

## DIFFUSION DES NEUTRONS THERMIQUES PAR LE MÉTHANE ENTRE 20 ET 200 °K

par A. GIBERT\* (à Lisbonne)

(Reçu le 15 Mai 1947)

Résumé. On peut s'attendre théoriquement à la possibilité de mise en évidence de transitions du premier ou second ordre au moyen de la diffusion des neutrons thermiques. On fait ici un essai d'application de cette hypothèse à l'étude des changements de structure du méthane entre la température ordinaire et 200 °K. La transition du second ordre bien connue à 20,4 °K est marquée par un accroissement de la section efficace de 19%.

1. Introduction. Les neutrons thermiques ayant des énergies comprises entre 0,02 et 0,04 eV, leur diffusion peut être sensible au champ moléculaire, comme le démontrent de nombreux cas de non-additivité des sections efficaces [1], ainsi qu'à la température du diffuseur [2], cet effet ayant été aussi établi expérimentalement [3]. Or, ainsi que l'a montré Pauling [4] pour les molécules diatomiques, dans un cristal le mouvement des molécules, relativement aux angles polaires  $\theta$  et  $\varphi$ , approche l'un des deux cas limite: oscillation ou rotation. D'autre part, il montre que certaines transitions, dont celle du méthane, peuvent être interprétées comme des passages de l'état dans lequel la plupart des molécules sont en oscillation vers l'état dans lequel la plupart des molécules sont en rotation. Dans ce dernier cas, les niveaux d'énergie seraient proches de ceux de la molécule libre. Il en serait ainsi, en particulier, du méthane au-dessus de 20,4 °K, de l'azote au-dessus de 35,4 °K et de l'oxygène au-dessus de 43,8 °K.

De telles circonstances nous ont semblé propices à mettre en évidence la possibilité d'utiliser les neutrons thermiques dans l'étude de certains effets moléculaires.

\* Boursier de l'État portugais (Instituto para a Alta Cultura) pendant la réalisation de ce travail.

Ainsi, le méthane et l'azote se présentant sous un jour particulièrement favorable, nous avons entrepris leur étude. Les résultats des recherches sur l'azote, déjà publiés [5], confirment les suppositions théoriques dans une certaine mesure.

Par ailleurs les neutrons thermiques ayant une longueur d'onde de l'ordre de  $1,7 \text{ \AA}$  et les distances atomiques dans le méthane étant voisines de  $1 \text{ \AA}$  [6] des effets d'interférence sont possibles [7] et l'on sait que ceux-ci peuvent être suffisamment marqués pour être observés [8].

D'autre part, l'effet de la température n'étant pas négligeable, il est intéressant de pouvoir en tenir compte et le méthane s'y prête particulièrement bien. En effet les résultats de Sachs et Teller [2] sont applicables au méthane au-dessous de  $45^\circ\text{K}$ , pour des neutrons thermiques de  $290^\circ\text{K}$ , en supposant qu'il se conserve gazeux à ces températures. Puisque nous avons des raisons d'admettre que la théorie de Sachs et Teller est bonne, surtout aux basses températures [3], nous pourrions prendre l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques (pour le gaz) comme la mesure de l'influence de l'état d'aggrégation.

Nous avons donc fait des mesures de la section efficace de diffusion des neutrons thermiques dans le méthane aux températures suivantes ( $^\circ\text{K}$ ): 200, 150, 110, 77 et 20.

**2. Mesures.** Le dispositif expérimental a déjà été décrit ailleurs [3 et 5] ainsi que le liquéfacteur employé pour la production de températures jusqu'à  $20^\circ\text{K}$  [9].

Pour les mesures dans le méthane gazeux nous avons utilisé une chambre de diffusion cylindrique ayant 11,6 cm de longueur tandis que pour le méthane liquide et solide nous avons employé une chambre ayant à peine 2,00 mm d'épaisseur (Fig. 1), les bases étant dans les deux cas des plaques d'aluminium de 3 mm d'épaisseur. Les diamètres des chambres étaient d'environ 40 mm. La chambre était placée à l'intérieur du Dewar métallique, qui constituait la chambre thermique. Les parois de la grande chambre étaient recouvertes intérieurement d'une feuille de cadmium de 1 mm d'épaisseur. Malgré la position des chambres, nous avons réalisé un blindage au cadmium presque continu. Ce blindage est renforcé, en particulier autour de la chambre d'ionisation, par une couche, épaisse de 1 cm, d'acide borique en poudre comprimée.

La chambre d'ionisation, en aluminium, est remplie de trifluorure de bore et reliée à un amplificateur linéaire.

Les neutrons thermiques sont produits dans un «howitzer» par deux sources, l'une de  $Ra + Be$ , l'autre de  $Rn + Be$ , d'environ 350 mC au total.

La mesure et le contrôle des températures se faisait par couples thermo-électriques de cuivre-constantan. Les températures qui ne correspondent pas à des points fixes étaient obtenues par les moyens déjà décrits [9].

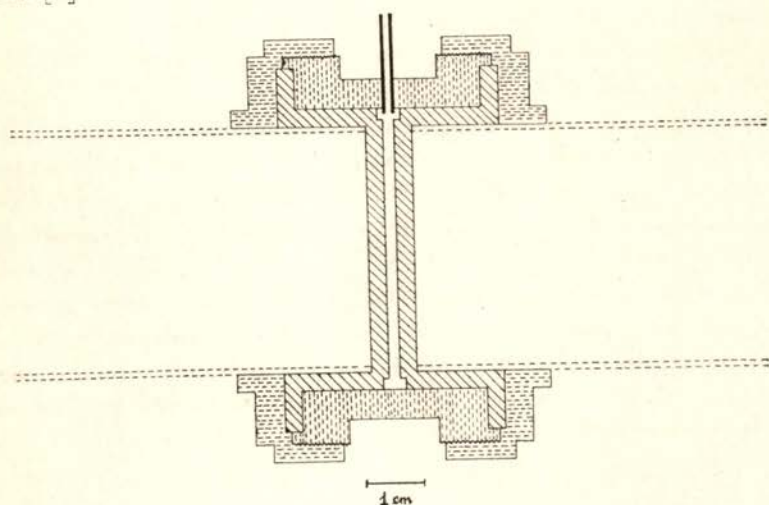


Fig. 1

Les sections efficaces ont été mesurées par transmission, soit par détermination de quatre nombres de neutrons enregistrés:  $N$  (avec méthane),  $N_{cd}$  (avec méthane et écran de  $Cd$ ),  $N^0$  (chambre de diffusion vide, ou «témoin»),  $N_{cd}^0$  (comme  $N^0$ , avec écran de  $Cd$ ), et d'après la formule

$$n\sigma d = \log \frac{N^0 - N_{cd}^0}{N - N_{cd}}$$

Les déterminations des 4 nombres  $N$  se faisaient en cycles de façon à compenser de légères variations de sensibilité de l'amplificateur.

Dans la formule précédente l'épaisseur de la chambre de diffusion,  $d$ , était connue au  $\frac{1}{100}$  mm. Dans le cas de la petite chambre, la détermination du nombre  $n$  de molécules par  $\text{cm}^3$  est particulièrement délicate, étant donné que le volume de la chambre de diffusion ( $2,6 \text{ cm}^3$ ) et le volume du tube de remplissage sont du même ordre de grandeur. Le manque de temps ne nous a pas permis de modifier en conséquence

un montage qui était adapté aux mesurs analogues dans l'hydrogène et dans l'azote. Or, tandis que dans l'hydrogène la connaissance de la pression du gaz, tandis que dans l'azote la détermination du volume du gaz employé à l'état condensé, après chaque série de mesures, nous ont donné une précision suffisante, aucune de ces méthodes n'était praticable ici et nous avons dû utiliser, pour déterminer  $n$ , les valeurs connues de la densité du méthane. Nous avons toujours rempli la chambre de diffusion à la même température, comprise entre 100 et 110°K et nous avons donc pris la valeur 0,43 g/cm<sup>3</sup> pour la densité du méthane [10].

Toute fois la variation de la densité du méthane avec la température n'est pas négligeable dans son ensemble bien qu'elle présente un plateau entre 35 et 14°K, ainsi que le montrent des travaux récents [11], la densité dans cette zone étant de 0,52 g/cm<sup>3</sup>.

Par conséquent l'erreur provenant de la façon dont nous déterminons le nombre  $nd$  ne peut que conduire à des valeurs trop petites et, par suite, à des valeurs trop grandes de  $\sigma$ . Or tous les effets que nous observons, sauf un, se présentent sous forme de diminutions de  $\sigma$  et ces effets ne proviennent donc pas de l'erreur éventuelle commise sur  $d$ . D'autre part l'effet qui se manifeste par un accroissement de  $\sigma$ , se présente à la température la plus basse (20°K), mais nous avons vérifié que le nombre de molécules présentes était bien le même qu'à la température immédiatement supérieure (77°K). Pour cela, après les mesures à 20°K, nous avons fait des mesures de contrôle à 77°K et nous avons bien trouvé la même valeur que lors des mesures faites directement à cette dernière température. L'effet relatif, du moins, est donc certain. Dans tous les cas, étant donné l'impossibilité évidente de vider et remplir la chambre de diffusion au cours d'une même mesure, les nombres  $N^0$  et  $N_{cd}^0$  étaient déterminés avec un témoin à la place de la chambre. Le rapport des nombres de neutrons thermiques enregistrés avec chambre vide et avec témoin était connu à 1% près.

Une autre cause d'erreur se trouve dans l'état d'impureté du méthane. Afin de réduire cette erreur, nous avons employé du méthane commercial aussi pur que possible et, pour les mesures à l'état gazeux nous avons encore fait une purification supplémentaire par une méthode décrite ci-après. Cependant pour les mesures dans les états condensés nous avons préféré employer le méthane moins pur, mais comprimé, ce qui nous a permis de faire les remplissages sous des pressions de quelques atmosphères. Les principales impuretés étaient l'azote (4,25%) et l'anhydride carbonique (1,9%). Celui-ci était fortement réduit en faisant passer le gaz très lentement dans une longue spirale plongée dans le mélange alcool + glace carbonique. L'eau se déposait aussi.

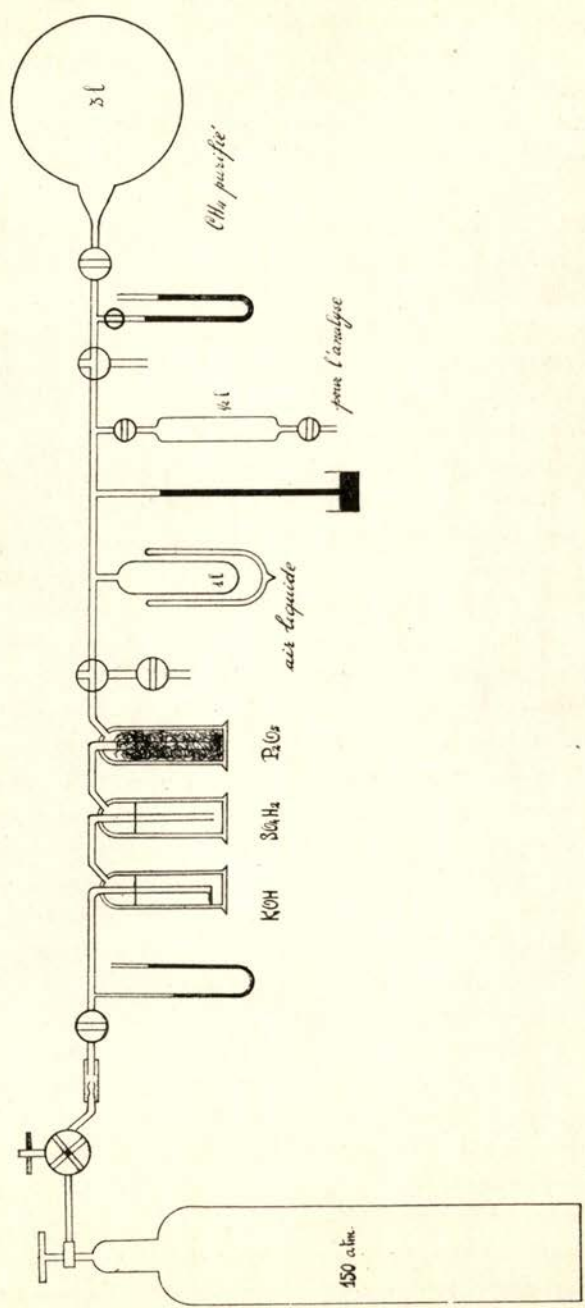
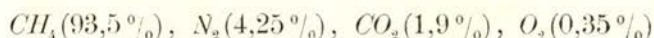


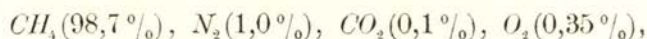
Fig. 2

Quant à l'azote il restait gazeux à la température de remplissage et ne comptait donc pas en présence du méthane liquide.

3. Purification du méthane. Le gaz commercial comprimé, tel qu'il nous était fourni avait la composition suivante :



et, après purification,



les analyses ayant été réalisées au Laboratoire fédéral d'essai de matériaux et Institut de recherches (EMPA, à Zürich).

Pour la purification du méthane nous avons utilisé en principe la méthode décrite par Schallamach [11].

Dans la figure 2 nous représentons schématiquement l'appareil utilisé. Le méthane commercial comprimé à 150 atm. traversait un réducteur de pression et au moyen d'un robinet on réglait son débit dans l'appareil. Le gaz barbottait d'abord dans une solution de potasse, puis dans de l'acide sulfurique concentré et était ensuite séché à travers de l'anhydride phosphorique en poudre. Comme l'on ne pouvait pas faire le vide dans cette partie de l'appareil on en expurgeait l'air en laissant le méthane s'écouler d'abord à l'extérieur. Après 15 minutes environ, on mettait alors la première partie de l'appareil en communication avec la seconde où l'on avait fait un bon vide. Lorsque la pression était suffisante on entourait le ballon de 1 litre d'un bain d'air liquide de façon à y condenser le méthane qui était toujours débité par la 1<sup>ère</sup> partie de l'appareil. Le méthane se condensait et lorsqu'on jugeait en avoir la quantité suffisante, on fermait le robinet séparant les deux parties de l'appareil.

Alors on faisait le vide, le méthane se solidifiant et perdant lors de la solidification une partie des gaz occlus dans sa masse. On réchauffait et l'on recommençait, reprenant ces opérations une dizaine de fois, jusqu'à consommation d'environ les 2/3 du méthane liquéfié d'abord.

Le partie restante était alors recueillie dans le grand ballon de 3 litres ainsi que dans le ballon d'analyse de 1/2 litre.

4. Résultats et conclusions. Nos mesures ont porté sur les trois états d'aggrégation et les résultats sont rapportés dans le tableau suivant, avec leurs erreurs quadratiques moyennes.

Les valeurs données de  $\sigma$  sont celles de la section efficace totale

moins la section efficace de l'atome de carbone ( $\sigma_c = 4,9 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ ) divisée par 4, soit par atome d'hydrogène.

Dans le 3<sup>e</sup> colonne nous donnons en outre la variation de  $\sigma$  en % rapportée à la valeur la plus basse (état liquide,  $\sigma = 33,9 \pm 2,7$ ) et dans la 4<sup>e</sup> colonne nous indiquons l'erreur sur ce rapport.

La valeur à 300 °K est due à Carrol [7].

$T$ (°K)	$\sigma \times 10^{24}$ (cm <sup>2</sup> )	$R = (\sigma - \sigma_{110}) / \sigma_{110}$ (°/o)	$\Delta R$ (°/o)
300	45,4 $\pm$ 0,3	34	10,9
200	42,0 $\pm$ 5,5	24	13,8
150	36,9 $\pm$ 1,1	8,8	9,1
110	33,9 $\pm$ 2,7	—	—
77	35,1 $\pm$ 2,3	3,5	10,4
20	40,3 $\pm$ 2,6	19	12,5

De l'ensemble de ces valeurs on voit qu'il n'est pas possible de séparer celles qui vont de 150 à 77 °K, mais que, par contre, les valeurs à 200 et 300 °K, d'une part, et la valeur à 20 °K, d'autre part, s'éloignent nettement des précédentes.

Les mêmes raisons théoriques déjà expliquées à propos de l'azote et la valeur déjà signalée du point de transition du méthane, nous ont porté à tracer la courbe pointillée de la figure 3 comme susceptible de représenter, dans son allure du moins, la variation de  $\sigma$  avec la température et l'état d'aggrégation du méthane.

À remarquer que, pour l'établissement de la température de liquéfaction nous avons pris la valeur correspondante à la pression à laquelle se trouvait le gaz dans les mesures faites à l'état gazeux à la plus basse température, soit 145 °K sous 8 atm. [10].

Les résultats obtenus avec l'azote sont donc retrouvés ici dans leurs grandes lignes et, étant donné qu'il s'agit de molécules de types assez différents, on est tenté de conclure à la généralité des faits observés dans les deux cas, à savoir :

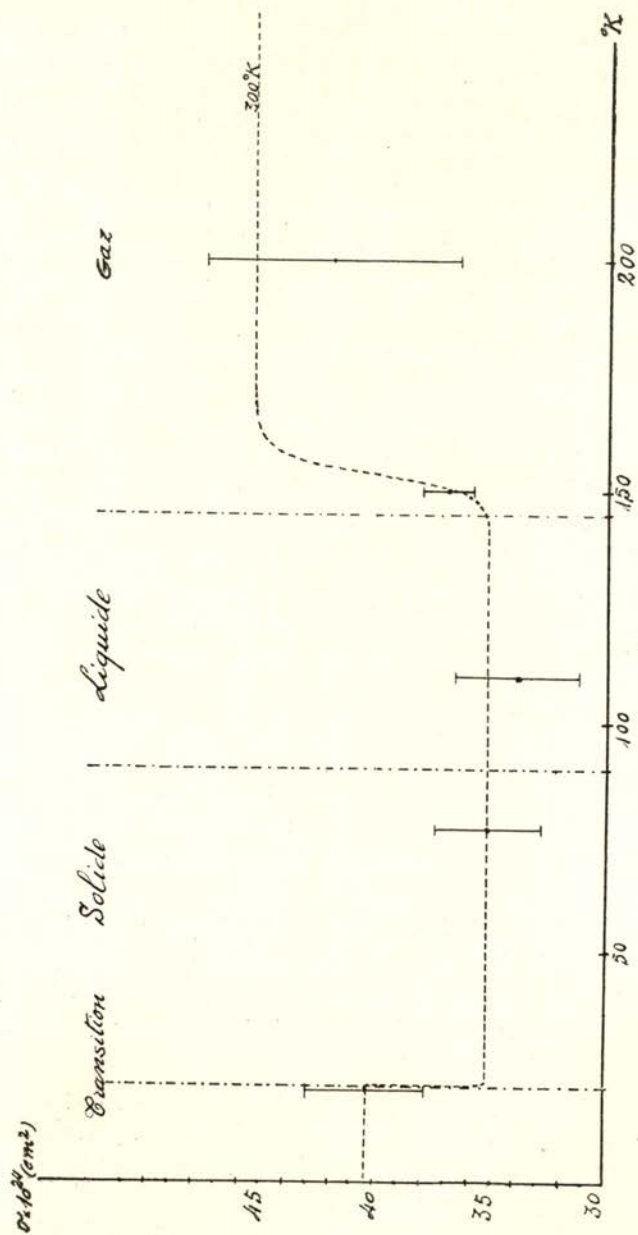


Fig. 3



- 1°) constance de la section efficace à l'état gazeux, sauf variation minime avec la température ;
- 2) chute lors de la transition gaz-liquide ;
- 3) insensibilité à la transition liquide-solide ;
- 4) variation brusque lors d'une transition du second ordre.

Cependant, tandis que dans le cas de l'azote il a été possible de discerner dans l'état liquide une diminution continue avec la température, un tel effet n'est pas décelable ici.

D'autre part, il semblerait que la chute lors de la liquéfaction ne présenterait pas un caractère de discontinuité aussi brusque qu'on aurait pu le penser.

Remarquons encore que nos mesures à 20°K ont été faites, effectivement, au-dessous de la température de transition. En effet celle-ci a été établie avec grand soin par Clusius et Perlick [12] qui donnent la valeur 20,4°K, tandis que nos mesures ont été faites à la température d'ébullition de l'hydrogène liquide sous une pression toujours inférieure à 750 mm-Hg, soit à une température inférieure à 20,3°K [13].

Enfin, comme nous l'avons déjà remarqué, on peut appliquer au méthane gazeux au dessous de 45°K la théorie de Sachs et Teller. Ce faisant on trouve pour section efficace moyenne entre 20 et 45°K, à l'état gazeux, la valeur  $\sigma = 47$ , si l'on prend  $\sigma_H = 20$ , tandis que notre valeur expérimentale extrapolée dans la même région, à moins d'une variation que rien ne fait supposer, est de  $35,1 \pm 2,3$  à l'état solide.

C'est un effet très grand, une diminution d'environ 20%, dont le sens est d'accord avec ce que l'on pourrait attendre d'une effet d'interférences, mais il serait bien osé de vouloir conclure sans posséder d'autres résultats expérimentaux et une analyse théorique profonde.

La partie expérimentale de ce travail a été faite à l'Institut de Physique de l'École Polytechnique Fédérale de Zürich et nous tenons à remercier ici son Directeur, Monsieur le professeur P. Scherrer pour son intérêt, ses conseils et son appui matériel désintéressé qui ne nous ont jamais fait défaut.

## BIBLIOGRAPHIE

- [ 1 ] N. KIMURA, *Imp. Acad. Tokio Proc.*, **15**, 214, 1939.
- [ 2 ] R. G. SACHS, E. TELLER, *Phys. Rev.* **60**, 18, 1941.
- [ 3 ] A. GIBERT, J. ROSSEL, *Helv. Phys. Acta*, **19**, 285, 1946.
- [ 4 ] L. PAULING, *Phys. Rev.*, **36**, 430, 1930.
- [ 5 ] A. GIBERT, R. KELLER, J. ROSSEL, *Helv. Phys. Acta*, **19**, 1946.
- [ 6 ] R. MECKE, *Leipziger Vorträge, Molekülstruktur*, p. 23 Verlag von S. Hirzel. Leipzig, 1931.
- [ 7 ] G. C. WICK, *Physik. Zeits.*, **38**, 403, 689, 1937.  
I. POMERANCHUK, *Physik. Zeits. Sowietunion*, **13**, 65, 1938.  
R. WEINSTOCK, *Phys. Rev.*, **65**, 1, 1944.
- [ 8 ] D. P. MITCHELL, P. N. POWERS, *Phys. Rev.*, **50**, 486, 1936.  
P. PREISWERK, *Helv. Phys. Acta*, **10**, 400, 1937.  
H. G. BEYER, M. D. WHITAKER, *Phys. Rev.* **57**, 976, 1940.  
O. HALPERN, M. HAMERMESH, M. H. JOHNSON, *Phys. Rev.* **59**, 981, 1941.
- [ 9 ] A. GIBERT, J. ROSSEL, *Helv. Phys. Acta*, **18**, 343, 1945.
- [10] *Internat. Critical Tables*, Vol. III p. 230.
- [11] A. SCHALLAMACH, *Proc. Roy. Soc.*, **171**, 569, 1939.
- [12] K. CLUSIUS, A. PERLICK, *ZS. phys. Chem.*, **24** (B), 321, 1934.
- [13] W. H. KEESOM, A. BIJL, H. v. d. HORST, *Proc. Kon. Akad.*, Amsterdam, **34**, 1223, 1931.