

La diffraction des électrons et ses applications

Par J. J. TRILLAT, Paris¹

Introduction

Comme l'ont écrit MAURICE et LOUIS DE BROGLIE, « tout le développement de la Physique depuis une trentaine d'années a été dominé par la lutte des conceptions ondulatoires et corpusculaires ». Peu à peu, un peu confusément d'abord, plus clairement ensuite, s'est dégagée l'idée d'un lien profond entre l'image des corpuscules élémentaires et celle des ondes, lien où le quantum d'action joue un rôle essentiel.

Cette idée a trouvé son plein épanouissement dans l'éclosion de la mécanique ondulatoire due aux magnifiques travaux de LOUIS DE BROGLIE, et dont le postulat fondamental est qu'à toute particule indépendante de matière ou de rayonnement doit être associée la propagation d'une onde, l'intensité de cette onde représentant en chaque point et à chaque instant la *probabilité* pour que la particule associée révèle sa présence en ce point à cet instant. La confirmation cruciale, due à DAVISSON et GERMER, et à G. P. THOMSON, a établi sur une base expérimentale solide cette vue de l'esprit, en prouvant la possibilité de diffraction des électrons par les cristaux.

Selon les idées de LOUIS DE BROGLIE (1925), tout point matériel en mouvement est accompagné d'une onde qui occupe tout l'espace dont il est une singularité; par conséquent, toute particule matérielle animée d'une certaine vitesse doit être considérée comme liée à un système d'ondes associées.

Sans vouloir discuter ici en détail cette difficile question, bornons-nous à dire qu'en un certain sens l'onde « guide » le mouvement du corpuscule (électron par exemple), de telle façon que la *probabilité* de trouver le corpuscule en un point est toujours égale à l'intensité de l'onde en ce point. Si l'on considère non plus un seul corpuscule, mais un grand nombre de corpuscules, la répartition dans l'espace de ces individus sera donc représentée statistiquement par la répartition des intensités dans l'onde. Là où l'onde a un maximum d'intensité, se manifestera la présence d'un grand nombre de corpuscules, tandis que là où l'intensité de l'onde est faible ou nulle, il y aura peu ou pas de corpuscules. Cette correspondance statistique entre la distribution des intensités de l'onde dans l'espace et la répartition des particules associées est exactement celle qu'il est nécessaire d'admettre dans le cas d'une

onde lumineuse et des photons associés pour rendre compte à la fois de la structure discontinue de l'énergie radiante (phénomène photoélectrique) et de l'existence de phénomènes d'interférences.

La nouvelle mécanique ondulatoire, fondée sur l'union des idées d'ondes et de corpuscules, a été conduite à associer à un corpuscule – un électron par exemple – de quantité de mouvement p la longueur d'onde:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_0 v} \quad (h = 6,62 \cdot 10^{-27} \text{ erg/sec}). \quad (1)$$

Ainsi la longueur d'onde associée est d'autant plus petite que la masse et la vitesse de la particule sont plus grandes. En réalité, la formule précédente n'est valable que pour de faibles vitesses; lorsque celle-ci augmente, il faut faire intervenir une correction de relativité. On a alors:

$$\lambda = h \frac{\sqrt{1 - \beta^2}}{m_0 v} \quad \left(\beta = \frac{v}{c} \right) \quad (2)$$

où c = vitesse de la lumière, v = vitesse du corpuscule, m_0 = masse de la particule au repos.

Ces formules sont valables pour toute particule en mouvement, atomes, ions, protons, électrons. Du point de vue expérimental, ce sont les électrons qui sont les plus faciles à produire et à accélérer, au moyen d'une différence de potentiel constante, en employant des appareils analogues à ceux qui sont déjà employés pour la production des rayons X. Dans ce cas, le seul que nous examinerons ici, il est facile de montrer que, si V est le potentiel accélérateur en volts, la loi de conservation de l'énergie exige que:

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{V e}{300} \quad (3)$$

En portant la valeur de v dans la formule (1), et en remplaçant e , h et m par leurs valeurs, on trouve:

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad (4)$$

et, en tenant compte de la relativité:

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + 9,836 \cdot 10^{-7} V}} \text{ Å}, \quad (5)$$

(1 Å = 10^{-8} cm)

expression qui donne directement la longueur d'onde associée à des électrons accélérés par une chute de potentiel de V volts.

¹ Directeur du Laboratoire de rayons X et d'analyse électronique du Centre national de la Recherche scientifique, à Paris.

A titre d'exemple, des électrons accélérés par une différence de potentiel de 100 000 V auront une longueur d'onde associée de 0,037 Å; on sait que dans les mêmes conditions, les rayons X produits par l'impact de ces électrons sur une anticathode ont une longueur d'onde limite de 0,124 Å.

Puisque la relation qui doit exister entre les corpuscules matériels et les ondes associées doit être la même que celle qui existe entre les photons de rayons X et l'onde associée, on est naturellement conduit à penser que l'on doit pouvoir obtenir avec des particules matérielles des phénomènes de diffraction par les cristaux tout à fait analogues à ceux que l'on obtient avec les rayons X. C'est la vérification de cette prévision toute théorique, pour les électrons, qui a été apportée en 1927 par DAVISSON, GERMER et G. P. THOMSON, et qui constitue la preuve expérimentale essentielle sur laquelle repose la mécanique ondulatoire. Depuis ces expériences mémorables, la confirmation a été étendue aux autres particules matérielles telles qu'atomes ou protons, de même que les formules théoriques de LOUIS DE BROGLIE se sont trouvées vérifiées d'un bout à l'autre de l'échelle des longueurs d'onde par de nombreux physiciens (PONTE, TRILLAT, etc.). La diffraction des particules matérielles a enfin été prouvée non seulement pour les cristaux, mais aussi par les réseaux de traits, les bords d'écrans, etc. permettant ainsi un raccordement complet avec les phénomènes analogues de l'optique.

Nous n'insisterons pas davantage sur ces préliminaires, puisque notre but est avant tout de parler des applications de la diffraction des électrons. Nous laisserons donc de côté toute la partie historique concernant les expériences qui ont permis de mettre au point des techniques nouvelles dont, très rapidement, on s'aperçut qu'elles constituaient un nouveau et important moyen d'investigation de la matière; son développement constitue une méthode nouvelle que l'on peut appeler l'«analyse électronique», employée maintenant avec succès dans de nombreux laboratoires scientifiques ou industriels¹. Disons tout de suite que les résultats obtenus grâce à cette technique ne se confondent pas avec ceux fournis par la diffraction des rayons X; au contraire, ils prolongent et complètent ces derniers en fournissant des résultats particulièrement intéressants en ce qui concerne la nature et l'état de la surface des corps, dont l'étude est, à l'heure

actuelle, d'une si haute importance. Ceci provient en particulier du mécanisme même de la diffraction électronique, faisant intervenir une forte interaction des électrons et des atomes, ainsi que la grande absorption des électrons par la matière.

Il convient de remarquer que l'analyse électronique ne nécessite qu'une dépense en énergie extrêmement faible (de l'ordre de quelques watts); elle n'utilise qu'une quantité infime de matière; les phénomènes observés sont en général très intenses, visibles sur un écran fluorescent, et permettent parfois de suivre *in situ* des transformations même assez rapides.

1° Appareillage et technique expérimentale

Avant d'aborder les applications proprement dites, il convient de dire quelques mots de la technique expérimentale, qui est portée maintenant à un haut degré de perfection.

Le principe en est le suivant: on produit tout d'abord, dans une enceinte où règne un vide très poussé, un faisceau d'électrons animés d'une vitesse constante, par exemple à partir d'un filament de tungstène porté à l'incandescence. Le faisceau électronique est canalisé ensuite à l'aide d'un collimateur très fin de façon à former un pinceau parallèle de 0,1 mm environ de diamètre; les procédés de l'optique électronique peuvent être utilisés dans ce but. C'est ce pinceau qui est diffracté ensuite, en l'envoyant soit à travers des couches matérielles, soit à la surface du corps étudié; il rencontre ensuite un écran fluorescent ou une plaque photographique.

On utilise habituellement, pour communiquer aux électrons une vitesse bien homogène, des sources de haute tension constante telles que celles utilisées en

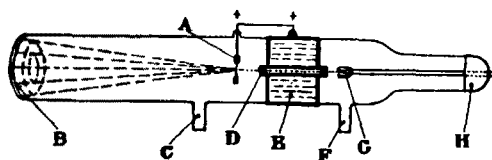


Fig. 1. Schéma d'un appareil destiné à l'étude de la diffraction.

radiologie; les tensions habituelles sont comprises entre 30 et 60 kV, et les débits sont de l'ordre de quelques milliampères.

A titre d'exemples, les figures 1, 2 et 3 représentent le schéma et la réalisation des appareils que nous avons

¹ Voir à ce sujet les ouvrages généraux suivants:

THOMSON, *Wave Mechanics of free Electrons*. McGraw-Hill Book Co, New York, 1930.

THOMSON et COCHRANE, *Theory and Practice of Electron Diffraction*. McMillan, London 1939.

FINCH et WILMAN, *The Study of surface structure by Electron diffraction*. *Ergebn. exakt. Naturw.* 16 (1937).

TRILLAT, *La diffraction électronique et ses applications*, *Actualités scientifiques*, n° 269, Paris 1935; *Les preuves expérimentales de la Mécanique ondulatoire*, *Actualités scientifiques*, Hermann.

HENGSTENBERG und WOLF, *Elektronenstrahlen und ihre Wechselwirkung mit Materie*, *Jb. Chem. Physik* 6, 1A, Leipzig 1935.

RANDALL, *Diffraction of X-Rays and Electrons by amorphous solids, liquids and gases*, Chapman & Hall Ltd., London 1934.

MARK und WIERL, *Die experimentellen und theoretischen Grundlagen der Elektronenbewegung*, Gebr. Bornträger, Berlin 1931.

KIRCHNER, *Elektroneninterferenzen und Röntgeninterferenzen*, *Ergebn. exakt. Naturw.* 11, 64, 133 (1932).

BEECHING, *Electron diffraction*, Methuen, London 1936.

TRILLAT, *Spectres de diffraction des rayons X et des électrons*, Centre Perfectionnement technique, n° 1118, décembre 1943.

FINCH, *La diffraction électronique et la structure des surfaces*, Publication de la Chaire Franqui, Université de Bruxelles, Ed. EDK, Liège 1937/38.

construits et qui sont utilisés maintenant dans de nombreux laboratoires. Ces appareils, dont la masse métallique est au sol, permettent d'examiner les échantillons soit par transmission – et en ce cas ceux-ci

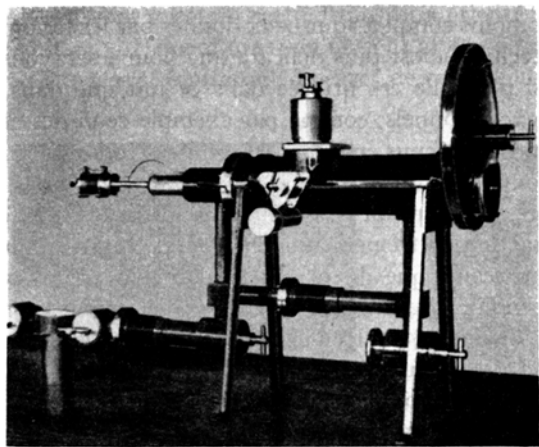


Fig. 2. Appareil pour la diffraction des électrons (J. J. TRILLAT).

doivent être réalisés sous forme de films très minces (20 à 100 $m\mu$) – soit par «réflexion» en vue de l'étude des surfaces; des rodages spéciaux étanches au vide permettent de déplacer les échantillons, d'en modifier l'incidence, de les explorer en tous points. Un dispositif de chauffage électrique sert à faire varier la température du corps étudié. L'observation s'effectue sur un écran fluorescent au sulfure de zinc, et l'enregistrement sur des plaques ou papiers photographiques; les temps de pose dépassent rarement quelques secondes. Le vide est obtenu au moyen d'une pompe moléculaire précédée d'une pompe préliminaire à palettes.

Nous avons même pu réaliser pour le Palais de la Découverte¹, un appareil fonctionnant d'une façon en-

tièrement automatique et sans pompes (fig. 4); le simple jeu d'un bouton montrait l'apparition de ces beaux phénomènes de diffraction électronique. Il est à remarquer qu'un tel appareil constitue en même temps un voltmètre absolu pour la mesure des hautes tensions continues.

Les méthodes d'examen utilisées en analyse électronique peuvent se ramener à deux principales: la méthode par *transmission* et la méthode par *réflexion*, qui présentent quelques analogies avec les méthodes similaires de roentgenographie, mais aussi des différences essentielles sur lesquelles il convient d'insister. En effet, les électrons, même rapides, sont à l'inverse des rayons X, très absorbables par la matière; c'est la raison pour laquelle les phénomènes ne peuvent être obtenus par transmission qu'avec des épaisseurs très faibles de substance. Par conséquent, les rayons X donneront par leur diffraction une vue d'ensemble, en quelque sorte statistique, de la structure des corps cristallins traversés; au contraire, les électrons, arrêtés par des épaisseurs très faibles, ne donneront d'indica-

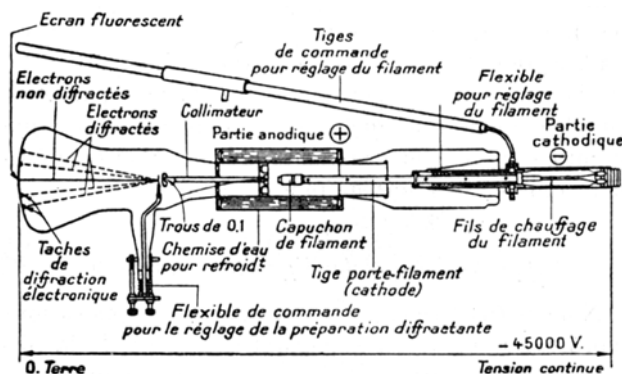


Fig. 4. Schéma d'un appareil automatique ayant fonctionné au Palais de la Découverte (J. J. TRILLAT).

tions que sur la structure des couches très minces, allant de une à quelques assises moléculaires. C'est précisément ce qui fait le très grand intérêt de l'analyse électronique, grâce à qui on peut déceler la constitution de couches extrêmement minces ou de couches superficielles, totalement inaccessibles à la diffraction des rayons X. Nous en verrons plus loin de nombreux exemples.

En résumé, le phénomène essentiel utilisé dans l'analyse électronique est la diffraction des ondes associées. Au moment où les électrons pénètrent dans la matière, ils oublient en quelque sorte qu'ils sont corpuscules; les ondes associées se diffractent de la même façon que la lumière ou les rayons X, en donnant lieu à des maxima et des minima qui sont en relation avec la structure du réseau ou de la molécule. A la sortie, les électrons, pilotés par ces ondes, se concentrent dans les maxima et sont absents dans les minima; ils viennent alors impressionner l'écran ou le papier photographique.

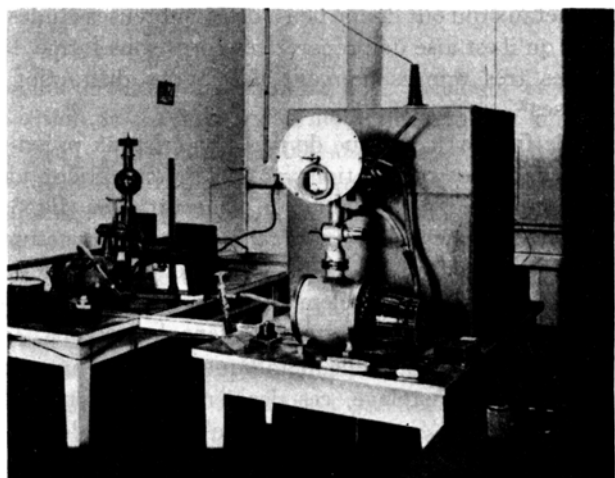


Fig. 3. Laboratoire équipé pour l'étude de la diffraction des électrons.

¹ J. J. TRILLAT, A new apparatus for demonstrating Diffraction of electrons, *Electrical Communications* 16, 2 (1937), et *Revue générale d'Electricité* 45, 6, 183 (1939).

Les diagrammes obtenus, dont nous donnerons de nombreux exemples, s'interprètent d'une façon semblable à ceux fournis par les rayons X, et permettent l'établissement de structures cristallines, le calcul de la position des atomes, l'étude de structures moléculaires et de phénomènes d'orientation, la détermination du potentiel interne des réseaux cristallins, etc. Toutefois, il existe d'importantes différences dans les modes de raisonnement et d'interprétation qui sont dues au mécanisme particulier de la diffraction des électrons et au fait que ceux-ci correspondent à un rayonnement rigoureusement monochromatique; nous ne pouvons insister ici sur ces questions d'ordre théorique, et nous nous contenterons de donner au cours de cet exposé les principaux résultats obtenus.

Mais ce n'est pas tout: l'analyse électronique nous donnera aussi des indications précieuses sur l'état plus ou moins cristallin du corps étudié – allant de l'état amorphe jusqu'à l'état cristallin parfait –, sur la façon dont sont orientés les cristaux élémentaires qui le constituent et sur leurs déformations, par exemple à la suite de traitements thermiques ou mécaniques – sur les modifications de structure pouvant résulter de l'adsorption de gaz divers, de l'oxydation superficielle, de la corrosion, du polissage, etc. On voit par cette simple énumération quel champ d'exploration presque illimité s'ouvre à cette méthode que nous allons maintenant étudier avec un peu plus de détails.

2^o Applications de la diffraction des électrons

Nous ne parlerons pas ici de toutes les applications d'ordre purement physique qui découlent de la diffraction des électrons; il s'agit là en effet de questions théoriques, telles que l'étude de la polarisation des électrons, ou la détermination du potentiel périodique interne des réseaux cristallins, etc.¹ Nous envisagerons seulement les applications d'ordre physico-chimique ou chimique, pour lesquelles on peut considérer l'analyse électronique comme un moyen nouveau d'investigation de la matière, au même titre que les rayons X, la spectroscopie, l'effet Raman.

Les problèmes abordés par cette méthode sont des plus divers et touchent à une quantité de phénomènes; la diffraction des électrons constitue en effet un procédé d'investigation puissant qu'il convient d'utiliser pour beaucoup de recherches restées sans résultats avec d'autres procédés.

Nous ne pouvons avoir la prétention de traiter entièrement un sujet aussi vaste dans le cadre de cette article; aussi nous nous contenterons d'indiquer par quelques exemples les possibilités de l'analyse électronique, espérant qu'ils suffiront à montrer l'intérêt de cette nouvelle méthode.

¹ Le lecteur que ces questions intéresseraient pourra consulter les ouvrages généraux mentionnés à la page 86.

3^o Détermination de structures cristallines et de leurs modifications

La diffraction électronique a été utilisée à de nombreuses reprises en vue de recherches sur la structure cristalline; d'une façon générale, les résultats obtenus sont moins complets que ceux donnés par les rayons X. La technique est plus délicate que pour les rayons X, aussi n'a-t-elle été utilisée dans ce but que dans des cas exceptionnels, comme par exemple celui des corps aisément obtenus en lames très minces comme le mica, le soufre, certains métaux ou corps organiques. La figure 5 montre un diagramme de mica; les taches de diffraction, extrêmement nombreuses, représentent la figure réciproque du plan réticulaire du cristal placé perpendiculairement au faisceau d'électrons. Si la lame de mica est extrêmement mince, de telle sorte que son épaisseur puisse être considérée comme négligeable, le diagramme obtenu est celui d'un réseau à deux dimensions où n'interviennent que deux conditions d'interférences. Un tel diagramme est inobservable avec les rayons X (fig. 5). Lorsque l'épaisseur de la lame augmente, et ne peut plus être considérée comme négligeable, il intervient une troisième condition d'interférence qui se traduit par la disparition ou l'affaiblissement d'un grand nombre de taches; on se rapproche alors du cas des rayons X (fig. 6).

Le soufre obtenu en lame mince par évaporation à partir d'une solution de CS_2 donne lieu à de très beaux clichés (fig. 7), d'où l'on peut déduire la topographie atomique des divers plans réticulaires¹; en outre, le chauffage progressif dans le vide permet de suivre la transformation brusque du soufre orthorhombique en soufre monoclinique. Le phénomène, particulièrement brillant, est visible sur l'écran fluorescent d'une façon parfaite.

Mais ce sont surtout les modifications de structure des métaux qui ont donné lieu à des nombreuses études, parce qu'il est aisé de préparer ces corps sous forme de feuilles très minces donnant lieu à des diffractions intenses².

Si le film est constitué de très fins cristaux présentant toutes les orientations possibles, on obtient un diagramme composé d'anneaux concentriques (fig. 8: or électrolytique), d'où il est facile de tirer la structure cristalline – ici cubique à face centrée – ainsi que la dimension de la maille élémentaire, résultats qui confirment d'ailleurs ceux qu'apportent les rayons X.

Dans le cas où la feuille métallique a été obtenue par laminage ou martelage, ces dernières opérations ont eu pour effet d'écrouir le métal, c'est-à-dire de pro-

¹ J. J. TRILLAT et S. OKETANI, Etude de la structure du soufre au moyen des rayons cathodiques, *Z. Kristallogr. A* 98, 334-343 (1937).

² J. J. TRILLAT et T. VON HIRSCH, Diffraction des électrons par des cristaux uniques, *J. Physique* 185 (mai 1932), et *Z. Physik. B* 75, Heft 11/12 (1932). – J. J. TRILLAT, Démonstration optique de la diffraction des électrons, *J. Physique* 11, 465 (1939).

voquer la brisure des cristaux métalliques et leur orientation suivant une ou plusieurs directions privilégiées, et ceci d'autant plus que le traitement mécanique a été plus poussé. Si l'on fait traverser une telle feuille par un fin faisceau d'électrons monocinétiques, le diagramme obtenu reflétera cette disposition orientée des petits cristaux élémentaires; on obtient alors un cliché (fig. 9) sur lequel figureront des arcs de cercle plus ou

qui n'est pas le cas lorsqu'il présente une structure fibreuse. Le diagramme (fig. 11) montre l'aspect de la diffraction électronique pour une feuille métallique recuite¹; ce cliché se rapporte à un gros grain provenant de la recristallisation et diffractant le faisceau d'électrons. Entre les deux étapes marquées par les clichés précédents, existe toute une gamme de structures intermédiaires; l'analyse électronique permet de suivre

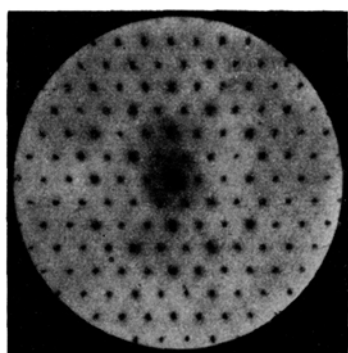


Fig. 5. Mica-feuillet extrêmement mince (réseau à 2 dimensions).

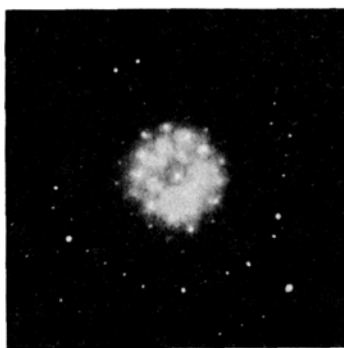


Fig. 6. Mica-feuillet mince (KIRCHNER) (réseau à 3 dimensions).

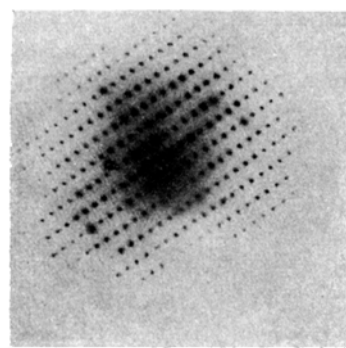


Fig. 7. Lamelle de soufre (TRILLAT et OKETANI).

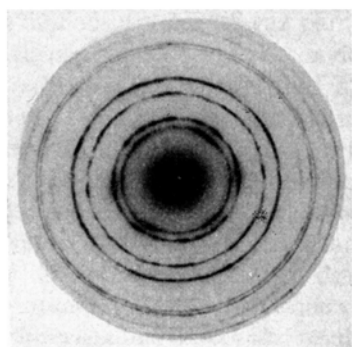


Fig. 8. Or électrolytique (TRILLAT).

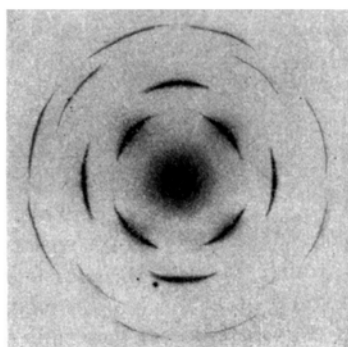


Fig. 9. Or battu (structure fibreuse) (TRILLAT).

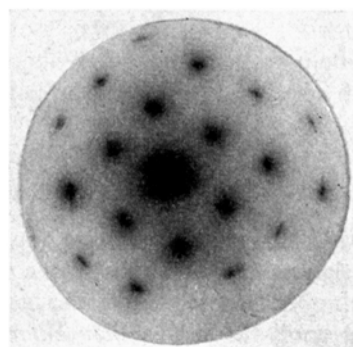


Fig. 10. Platine, cristal unique (TRILLAT).

moins étendus, et la mesure de la longueur et de la position de ces secteurs permet de déterminer le degré de fibrage du métal examiné, ainsi que le mode d'orientation des cristallites; renseignement intéressant, car il est en relation directe avec les propriétés mécaniques du métal.

Si le métal est peu plastique et plus dur, comme le platine, l'analyse électronique met en évidence la présence de cristaux uniques (fig. 10).

On sait que le recuit a pour rôle de faire disparaître les phénomènes d'orientation privilégiée des cristaux résultant d'une action mécanique préalable telle que le laminage, l'étirage l'amboutissage, le martelage. A mesure que la température s'élève, les cristaux orientés se disposent au hasard, en même temps qu'ils grossissent; et, de ce fait, la structure du métal redevient homogène, c'est-à-dire que sa résistance prend une valeur comparable dans les différentes directions, ce

directement cette évolution, en effectuant par exemple le recuit de l'échantillon à l'intérieur même de l'appareil, grâce à un petit four électrique fonctionnant dans le vide. Dans ces conditions, on peut suivre sur l'écran fluorescent et à chaque instant la réorganisation des cristaux et leur évolution. Pour la première fois, on arrive ainsi à voir en quelque sorte « vivre » sous nos yeux le métal avec ses atomes et ses cristaux; on peut également suivre le passage spontané en fonction du temps de l'état colloïdal à l'état cristallisé.

Il est évident que cette technique peut rendre de grands services au métallurgiste qui pourra désormais étudier d'une façon extrêmement précise toutes les modifications, même les plus minimes, apportées au

¹ J. J. TRILLAT et S. OKETANI, Modifications et transformations de métaux par chauffage dans le vide ou dans différents gaz, J. Physique 2, 57 (1937) et 3, 93 (1938).

métal par des traitements thermiques divers; en disant cela, je pense particulièrement aux phénomènes de durcissement structural des alliages légers.

4° Etude de la structure des dépôts métalliques

Il est intéressant de connaître la structure de dépôts métalliques effectués par les divers procédés tels

orientés au hasard, mais tendent à former un seul cristal très plat dont un axe est normal au plan du film (fig. 12).

5° Etude de l'oxydation superficielle et de l'adsorption

Suivant que le recuit d'un métal s'effectue dans l'air (ou dans un gaz inerte, azote, argon), il peut y avoir

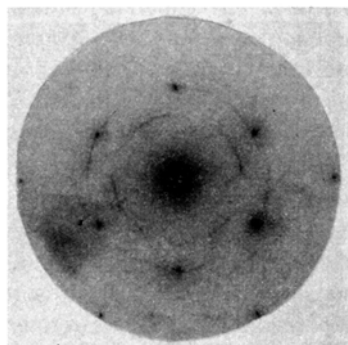


Fig. 11. Or recuit (TRILLAT et OKETANI).

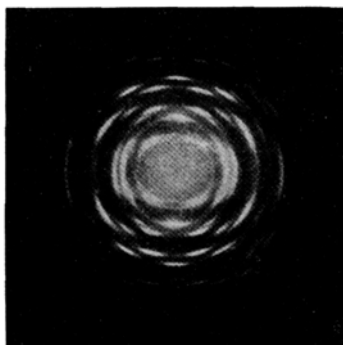


Fig. 12. Bismuth (KIRCHNER).

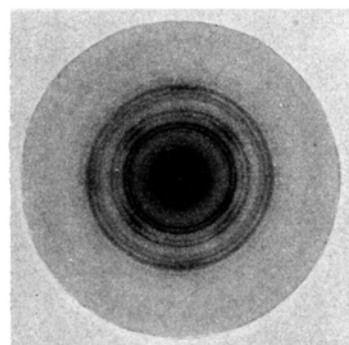


Fig. 13. Oxydation d'un alliage d'or (TRILLAT et OKETANI).

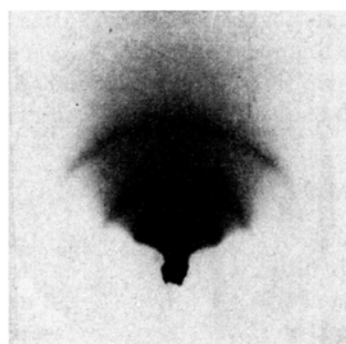


Fig. 14. Diagramme par réflexion d'alumine (TRILLAT).

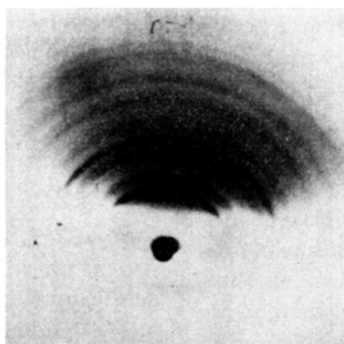


Fig. 15. Diagramme par réflexion de l'oxydation d'un acier inoxydable (TRILLAT).

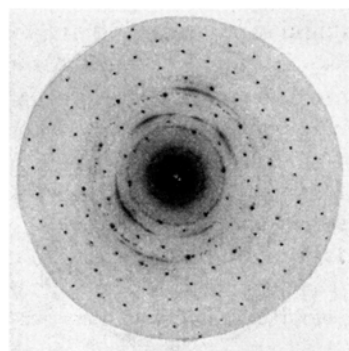


Fig. 16. Or chauffé dans le vide (TRILLAT et OKETANI).

qu'électrolyse, pulvérisation cathodique, pulvérisation thermique, etc. Il est en effet certain que, suivant les conditions opératoires, la cristallisation s'effectue de façon différente et que les propriétés du dépôt en sont affectées. Là aussi, l'analyse électronique apparaît comme la méthode de choix – la seule d'ailleurs lorsqu'il s'agit de dépôt très minces – et elle présente un intérêt considérable pour nombre d'industries comme celle des dépôts électrolytiques.

Supposons par exemple que l'on produise par vaporisation thermique une mince couche d'antimoine ou d'arsenic sur un film de nitrocellulose servant de support, et qu'on examine aux électrons la lame ainsi obtenue. Le dépôt frais est amorphe; en observant la figure de diffraction sur l'écran fluorescent, on constate que des plages cristallines apparaissent au bout de quelque temps, et après quelques heures le dépôt entier est cristallisé; les cristallites ne sont d'ailleurs pas

fixation de gaz, par suite d'une oxydation superficielle ou encore d'une adsorption.

C'est ainsi par exemple qu'une feuille d'or – métal réputé pourtant inoxydable – recuite une heure à 500° C à l'air donne naissance à un diagramme électronique provenant d'une oxydation superficielle absolument indécélable par tout autre procédé, et qui est en réalité due à l'oxydation des traces de cuivre contenues dans le métal (fig. 13)¹ en opérant par réflexion, sous incidence presque tangentielle, on peut suivre aussi la formation d'oxydes sur des métaux divers et en déterminer la composition et la formule chimique, en particulier pour l'aluminium et les aciers au chrome nickel, ce qui ouvre la voie à l'étude du problème si important de la corrosion (fig. 14 et 15).

On peut aller encore plus loin dans ces applications. Ainsi, en chauffant dans des gaz inertes ou dans le vide

¹ J. J. TRILLAT et S. OKETANI, *loc. cit.*

des métaux divers, bien au-dessous de leur point de fusion, on constate l'apparition de diagrammes électroniques d'un type nouveau (fig. 16), qui indiquent que, par suite de l'agitation thermique, les atomes superficiels du métal moins liés que les autres se sont détachés de la masse pour venir se regrouper en un réseau hexagonal superficiel, à la façon de billes roulant sur le drap du billard. Et ceci en relation directe avec les phénomènes de catalyse hétérogène, puisque l'on sait qu'un chauffage modéré de certains catalyseurs les rend inactifs; l'analyse électronique montre que ce chauffage, en détachant les atomes superficiels les moins liés et par conséquent les plus actifs au point de vue adsorption, et en les regroupant en un réseau, diminue l'énergie superficielle et par suite l'activité catalytique¹.

G. I. FINCH a montré que des gaz même inertes peuvent aussi se fixer par adsorption à la surface des métaux où ils viennent en quelque sorte cristalliser; c'est-à-dire que leurs atomes se disposent d'une façon tout à fait régulière et périodique au sein du réseau du métal, en formant une sorte de combinaison instable détruite par la chaleur. Il est certain que ce phénomène présente un grand intérêt quant au processus de l'adsorption des gaz par les métaux.

Du même point de vue, il convient de signaler les travaux de G. P. THOMSON qui s'est attaqué à ce problème si important de la structure superficielle des métaux en relation avec leur activité catalytique. THOMSON a pu montrer, en étudiant des dépôts de platine obtenus par pulvérisation cathodique, que l'activité du métal dépendait de la méthode de préparation et donc de la structure cristalline de celui-ci; il apparaît qu'une grande activité catalytique s'accompagne d'une structure cristalline *imparfaite*, résultat que nous avons également mis en évidence, et dont nous verrons plus loin une autre conséquence.

6° Etude du polissage et de l'état superficiel

Quelle est l'influence du polissage d'un métal sur sa structure? On peut répondre à cette question en envoyant un pinceau d'électrons à la surface d'échantillons métalliques plus ou moins polis, et en étudiant les phénomènes de diffraction qui dépendent essentiellement de la structure superficielle.

En opérant de cette façon, on montre qu'un métal décapé possède en général une structure superficielle polycristalline; à mesure que le polissage augmente, les anneaux de diffraction deviennent graduellement diffus et sont remplacés finalement par deux larges anneaux ou halos indiquant la formation d'une couche amorphe, dite «couche de BEILBY». La surface du métal n'est plus alors cristallisée, mais analogue à celle d'un liquide monoatomique; de plus, cette couche superficielle possède des propriétés remarquables comme

celle de dissoudre les films cristallins métalliques qui y sont déposés.

Une application pratique intéressante a été tirée de ces recherches. Le Ministère de l'Air anglais a fait examiner les surfaces internes de chemises pour cylindres de moteurs d'avion; certaines de ces chemises étaient neuves et prêtes à être mises en service, les autres avaient déjà des temps de service de 40 à 140 heures. Après élimination de la couche d'huile protectrice, les surfaces des chemises neuves fournirent toutes des diagrammes correspondant à une structure cristalline de fer α ; mais les surfaces des chemises usagées donnèrent, après dégraissage, le diagramme caractéristique de la couche amorphe de BEILBY dont l'épaisseur était telle qu'il fallut plusieurs abrasions successives au papier émeri fin pour retrouver la structure normale du métal sous-jacent. Il apparaît donc ainsi que la mise en service d'un moteur à explosion provoque la formation, à l'intérieur du cylindre, d'une couche amorphe, analogue à une surface liquide dont la profondeur peut être considérable.

C'est grâce en partie aux études et au contrôle par diffraction électronique qu'a pu être mise au point en Amérique, durant *cette* guerre, le procédé dit de «Superfini» des surfaces grâce auquel on obtient la suppression de la période de rodage dans les moteurs et une lubrification bien meilleure par adsorption d'un film d'huile.

7° Etude des corps gras et applications à la lubrification

L'analyse électronique permet, comme nous l'avons dit au début, d'avoir accès aux couches superficielles les plus minces, même si celles-ci ne comportent qu'une ou quelques assises moléculaires; elle est donc tout indiquée pour l'étude des phénomènes d'adsorption des molécules organiques, adsorption qui s'accompagne le plus souvent d'une orientation caractéristique conférant à la couche ainsi formée des propriétés particulières.

L'un des cas les plus intéressants est celui des corps organiques à longues chaînes tels que les hydrocarbures, alcools, acides gras, graisses, cires, etc. Les recherches aux rayons X avaient déjà permis de déterminer la longueur et la forme de ces diverses molécules et la structure cristalline de leurs cristaux, et de montrer qu'elles se fixent sur les surfaces métalliques ou autres d'autant mieux qu'elles possèdent un moment électrique permanent plus élevé (cas des acides gras, des alcools); cette adsorption est accompagnée d'une orientation, normale en général à la surface du support, et cette orientation se répercute de proche en proche jusqu'à des distances parfois assez considérables de la surface. Chaque couche mono ou bimoléculaire forme ainsi un feuillet, et ces divers feuillets, empilés les uns sur les autres à la façon de cartes à jouer, jouent un rôle essentiel dans la lubrification.

¹ J. J. TRILLAT et S. OKETANI, *loc. cit.*

On voit par ce rapide résumé l'intérêt à la fois théorique et pratique qu'il y a à approfondir ces phénomènes.

La diffraction des électrons, grâce à ses propriétés particulières, a précisément permis non seulement de confirmer et de préciser les résultats obtenus par rayons X, mais encore d'aller beaucoup plus loin. Je laisse de côté les vérifications relatives aux structures cristallines de ces corps; elles sont relativement aisées, car il est facile d'obtenir des films très minces de ces substances et d'opérer par transmission, ce qui est préférable pour l'analyse cristalline¹.

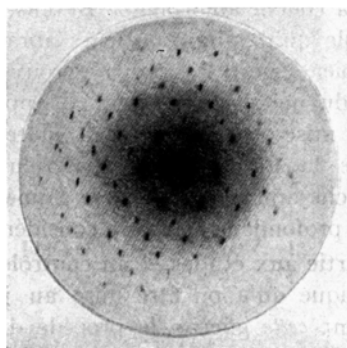


Fig. 17. Cristallisation orientée de corps gras (TRILLAT).

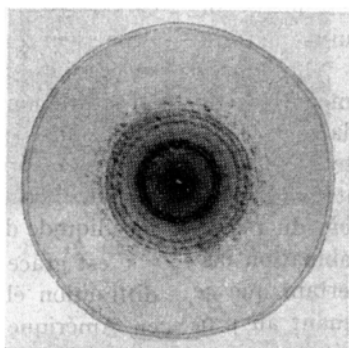


Fig. 18. Cristallisation non orientée d'un corps gras (TRILLAT).

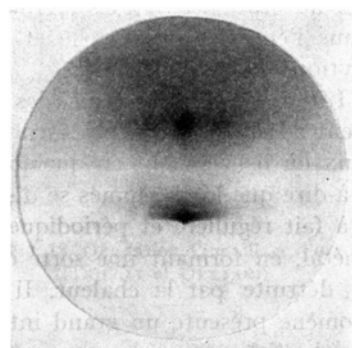


Fig. 19. Diagramme par réflexion d'une huile de graissage (TRILLAT).

Considérons maintenant une surface métallique rigoureusement propre²; examinée aux électrons, sous incidence rasante, une telle surface fournit seulement le diagramme de l'état superficiel du métal dont nous avons déjà parlé. Touchons-la légèrement avec le doigt, ou mieux déposons en l'un de ses points une trace infinitésimale d'un corps gras (huile, acide gras, carbure, etc.) on constate qu'au bout d'un temps variable, qui peut être de quelques heures ou de quelques jours, la surface métallique entière est envahie par le corps gras. Ainsi donc, le corps gras «marche» littéralement sur le métal et le contamine peu à peu; et, ce faisant, il s'enracine profondément en orientant ses molécules perpendiculairement à la surface du métal qui se trouve ainsi recouvert d'une véritable forêt de molécules organiques, dressées parallèlement les unes aux autres et qui lui donnent un peu l'aspect d'un tapis brosse. L'analyse électronique permet de suivre dans tous ses détails ce phénomène qui se localise dans des couches d'une extrême ténuité, puisque leur épaisseur ne dépasse pas quelques centaines d'ångströms, soit quelques cent millièmes de mm; Il est même possible de tirer de là la distance entre les atomes de carbone qui constituent le lubrifiant, résultat que

ne permettent pas les rayons X qui donnent seulement la longueur totale de la molécule.

Les clichés 17 et 18 sont relatifs à une surface ainsi contaminée par un corps gras et observée par transmission; outre le diagramme du métal servant de support (peu visibles sur les clichés), on aperçoit des taches très fines dues précisément à la diffraction provoquée par cette couche de graisse invisible et que l'on peut considérer comme cristallisée suivant deux dimensions¹.

Il résulte de là qu'il est presque impossible de savoir vraiment ce qu'est une surface métallique, puisque,

malgré tous les soins, cette surface se souille spontanément par le moindre contact accidentel en un seul de ses points. De plus, on a là un moyen nouveau et très précieux d'étudier la propagation et l'adhésion d'huiles de graissage sur des métaux; en effet, l'extension et l'orientation ne se font pas de la même façon ni à la même vitesse, suivant la nature du lubrifiant et suivant celle du métal. Les diagrammes électroniques obtenus à partir d'une huile de graissage sur une surface métallique permettent de définir la valeur de cette huile au point de vue de sa faculté d'adsorption sur le métal, renseignement très important grâce auquel on peut classer les lubrifiants suivant leur valeur; cette méthode est utilisée en Angleterre pour le contrôle. La figure 19 représente un diagramme d'huile technique obtenu sous incidence rasante; l'étude de ces diagrammes, comparativement aux propriétés des lubrifiants, a permis à MURISON de montrer que des mélanges d'hydrocarbures sont préférables à des hydrocarbures purs, et qu'une huile de graissage est d'autant meilleure que la longueur moyenne de ses molécules est plus grande.

Dans le même ordre d'idées, la diffraction des électrons permet de suivre le mécanisme de l'action des «dopes» incorporés aux huiles pour accroître leur on-

¹ J. J. TRILLAT und H. MOTZ, Untersuchungen über die Kristallstruktur extrem dünner Fettschichten mittels Elektronenbewegung. Z. Krist., A 91, 248 (1935).

² J. J. TRILLAT, Molecular Layers of fatty Substances on Metals, Trans. Faraday Soc. 172, 1127 (1935).

¹ J. J. TRILLAT und H. MOTZ, Untersuchungen über die Kristallstruktur extrem dünner Fettschichten mittels Elektronenbewegung. Z. Krist. A 91, 248 (1935). – J. J. TRILLAT, Molecular Layers of fatty Substances on Metals, Trans. Faraday Soc. 172, 1127 (1935).

tuosité, ainsi que du graphite colloïdal que l'on mélange souvent pour améliorer le coefficient de frottement et diminuer l'usure.

Enfin, le frottement prolongé fait ressortir à l'état de graphite le carbone contenu en solution solide dans le fer; si l'on prend une surface polie d'acier moulé de la qualité employée pour les cylindres de moteurs à combustion interne, et si on la frotte légèrement avec du papier émeri extrêmement fin (0000), on obtient, par examen aux électrons sous incidence rasante, un diagramme de graphite, sans la moindre trace de diagramme de fer. L'acier doux, au contraire, traité de la même façon, fournit le diagramme ordinaire de fer α ; donc, dans le cas de l'acier moulé, le frottement fait «ressuer» le graphite occlus et l'étale sur la surface, où

Si l'on prépare un film très mince d'une émulsion photographique au bromure d'argent, et qu'on le fasse traverser par un jet d'électrons monocinétiques, il se produit deux choses; tout d'abord, les électrons, doués d'une action photographique intense, agissent sur l'émulsion en réduisant le bromure d'argent en argent: là, c'est leur aspect corpusculaire qui intervient. Ensuite, les électrons, pilotés par leurs ondes associées, se diffractent au sein du film sensible sur le bromure d'argent ou sur l'argent auquel leur propre passage a donné naissance; ici, c'est l'aspect ondulatoire qui prévaut. Les faisceaux électroniques diffractés viennent ensuite illuminer l'écran fluorescent ou impressionner les papiers photographiques; il est donc ainsi possible d'étudier directement en chaque point d'une préparation sensible, et d'une façon en quelque sorte cinématographique, l'action photographique des électrons.

Le phénomène est très brillant, et l'on assiste sur l'écran à la transformation plus ou moins rapide du bromure d'argent en argent métallique (fig. 20), d'où l'on peut déduire les règles

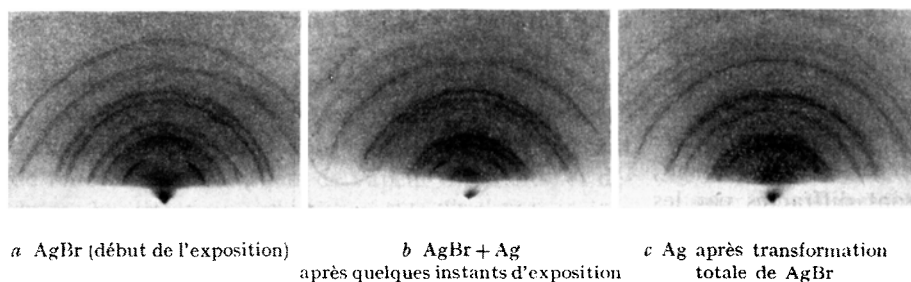


Fig. 20. Transformation de AgBr en Ag (TRILLAT et MÉRIGOUX).

il agit comme une couche lubrifiante protégeant le fer de l'abrasion. La fonte agit de même, et cela explique les propriétés plus «onctueuses» de ce métal; il est ainsi possible de prévoir qu'un jour l'on arrivera à préparer des métaux dont la surface sera en quelque sorte autolubrifiante, tout en conservant cependant une durée suffisante.

Nous n'avons indiqué ici que les applications de l'analyse électronique à une catégorie spéciale de corps organiques, les corps gras; mais la même technique s'applique à un grand nombre d'autres composés organiques, non seulement à l'état pur, mais aussi à l'état de films provenant de l'évaporation de solvants. Dans ce domaine, le champ est à peine défriché et l'on ne peut encore préjuger des conséquences à attendre de ces recherches, notamment dans le cas de la polymérisation des hauts polymères organiques.

8° Etude de certains phénomènes physicochimiques

Par sa puissance d'investigation, l'analyse électronique permet aussi l'examen de certains phénomènes physicochimiques, principalement lorsqu'il s'agit de suivre des transformations rapides et superficielles qui échappent aux rayons X. Nous en donnons deux exemples relatifs à la photographie, que nous avons étudiés dans notre laboratoire¹.

¹ J. J. TRILLAT et H. MOTZ, Action de la lumière et des électrons sur les halogénures d'argent. *J. Phys.* 89 (février 1936). — J. J. TRILLAT et R. MÉRIGOUX, Recherches sur la libération d'argent dans l'émulsion photographique, *J. Phys.* 7, 497 (1936).

de sensibilité maxima. En particulier, on constate que la libération d'argent est d'autant plus rapide que le microcristal de bromure d'argent est moins bien cristallisé. Plus le cristal est déformé et imparfait, par suite par exemple de tensions internes, et mieux il se réduit en argent; il y a donc intérêt dans l'émulsion à ce que les halogénures soient aussi mal cristallisés que possible. Ce résultat a des conséquences pratiques importantes pour la fabrication sur lesquelles je ne peux insister ici; mais je dirai seulement que, là aussi, comme pour l'adsorption et la catalyse, c'est encore la structure imparfaite du cristal qui est la cause d'un maximum d'activité. Ceci paraît être une loi générale et dont l'importance pratique peut être grande pour nombre d'industrie.

Le second exemple a trait à l'étude des cyanines¹, colorants sensibilisateurs de l'émulsion pour les rayons infrarouges. Des travaux effectués en Amérique laissaient supposer que ces colorants sont adsorbés par les cristaux de bromure d'argent, et qu'ils s'orientaient en feuillets mono ou bimoléculaires. L'analyse électronique nous a permis de confirmer d'une façon certaine cette hypothèse, et de mesurer la dimension de la molécule de cyanine; d'où encore une application, peut-être plus théorique que la précédente, pour l'étude du mécanisme de la sensibilisation de l'émulsion photographique.

¹ J. J. TRILLAT et R. MÉRIGOUX, Etude, par diffraction d'électrons, de la structure des colorants sensibilisateurs à l'infrarouge. *C. r. Acad. Sci.* 4, 160 (1941); *J. Phys.* 3, II (1941).

Je n'ai cité que ces deux exemples, mais l'on pourrait dire que c'est presque affaire d'imagination et d'expérimentation que d'en concevoir d'autres, suivant les problèmes qui se posent aux chercheurs. Il est fort probable que, durant ces années de guerre où nous n'avons pu recevoir que très peu de documentation sur les travaux effectués à l'étranger, d'autres applications nouvelles de la diffraction des électrons aient pris naissance dont je ne peux parler encore.

9^e Etude de la structure interne des molécules libres (gaz)

De très intéressantes recherches portant sur l'arrangement des atomes à l'intérieur d'une molécule, ainsi que sur certains problèmes importants de la chimie organique (isomérisation, rotation libre, nature des liaisons, etc.) ont été effectuées durant ces dernières années. Il s'agit là d'une branche spéciale de l'analyse électronique, qui fait appel à la diffraction des électrons par les gaz ou vapeurs.

Si l'on envoie un faisceau d'électrons monocinétiques à travers un mince jet d'un gaz ou d'une vapeur, on constate que les électrons sont diffractés par les atomes qui constituent les molécules étudiées. Il s'agit donc là d'une diffraction intramoléculaire, chaque molécule agissant pour son propre compte, et sans qu'il y ait une répartition ordonnée des molécules les unes par rapport aux autres, comme cela a lieu dans les réseaux cristallins. Pour les diagrammes de rayons X, ce sont les électrons des atomes qui interviennent dans la diffusion; pour les diagrammes électroniques au contraire, l'influence du noyau l'emporte de beaucoup. Ce fait explique qu'il soit possible d'observer des phénomènes d'interférences électroniques *intramoléculaires*, alors que les rayons X ne donnent avec les gaz ou vapeurs que des diagrammes présentant un noircissement général sans maximum apparent. Ces considérations, basées sur des théories dues en particulier à DEBYE, ont donné l'idée d'essayer de diffracter les faisceaux d'électrons par les molécules isolées d'un gaz, et de déduire des diagrammes obtenus des conclusions sur l'arrangement des atomes dans la molécule étudiée.

Du point de vue expérimental, on utilise le dispositif suivant (fig. 21): le faisceau électronique traverse un mince jet de gaz ou de vapeur issu d'un orifice de 0,1 mm, jet qui est ensuite immédiatement condensé sur le fond d'un récipient refroidi à l'air liquide pour éviter une augmentation de pression dans l'appareil. Malgré cette précaution, il faut opérer très rapidement et enregistrer le diagramme en une fraction de seconde; le phénomène est cependant visible sur l'écran.

Le cliché 22 montre ce que l'on obtient ainsi; le diagramme consiste en un ou plusieurs anneaux assez diffus, d'où l'on peut tirer par le calcul la valeur des distances intra-atomiques. Par exemple, on mesure ainsi directement les distances $C - Cl = 1,82 \text{ \AA}$ et $Cl - Cl$

$= 2,96 \text{ \AA}$ dans le CCl_4 ; la structure tétraédrique de cette molécule se trouve ainsi entièrement confirmée, et il est aussi possible de déterminer le rayon atomique de l'atome de carbone situé au centre du tétraèdre.

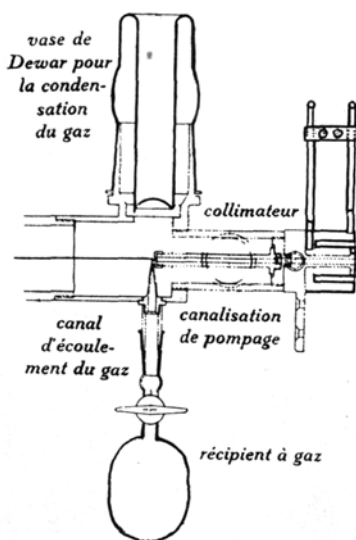


Fig. 21. Schéma de la diffraction des électrons par des gaz ou vapeurs (MARK et WIERL).

De nombreux travaux se sont appuyés sur cette technique pour mesurer les distances atomiques et déterminer la structure dans l'espace de beaucoup de molécules. Parmi les résultats les plus intéressants, mentionnons l'évaluation de la distance entre atomes de carbone dans les liaisons aromatiques et aliphatiques, ainsi que la détermination des angles que font

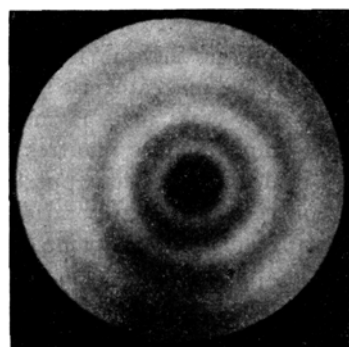


Fig. 22. Diffraction d'électrons par un gaz (CCl_4) (MARK et WIERL).

entre elles ces liaisons. Ainsi, pour la liaison $C - C$ aromatique (benzène), on trouve $C - C = 1,4 \text{ \AA}$; les atomes de C sont répartis suivant un hexagone plan régulier, ce qui confirme la formule développée bien connue. Pour la liaison aliphatique, on trouve $C - C = 1,54 \text{ \AA}$ identique aux distances des atomes de C dans le diamant; mais certaines formules doivent être considérées comme planes (cyclopentane), d'autres comme gauches (cyclohexane). Ces recherches montrent en outre que les longueurs caractéristiques des liaisons

aliphatischen und aromatischen, determiniert indirekt in der kristallinen Gitterstruktur durch die Röntgenstrahlen, bestehen auch in der freien Molekülform, und unterscheiden sich in den beiden Reihen.

Endlich, die Elektronendiffraktion an isolierten Molekülen kann noch gewisse Aufschlüsse über Probleme der Stereochemie. Die Isomerie cis und trans im Falle der Doppelbindung kann sich erkennen lassen aus der Tatsache, daß man gewisse Abstände voneinander ablesen kann; das ist zum Beispiel das, was bei der Dichloräthylen. Das Problem der Rotation der freien oder gehemmten Moleküle kann ebenfalls erfolgreich (Dichloräthanol-2) mit dieser Methode.

Außerdem, die Messungen an den Benzol-Disubstituten ortho-metapara eröffnen die Möglichkeit, die kleinen Verformungen, die der Benzol-Kern durch die Aufnahme von Atomen schwerer, Verformungen, die ebenfalls angedeutet sind durch gewisse Anomalien des Moments des Dipols. Man kann hoffen, ebenfalls den Mechanismus einer gasförmigen homogenen, in der Leitung zum Beispiel der Elektronenstrahlung am Punkt der Begegnung von zwei Gasströmen verschieden, und ableiten aus dem Beugungsdiagramm die Existenz und die Struktur des Produktes der Reaktion.

Conclusion

Nun werden wir hier einige Beispiele, willkürlich begrenzt auf eine Auswahl, die natürlich ein wenig willkürlich ist. Viele andere Anwendungen sind noch zu erwarten.

sagen, die wir hier nicht besprechen können; ich hätte auch gleich Ihnen eine Technik ein wenig anders, die anstelle der Elektronen «schnellen» von 30 bis 60000 V, der Elektronen «langsam», beschleunigt nur durch einige hundert Volt, und die, die viel weniger durchdringend sind als die vorhergehenden, können ebenfalls erfolgreich in der Untersuchung der Adsorption und der Oberflächenzustände.

Obwohl es so ist, mein Ziel war vor allem zu zeigen den Lesern von «Experientia», daß man erwarten kann, daß eine Entdeckung zuerst rein theoretisch, dann allmählich in die Praxis übergeht; diese Entdeckung – die mechanische Wellentheorie – hat zu neuen Untersuchungsmethoden der Materie, wie der Elektronenanalyse und dem Elektronenmikroskop, die es wert ist, zu kennen die Möglichkeiten, wenn man gewisse Probleme sowohl wissenschaftlich als auch technisch.

Summary

The diffraction of electrons, based on the theories of undulatory mechanics (LOUIS DE BROGLIE), has grown now to a method of investigation into the structure of matter, complementing the analysis by X-rays and electronic microscopy.

Its use is developing every day in the most heterogeneous fields: study of crystalline structures, of metallic layers, of oxidation, corrosion, adsorption, catalysis, of polishing and of the conditions of surfaces, as also of lubrication and of isolated molecules, etc.

The article gives some instances of the diverse applications.

Über die Reservestoffbildung in landwirtschaftlichen Kulturpflanzen

Von R. KOBLET, Zürich¹

Einleitung

Die Reservestoffe, welche die Pflanze in ihren Samen, Früchten und vegetativen Speicherorganen einlagert, bilden die wichtigste Grundlage der menschlichen Ernährung; die Gewinnung dieser Stoffe ist ein Hauptziel des landwirtschaftlichen Pflanzenbaues. Im Endosperm und Embryo des Getreidekorns, im Embryo des Rapses und der Hülsenfrüchte, in der Knolle der Kartoffel finden sich Kohlehydrate, Fette und Eiweißstoffe von Natur aus in konzentrierter Form, mit wenig unverdaulichem Ballast vermischt, vor. Der Pflanzenbauer seinerseits sucht durch Schaffung günstiger Wachstumsbedingungen und durch Züchtung leistungsfähigerer Sorten die Reservestoffbildung nach Menge und Qualität zu fördern. Die vertiefte Kenntnis der Stoffumwandlungs- und Einlagerungsvorgänge bildet eine wesentliche Grundlage für die weitere Ver-

besserung der Anbaumethoden und die Züchtungsarbeit. Wir befassen uns im folgenden etwas eingehender mit der Reservestoffbildung im Getreide. Vergleichsweise soll auf analoge Vorgänge in vegetativen Speicherorganen, vor allem in der Kartoffelknolle, hingewiesen werden¹.

Die Speicherung der Kohlehydrate

Eine Besonderheit des Kohlehydratstoffwechsels der Getreidearten und der meisten übrigen Gramineen besteht darin, daß die zeitweise überschüssigen Assimilate in den vegetativen Organen nicht als Stärke, son-

¹ Mitteilung aus der Eidg. landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Zürich-Oerlikon.

¹ Die in der Arbeit verwerteten Ergebnisse eigener Untersuchungen sind zum Teil früheren Publikationen (Ber. schweiz. bot. Ges. 41, 199–283 [1932], 50, 99–232 [1940], 53 A, 369–394 [1943]), entnommen, zum Teil handelt es sich um unveröffentlichte Resultate von im Gange befindlichen Versuchen über den Einfluß von Erntezeit und Düngung auf die Zusammensetzung und die Speisequalität der Kartoffel. Der Verfasser ist seinen Mitarbeitern Urs PFENNINGER †, Dr. F. BACHMANN und Dr. A. STETTBACHER für ihre analytische Arbeit zu Dank verpflichtet.