)^3, \quad (2)$$

où A est une constante universelle.

Or lorsque des liaisons chimiques s'établissent entre différents atomes, les nombres d'électrons de chacun d'eux sont généralement changés. On pourrait donc s'attendre à une influence des liaisons chimiques sur la valeur du coefficients d'absorption; autrement dit, des mesures plus précises que celles effectuées jusqu'ici pourraient abolir la validité de la formule (1).

¹⁾ Voir en tout premier lieu E. J ö n s s o n, Absorptionsmessungen im langwelligeren Röntgengebiet und Gesetze der Absorption, Uppsala, 1928.

Notons qu'on ne devrait pas s'attendre à observer une influence très prononcée: les travaux sur l'effet photoélectrique d'Auger¹⁾ ainsi que les mesures de la valeur des sauts d'absorption de Jönsson²⁾, de Martin et Lang³⁾ et d'autres montrent que c'est aux électrons les plus profonds qu'est due la plus grande partie de l'absorption; et ce sont justement ces électrons qui sont les moins atteints par les forces interatomiques au sein de la molécule.

Toutefois un choix approprié de corps nous semblait permettre la mise en évidence de ce phénomène.

La plus grande probabilité de réussite était assurée par des mesures avec des éléments légers dont les électrons *L* constituent la couche électronique extérieure ($N < 11$). Enfin, une grande quantité d'énergie dégagée ou absorbée pendant la réaction pouvait être liée, nous semblait-il, à des perturbations relativement fortes dans l'intérieur des atomes constituant la molécule.

2. Choix des corps.

Dans cet ordre d'idées nous avons effectué des mesures d'absorption pour l'oxygène et l'eau. Ce choix nous a semblé indiqué également pour d'autres raisons: ces corps peuvent être facilement purifiés et mis sous la forme d'écrans d'épaisseurs et de densités bien connus.

En ce qui concerne l'autre constituant de l'eau, l'hydrogène, la mesure directe n'était pas possible à cause de la faible absorption de ce gaz.

Cependant, de ce fait, elle a pu être évaluée avec une précision suffisante, l'absorption dans l'hydrogène étant due presque exclusivement à la diffusion. Divers auteurs ont trouvé pour le coefficient de diffusion de ce gaz des valeurs comprises entre 0,3 ϱ et 0,4 ϱ ; c'est la valeur 0,35 $\varrho \pm 25\%$ que nous avons adoptée pour le coefficient d'absorption de l'hydrogène. Comme celui de l'oxygène, pour la longueur d'onde employée, est voisin de 1,4 ϱ , un calcul bien simple montre que dans 1 gr d'eau par cm^2 de l'écran les $\frac{2}{18}$ gr d'hydrogène équivalent à $\frac{1}{36}$ gr d'oxygène; c'est bien peu par rapport aux $\frac{16}{18}$ gr de cet élément présents dans 1 gr d'eau et l'erreur due à l'incertitude de 25% se réduit, à la fin du compte, à une incertitude de 0,8 % pour l'ensemble $\frac{16}{18}$ gr $O_2 + \frac{2}{18}$ gr H_2 .

¹⁾ P. Auger, Ann. de Phys., VI (X-e série), 183, 1926.

²⁾ E. Jönsson, l. c.

³⁾ L. H. Martin and K. C. Lang, Proc. Roy. Soc. A, 137, 199, 1932.

3. Méthode de mesure.

La comparaison des absorptions pouvait être effectuée même sans une mesure des coefficients d'absorption proprement dits; nous n'avons mesuré que les épaisseurs des couches d'un verre déterminé équivalentes à des masses connues d'oxygène et d'eau par cm^2 de l'écran.

Afin d'assurer une précision aussi élevée que possible nous avons adopté de procédé de mesure suivant.

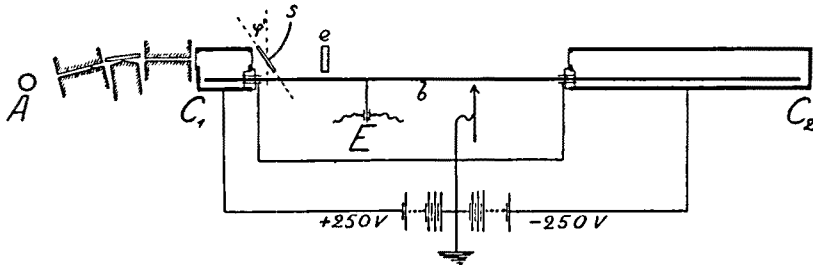


Fig. 1.

La source de rayons X était constituée par un tube Coolidge à anticathode de molybdène A (fig. 1), alimenté par un courant de 15 mA sous une tension constante réglable voisine de 30 kV. Le rayonnement $K\alpha_{1,2}$, sélectionné par réflexion sur du sel gemme, traversait deux chambres d'ionisation C_1 et C_2 , l'une petite et remplie d'air, l'autre plus grande et remplie de bromure de méthyle.

Une barre en métal b munie d'isolateurs et d'anneaux de garde appropriés était connectée à un électromètre de Perucca E (sensibilité 100 à 500 V^{-1} suivant le cas). Les parois des chambres d'ionisation étaient chargées respectivement à + 250 et - 250 V.

Une lame de verre plan-parallèle s était interposée entre les deux chambres. Cette lame, solidaire d'un cadran circulaire gradué, pouvait tourner autour d'un axe passant par son plan et perpendiculaire aux rayons X . De cette manière l'épaisseur de la couche de verre traversée par les rayons pouvait être réglée à volonté.

Il existait quatre positions de la lame pour lesquelles se produisait l'égalité des courants d'ionisation dans les deux chambres ce qui se manifestait par l'immobilité de l'aiguille de l'électromètre. L'épaisseur de la couche de verre était alors $\frac{l}{\cos \varphi}$, où l désigne l'épaisseur de la lame s et φ l'angle formé par la normale à celle-ci avec la direction des rayons. Cet angle était évalué par deux lectures sur le cadran (à la loupe à 0,05 près) pour deux positions de la lame immobilisant l'aiguille de l'électromètre.

Afin de mesurer l'absorption d'une substance on lui donnait la forme d'un écran e dont la masse m^* par cm^2 était bien connue; on le disposait entre la lame s et une des chambres et on l'orientait convenablement. L'égalité des deux courants d'ionisation se produisait alors pour une inclinaison différente de la lame. Soit φ' l'angle formé, dans ces conditions, par la normale à la lame et par le faisceau de rayons X .

La quantité $\frac{\mu^*}{\rho} = \frac{I}{m^*} \left(\frac{I}{\cos \varphi} - \frac{I}{\cos \varphi'} \right)$ est proportionnelle au coefficient d'absorption massique de la substance formant l'écran, à condition d'effectuer toutes les mesures avec la même lame de verre.

Les mesures exécutées par la méthode que nous venons de décrire ne sont affectées ni par les légers défauts d'isolement, ni par les fluctuations d'intensité, ni enfin par les déplacements du foyer sur l'anode. La précision des mesures peut atteindre facilement 0,5% pourvu que les substances étudiées soient mises sous la forme d'écrans d'épaisseurs appropriées.

Notons toutefois qu'il y avait deux facteurs qui pouvaient fausser les résultats et dont il fallait tenir compte.

En premier lieu, citons le mouvement propre de l'aiguille de l'électromètre dû à un rayonnement pénétrant (rayons γ et rayons cosmiques) présent dans le laboratoire. On pouvait soit compenser cet effet en disposant au voisinage de la chambre C_1 à une distance convenable un corps légèrement radioactif; soit faire les lectures des angles φ et φ' pour les inclinaisons de la lame s pour lesquelles la vitesse de déplacement de l'aiguille de l'électromètre était égale à celle qui avait lieu lorsque les chambres d'ionisation n'étaient pas traversées par les rayons X .

En second lieu, une légère source d'erreurs pouvait se présenter lorsque la tension appliquée au tube dépassait 35 kV. En effet, au-dessus de cette valeur la limite du fond continu descend au-dessus de 0,353 Å et le second ordre de celui-ci se trouve réfléchi par le cristal du monochromateur. On évitait ceci en travaillant avec des tensions ne dépassant pas 32,5 kV.

4. Mesures d'absorption pour l'eau et l'oxygène gazeux.

Vu la faible absorption de l'oxygène gazeux la comparaison des absorptions de ces deux corps n'a pas pu être effectuée avec une grande précision, malgré l'emploi d'une couche d'oxygène de 50 cm d'épaisseur.

On faisait varier la valeur de m^* pour ce gaz en changeant sa pression. On employait de l'oxygène obtenu par électrolyse, les impuretés étant arrêtées par un piège à air liquide.

L'eau était contenue dans un vase de forme aplatie d'épaisseur constante et bien connue qui pouvait tourner autour d'un axe parallèle à l'axe de rotation de la lame s . A différentes orientations du vase correspondaient différentes épaisseurs de la couche d'eau traversée par les rayons X . Les angles de rotation du vase étaient déterminés à $0,05$ près. S'il était nécessaire de l'enlever, un dispositif particulier permettait de le fixer exactement dans la même position qu'auparavant. On tenait évidemment compte de la différente absorption des rayons X par les parois du vase à ses diverses orientations.

Le tableau I donne les résultats des mesures ainsi qu'une évaluation des erreurs.

Tableau I.

| Corps | m^* | $\frac{1}{\cos \varphi} - \frac{1}{\cos \varphi'}$ | $\frac{\mu^*}{\rho}$ | Moyennes |
|---------------------|---------------------------------------|--|----------------------|--------------------------------------|
| | | v. formule (3) | | |
| Eau | $0,943 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^2}$ | 1,019 | 1,080 | $1,081 \pm 0,005$ |
| | 958 | 036 | 081 | |
| | 976 | 054 | 079 | |
| | 1,004 | 091 | 085 | |
| | 041 | 126 | 081 | |
| Oxygène | 0,0337 | 0,039 | 1,16 | $1,195 \pm 0,050$ |
| | 0407 | 048 | 18 | |
| | 0465 | 056 | 20 | |
| | 0494 | 061 | 24 | |
| Hydrogène | — | — | — | $0,30 \pm 0,09$ calculée, v. § 2. |

Si on applique la formule (1) à $m_1 = \frac{16}{18} \frac{\text{gr}}{\text{cm}^2}$ d'oxygène et à $m_2 = \frac{2}{18} \frac{\text{gr}}{\text{cm}^2}$ d'hydrogène, on trouve, avec les nombres du tableau I, pour l'ensemble de ces corps

$$\frac{\mu^*}{\rho} = 1,097 \pm 0,060,$$

valeur sensiblement égale à celle mesurée pour l'eau: $1,081 \pm 0,005$.

Ces mesures préliminaires ont montré qu'une comparaison plus précise des absorptions des corps étudiés n'était possible qu'avec l'emploi de masses d'oxygène plus considérables.

5. Mesures d'absorption pour l'eau et l'oxygène liquide.

C'est dans ce but que nous avons effectué des mesures d'absorption sur l'oxygène liquide.

Il ne serait pas facile de confectionner un récipient à faces parallèles de distance connue et pouvant contenir ce corps à l'état liquide. Nous avons donc procédé de la manière suivante.

La fig. 2 représente la section d'un vase en quartz construit à cet effet. La partie *C* était vide d'air, *A* pouvait être soit connecté à un réservoir contenant de l'oxygène préparé et purifié comme dans nos recherches antérieures (v. § 4), soit rempli d'autres substances. Lorsque l'appareil était relié au réservoir d'oxygène et lorsqu'on introduisait de l'air liquide dans *B*, l'oxygène se condensait dans *A*.

Le tout était disposé entre la lame de verre *s* (v. fig. 1) et une des chambres d'ionisation. Des diaphragmes *D* limitaient le faisceau de rayons *X* de manière à ce qu'il passe à travers la partie *A*.

Le vase en quartz était solidaire d'une pièce métallique *M* assurant sa mise en place précise exactement dans la même position par rapport au reste d'appareillage.

Soit ψ_0 l'angle entre la normale à la lame *s* et le faisceau de rayons *X* lorsque *A* était rempli d'oxygène liquide et lorsque s'établissait l'égalité des courants d'ionisation; et soient ψ les valeurs de cet angle lorsqu'on remplaçait l'oxygène par d'autres substances, dans notre cas par de l'eau et des solutions aqueuses de nitrate de cuivre de différentes concentrations.

Soient φ' les valeurs de cet angle lorsque ces substances étaient contenues dans le vase à faces parallèles employé précédemment pour l'eau (v. § 4) et lorsque celui-ci était placé entre la lame *s* et une des chambres. Soit enfin φ l'angle correspondant au même vase vide.

La valeur de φ' est fonction de ψ (en particulier, si les parois de *A* sont parallèles, ce qui était à peu près le cas, il y a dépendance linéaire entre $\frac{I}{\cos \psi}$ et $\frac{I}{\cos \varphi} - \frac{I}{\cos \varphi'}$).

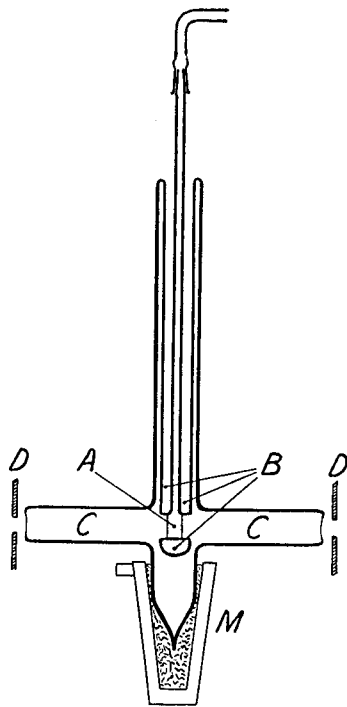


Fig. 2.

On pouvait par conséquent trouver par interpolation la valeur de $\frac{I}{\cos \varphi} - \frac{I}{\cos \varphi'}$, correspondant à ψ_0 , c'est à dire l'absorption par l'oxygène liquide contenu dans le vase à faces parallèles.

Tableau II.

| Corps | ψ | $\frac{I}{\cos \psi}$ | φ' | φ | $\frac{I}{\cos \varphi} - \frac{I}{\cos \varphi'}$ |
|---------------------------|--------|-----------------------|------------|-----------|--|
| (Vase vide) | — | — | — | 66°,25 | — |
| Eau | 46°,4 | 1,450 | 48°,07 | — | 0,986 ± 0,005 |
| Solution 1 | 42,4 | 1,354 | 38,29 | — | 1,209 ± 0,005 |
| Solution 2 | 39,8 | 1,302 | 30,2 | — | 1,326 ± 0,005 |
| Solution 3 | 36,4 | 1,242 | 11,1 | — | 1,464 ± 0,005 |
| Oxygène liquide | 41,25 | 1,330 | — | — | 1,264 ± 0,010 par interpolation |

Les résultats des mesures données dans le tableau II, de même que le graphique de la fig. 3 conduisent par interpolation pour l'oxygène liquide remplissant ce vase à la valeur 1,264 ± 0,010.

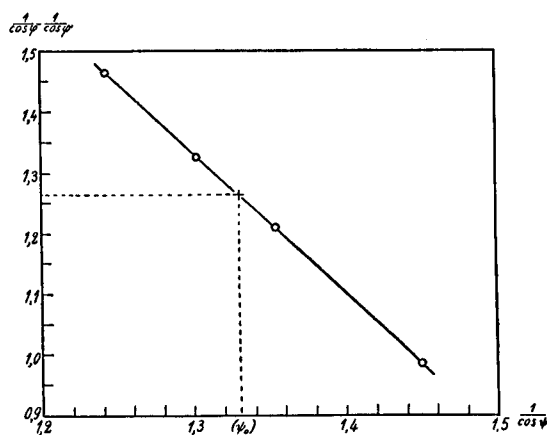


Fig. 3.

Pour l'eau la même valeur est 0,986 ± 0,005.

D'autre part on connaît l'épaisseur du vase (0,945 cm), la densité de l'oxygène ($1,148 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$), pression de la vapeur 57 cm, (température — 184°C) et la densité de l'eau ($0,997 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$). Nous connaissons donc les masses m^* de ces corps par cm^2 de l'écran. Finalement, en employant la formule (3), nous trouvons les valeurs suivantes de $\frac{\mu^*}{\rho}$:

| | |
|-------------------------------|--------------------|
| eau | $1,047 \pm 0,005,$ |
| oxygène | $1,165 \pm 0,010,$ |
| hydrogène (calculé, voir § 2) | $0,29 \pm 0,080.$ |

Ces valeurs sont différentes de celles données dans le § 4 à cause de l'emploi de deux différentes lames de verre pour effectuer ces deux séries de mesures.

Pour un mélange d'oxygène et d'hydrogène à la même concentration que dans l'eau nous trouvons

$$\frac{\mu^*}{\rho} = 1,072 \pm 0,020,$$

valeur égale à celle de l'eau

$$\frac{\mu^*}{\rho} = 1,047 \pm 0,005,$$

aux erreurs expérimentales près.

6. Conclusions.

On voit que ces résultats ne permettent pas de déterminer la variation du coefficient d'absorption lors de la formation d'une molécule. Cette variation est masquée par les erreurs expérimentales malgré tous les soins que nous avons mis pour obtenir une précision élevée.

Il nous semble assez difficile de pousser la précision au-delà de celle que nous avons atteint dans le présent travail. Un choix d'autres corps ne nous paraît pas pouvoir faciliter ces mesures: rares sont les substances qui satisfont aux conditions expérimentales requises.

Ce qui reste donc acquis c'est la validité de la formule (1) appliquée aux combinaisons chimiques dans les limites de précision actuellement accessibles.

Toutefois, l'évaluation des erreurs étant très stricte, les nombres du paragraphe précédent excluent, croyons-nous, la possibilité d'une augmentation de l'absorption lors du passage d'électrons de l'hydrogène à l'oxygène. On est tenté de supposer, du moins dans ce cas-là, que c'est dans le sens inverse que se produit la variation du coefficient.

Ce n'est donc pas la captation ou la perte d'électrons par différents atomes de la molécule qui serait le facteur déterminant les changements du coefficient d'absorption.

Ces changements ne seraient-ils pas dûs plutôt aux pertes ou aux gains d'énergie ayant lieu au moment de la formation de la molécule? On pourrait s'attendre à ce qu'une réaction exothermique s'accompagne d'un affaiblissement des forces agissant sur les électrons. Et, nous savons que ce sont les électrons les plus fortement liés qui absorbent le plus.

En terminant, nous tenons à remercier vivement M. le Professeur S. P i e ń k o w s k i pour les conseils éclairés qu'il a bien voulu nous donner au cours de cette recherche.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 25 septembre 1932.
