

- EDSALL, J. T. (1937). *J. Chem. Phys.* **5**, 225.
 GIGUÈRE, P. A. & SCHOMAKER, V. (1943). *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 2025.
 GROTH, P. (1906-19). *Chemische Krystallographie*. Leipzig: Engelmann.
 HENDRICKS, S. B. & JEFFERSON, M. E. (1936). *J. Chem. Phys.* **4**, 102.
 HUGHES, E. W. & LIPSCOMB, W. N. (1946). *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 1970.
 HUGHES, E. W. & MOORE, W. J. (1949). *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 2618.
 KOHLRAUSCH, K. W. F. (1936). *Mh. Chem.* **68**, 349.
 KRONBERG, M. L. & HARKER, D. (1942). *J. Chem. Phys.* **10**, 309.
 LEVY, H. A. & COREY, R. B. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 2095.
 LU, CHIA-SI, HUGHES, E. W. & GIGUÈRE, P. A. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1507.
 PAULING, L. (1940). *The Nature of the Chemical Bond*, 2nd ed. Ithaca: Cornell University Press.
 SENTI, F. & HARKER, D. (1940). *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 2008.
 UEDA, RYUZO (1948). *J. Phys. Soc. Japan*, **3**, 328.
 WYCKOFF, R. W. G. (1923). *Amer. J. Sci.* **5**, 15.
 WYCKOFF, R. W. G. & COREY, R. B. (1934). *Z. Krystallogr.* **89**, 462.
 ZACHARIASEN, W. H. & MOONEY, R. C. L. (1934). *J. Chem. Phys.* **2**, 34.

Acta Cryst. (1951). **4**, 293

Diffusion des Rayons X par les Fluides*

PAR GÉRARD FOURNET†

Office National d'Études et de Recherches Aéronautiques
 Direction Matériaux, 25 Avenue de la Division-Leclerc, Chatillon s/Bagneux (Seine), France

(Reçu le 20 septembre 1950)

The intensity of radiation scattered in a medium has been expressed by Zernicke & Prins by means of a probability function $P(r)$ for finding two molecules at distance r ; this function contains a purely geometrical description of the state of the system without attempting any explanation. We give here an expression for this intensity based on the kinetic theory of fluids of Born & Green; this expression contains the characteristic features of the molecular assemblage, namely, structure factor, intermolecular force potential, average volume per molecule, and temperature.

The theoretical and the experimental curves for the scattering by argon (gas and liquid) agree in all essential features.

1. Introduction

Le développement de l'étude de la diffusion des rayons X aux faibles angles par des solutions de grosses particules (molécules de protéines par exemple) a donné un nouvel intérêt aux théories de la diffusion des rayons X par les ensembles de particules. Le but de notre travail est l'étude de l'influence du rapprochement des particules sur la répartition du rayonnement diffusé en fonction de l'angle. Notre exposé principal sera limité au cas où les particules, toutes identiques, possèdent la symétrie sphérique.

La formule classique (Zernicke & Prins, 1927) de l'intensité I du rayonnement diffusé par un ensemble de N particules (contenues dans un volume V) en fonction de l'angle de diffusion 2θ est:

$$I(h) = I_e(h) N F^2(h) \left\{ 1 - \frac{1}{v_1} \int_0^\infty [1 - P(r)] \frac{\sin hr}{hr} 4\pi r^2 dr \right\}, \quad (1)$$

$$I(h) = I_e(h) N F^2(h) \left\{ 1 - \frac{v_2(h)}{v_1} \right\}, \quad (1 \text{ bis})$$

* Extrait du paragraphe 1-2-4 d'une thèse de Doctorat d'État présentée à la Faculté des Sciences de Paris: 'Étude théorique et expérimentale de la diffusion des Rayons X par les ensembles denses de particules' (Paris, 1950).

où h désigne le rapport $(4\pi \sin \theta)/\lambda$, $I_e(h)$ l'intensité diffusée par un électron, $F(h)$ le facteur de structure de chaque particule, et v_1 le volume moyen offert à chaque particule ($v_1 = V/N$). La fonction de répartition $P(r)$ sert à définir la probabilité P de trouver à la fois le centre d'une particule dans un élément de volume dv_k , très petit devant les dimensions des particules, et le centre d'une autre particule dans un élément dv_j situé à une distance r de dv_k :

$$P = \frac{dv_k dv_j}{v_1 v_1} P(r).$$

Il est difficile d'étudier à partir de la formule (1) l'influence du rapprochement des particules sur la courbe de diffusion: quand la concentration de la matière augmente, v_1 diminue, mais on ne connaît pas *a priori* l'évolution de $P(r)$. Cette dernière fonction, inventée pour les besoins de la cause, ne fait que traduire un aspect géométrique de la réalité sans l'expliquer. Pour aller plus loin, il faut donc relier la fonction $P(r)$ à d'autres caractéristiques de la matière étudiée et substituer à l'expression géométrique de l'intensité (1) une expression 'thermodynamique'.

† Actuellement à Division Rayons X de l'O.N.E.R.A., Laboratoire du Professeur Guinier, Conservatoire National des Arts et Métiers, 292 Rue St Martin, Paris III, France.

Dans la théorie statistique des fluides, Yvon (1935, 1937 *a, b*), le premier, introduisit l'emploi systématique de $P(r)$ et d'autres fonctions analogues plus compliquées (voir ci-dessous). Le problème principal de la théorie est alors de déterminer les différentes propriétés d'un fluide (composé de molécules identiques) à partir des lois de force entre molécules. Pour des molécules à symétrie sphérique les forces intermoléculaires sont des forces centrales et par conséquent l'énergie potentielle d'un couple de molécules ne dépend que de leur distance r et peut donc se noter par $\phi(r)$. On désigne par

$$n_q(t, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_q) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \dots, d\mathbf{x}_q,$$

la probabilité pour qu'au temps t , q molécules distinctes soient situées respectivement dans les éléments de volume $d\mathbf{x}_i$ dont les positions sont déterminées par les vecteurs \mathbf{x}_i . Dans un milieu homogène, la fonction n_2 ne dépend que du module r_{12} du vecteur $(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1)$; la probabilité de trouver à la fois une particule dans dv_k et une particule dans dv_j est donc $n_2(r_{kj}) dv_k dv_j$. Si on remarque que $n_1 dv_k$ désigne la probabilité de trouver une particule dans le volume dv_k on obtient la relation $n_1 = (v_1)^{-1}$. Il en résulte que

$$P(r) = \frac{n_2(r)}{n_1^2}. \quad (2)$$

De même

$$f_q(t, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_q, \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_q) d\mathbf{x}_1, \dots, d\mathbf{x}_q d\xi_1, \dots, d\xi_q$$

est la probabilité pour qu'au temps t , q molécules distinctes contenues respectivement dans les éléments de volume $d\mathbf{x}_i$ définis par les \mathbf{x}_i aient des vitesses comprises entre ξ_i et $\xi_i + d\xi_i$.

Ces définitions posées, les équations de continuité et du mouvement peuvent être établies. En imposant aux équations d'équilibre la forme générale déterminée par la mécanique statistique, on obtient ensuite une chaîne d'équations reliant n_2 à n_3 , n_3 à n_4 , etc. Cette chaîne d'équation a été trouvée par Yvon (1935), Kirkwood (1946) et plus récemment par Born & Green (1946) et Green (1947).

2. Rappel de la théorie de Born & Green

Afin de pouvoir calculer $n_2(r)$, Born & Green emploient le principe de superposition de Kirkwood & Boggs (1942) qui admettent que la probabilité $n_3 dv_k dv_j dv_l$ de trouver trois particules distinctes, respectivement dans les éléments de volume dv_k , dv_j et dv_l est égale à

$$n_3 dv_k dv_j dv_l = P(r_{kj}) P(r_{jl}) P(r_{lk}) n_1^3 dv_k dv_j dv_l.$$

La structure mathématique de l'équation fonctionnelle en $n_2(r)$ ainsi obtenue suggère de poser (Rodriguez, 1949)

$$\frac{n_2(r)}{n_1^2} = P(r) = \exp \left[-\frac{\Phi(r)}{kT} + f(r) \right], \quad (3)$$

$$\text{et} \quad \alpha(r) = \exp \left[-\frac{\Phi(r)}{kT} \right] - 1. \quad (4)$$

L'équation résultante en $f(r)$ est résolue par Rodriguez en supposant que, d'une part, on peut négliger

$$f^2(r), f^3(r), \dots, \text{etc.},$$

et que, d'autre part, on peut remplacer dans certains cas $f(r)$ par sa valeur moyenne $(\epsilon - 1)$ près de l'origine. Ces approximations sont d'autant meilleures que la matière est moins concentrée. Le résultat est

$$rf(r) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\epsilon^2 h \beta^2(h)}{v_1 (2\pi)^{-\frac{3}{2}} - \epsilon \beta(h)} \sin hr dh, \quad (5)$$

où $\beta(h)$ est défini par

$$h\beta(h) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)}} \int_{-\infty}^{+\infty} r\alpha(r) \sin hr dr. \quad (6)$$

Les propriétés de réciprocités des intégrales de Fourier permettent d'écrire également:

$$h \frac{\epsilon^2 \beta^2(h)}{v_1 (2\pi)^{-\frac{3}{2}} - \epsilon \beta(h)} = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)}} \int_{-\infty}^{+\infty} rf(r) \sin hr dr. \quad (7)$$

Le chemin d'intégration C doit être identique pour toutes les transformations de Fourier (5), (6) et (7). Si l'équation

$$v_1 (2\pi)^{-\frac{3}{2}} - \epsilon \beta(h) = 0 \quad (8)$$

ne possède pas de racines réelles, C sera tout simplement l'axe h (ou r suivant le cas) en entier. Dans le cas contraire, et pour un tel chemin d'intégration, l'intégrale (5) ne convergerait pas. D'après la théorie des intégrales de Fourier le chemin d'intégration peut être quelconque dans les plan complexe pourvu qu'il débute à $-\infty$ sur l'axe réel pour aboutir à $+\infty$ sur le même axe. L'intégrale (5) peut alors conserver un sens si, d'une part, il existe une fonction analytique $\beta(z)$ qui se réduit à $\beta(h)$ quand $z = h$ (réel) et si, d'autre part, le chemin d'intégration C ne comprend aucune racine (réelle ou complexe) de (8).

Si on fait décroître régulièrement le volume moyen v_1 (c'est-à-dire augmenter la concentration de la matière) il apparait donc une discontinuité dans la méthode de calcul (et par conséquent dans les propriétés) de $f(r)$ au moment où l'équation (8) commence à avoir des racines réelles. Born & Green ont identifié cette discontinuité avec le passage de l'état gazeux à l'état liquide. (État gazeux quand v_1 est grand et que (8) ne possède pas de racines réelles.)

3. Diffusion des rayons X par les gaz

Si l'on veut, au moyen de l'expression (1), obtenir l'intensité diffusée par un ensemble de particules, il faut d'abord évaluer $v_2(h)$. D'après les précédentes définitions nous pouvons écrire:

$$P(r) - 1 = [\alpha(r) + 1] \left[1 + f(r) + \frac{f^2(r)}{2!} + \dots \right] - 1$$

soit, en employant les mêmes approximations que Green & Rodriguez:

$$P(r) - 1 \simeq \alpha(r) + \alpha(r) f(r) + f(r) \simeq \epsilon \alpha(r) + f(r),$$

d'où

$$-\frac{v_2(h)}{v_1} = \frac{1}{h} \frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{v_1} \frac{2}{\sqrt{(2\pi)}} \int_0^\infty r[\epsilon \alpha(r) + f(r)] \sin hr dr. \quad (9)$$

Nous tenons à préciser que bien évidemment le chemin d'intégration de (9) est toujours l'axe réel. Dans le cas des gaz les intégrales (6), (7) et (9) sont effectuées sur le même parcours. Elles peuvent donc être comparées directement ce qui fournit:

$$-\frac{v_2(h)}{v_1} = \frac{1}{h} \frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{v_1} \left[\epsilon h \beta(h) + h \frac{\epsilon^2 \beta^2(h)}{v_1 (2\pi)^{-\frac{3}{2}} - \epsilon \beta(h)} \right].$$

L'expression générale de l'intensité (I) devient (Fournet, 1949a)

$$I(h) = I_e(h) \bar{N} F^2(h) \frac{v_1}{v_1 - (2\pi)^{\frac{3}{2}} \epsilon \beta(h)}. \quad (10)$$

L'expression (10) est simple; il est intéressant de remarquer que nous n'avons pas besoin de calculer $P(r)$ puisque cette fonction n'intervient que par l'intermédiaire d'une certaine intégrale, intégrale qui à quelques détails près figure déjà dans la théorie de Born & Green.

On peut penser que la formule (10) établie pour les gaz est encore valable pour les solutions de *grosses particules* (protéines par exemple) si on néglige les interactions particules-solvant et la diffusion propre du solvant (cette diffusion se produit dans un domaine angulaire très différent de celui relatif aux *grosses particules*). Nous devons toutefois noter une différence: la théorie de Born & Green suppose que les particules constituant le fluide n'ont aucune énergie cinétique de rotation; ceci est tout à fait justifié d'après les règles de la mécanique ondulatoire pour les petites particules (atomes par exemple) mais ne l'est plus dans le cas de grosses particules. Nous avons repris les équations générales en y ajoutant les termes dus à l'énergie cinétique de rotation; dans les hypothèses déjà faites, l'équation en $n_2(r)$ reste néanmoins inchangée ce qui justifie l'emploi de l'expression (10).

Les anciennes formules (genre Zernicke & Prins ou Debye & Mencke) n'ont pas une structure mathématique simple: $P(r)$ dépend à la fois de la concentration et des forces interparticulaires. La formule (10) que nous proposons a l'avantage de séparer ces effets (la concentration n'intervient que par v_1 et la nature des forces entre particules que par l'intermédiaire de $\beta(h)$).

Évolution des courbes de diffusion avec la pression

L'expression (10) peut encore s'écrire

$$I(h) = I_e(h) \bar{N} F^2(h) \frac{1}{1 - (2\pi)^{\frac{3}{2}} \epsilon (v_1)^{-1} \beta(h)}, \quad (10 \text{ bis})$$

ce qui montre que les formes des courbes de diffusion sont uniquement déterminées par le rapport

$$u = (2\pi)^{\frac{3}{2}} \epsilon (v_1)^{-1}$$

et que ce n'est que pour attribuer une courbe à une certaine concentration qu'il faut connaître ϵ . Dans beaucoup de cas (température pas trop basse, pressions peu élevées) on peut admettre que ϵ est égal à l'unité.

Rodriguez (1949) a donné une formule générale permettant de calculer ϵ . Si v_1 est très grand, on retrouve le résultat classique (voir Guinier, 1939)

$$I(h) = I_e(h) N F^2(h)$$

relatif aux 'particules éloignées'. Nous possédons maintenant un critère pour préciser l'expression 'particules éloignées': il faut que $u\beta(h)$ soit petit devant l'unité.

La plupart des diagrammes de diffusion des rayons X sont interprétés en s'intéressant uniquement à l'absence ou à la présence d'un maximum et, dans ce dernier cas, à sa position. Remarquons donc que la fonction définie par (10 bis) présente un extremum pour

$$\frac{F^2(h)}{1 - u\beta(h)} \left[\frac{2F'(h)}{F(h)} + \frac{u\beta'(h)}{1 - u\beta(h)} \right] = 0 \quad (11)$$

soit encore, en écartant les solutions $F(h)=0$ et en éliminant l'extremum correspondant à $h=0$:

$$\frac{1}{u} = \frac{F(h)\beta'(h)}{-2F'(h)} + \beta(h) \equiv y(h). \quad (12)$$

La connaissance de la courbe représentative de la fonction $y(h)$ permet alors de déterminer tous les aspects de l'intensité diffusée:

(a) Pour de très grandes dilutions de la matière (v_1 grand) la droite $y = u^{-1}$ ne peut couper la courbe $y(h)$. L'intensité ne présente pas d'autre maximum que celui situé à l'origine (nous supposons que la fonction $F(h)$ est décroissante dans le domaine utile).

(b) Pour la concentration telle que $\{u\}^{-1}$ soit égal au maximum maximum de $y(h)$ la courbe $I(h)$ possède un point d'inflexion à tangente horizontale.

(c) Pour des concentrations plus grandes, il y a en général deux intersections de la droite $y = u^{-1}$ et de la courbe $y(h)$. Si $F(h)$ est décroissant dans le domaine considéré l'intensité présente un minimum quand la dérivée $y'(h)$ au point d'intersection est positive, et un maximum dans le cas contraire.

Le maximum se produit donc, au contraire du minimum, pour des angles de plus en plus grands au fur et à mesure que la concentration augmente. Le résultat précédent est général [$F'(h) < 0$] en ce sens que s'il existe un maximum ou un minimum (autre que l'extremum se produisant à $h=0$) ils suivent la règle indiquée, mais il se peut évidemment que les différentes conditions (encadrements, domaine de stabilité, etc.) qui limitent inférieurement le volume v_1 ou bien certaines configurations de $F^2(h)$ et de $\beta(h)$ fassent que les courbes à maximum-minimum ne soient jamais atteintes. D'un autre côté il est également possible que l'intensité présente plusieurs maxima et plusieurs minima, certains pouvant d'ailleurs apparaître ou disparaître au-dessus d'une certaine concentration. Pour des particules à structure interne fortement marquée (CCl_4 par exemple) il peut exister des domaines où $F(h)$ est croissant. Dans ces domaines les extrema suivent la règle contraire à celle précédemment énoncée.

Tous les extrema appartiennent à la courbe représentative de

$$E(h) = I_e(h) N F^2(h) \left[1 + \frac{-2F'(h) \beta(h)}{F(h) \beta'(h)} \right]. \quad (12 \text{ bis})$$

L'équation (12) montre que dans le cas où le facteur de diffusion est décroissant les extrema ne peuvent avoir lieu que dans les domaines où $\beta(h)$ est croissant. Nous examinerons plus loin les renseignements que l'on peut obtenir à partir de la position angulaire des extrema.

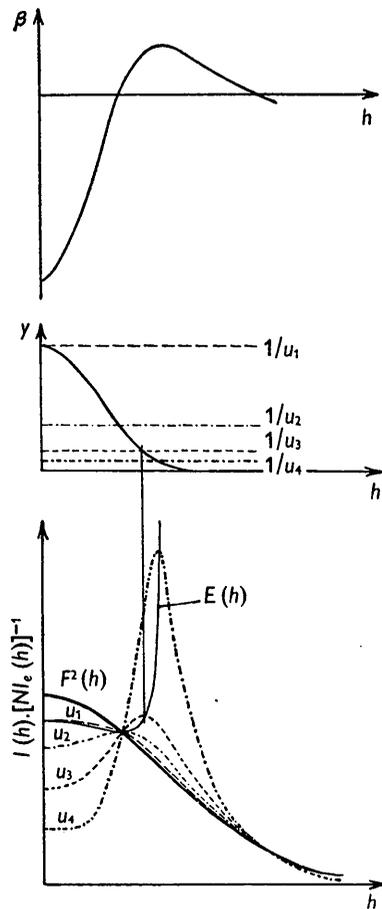


Fig. 1. Exemple schématique montrant les courbes représentatives de $\beta(h)$, $y(h)$ et des fonctions correspondantes $I(h) [NI_e(h)]^{-1}$ relatives à différentes concentrations (caractérisées par les différentes valeurs de u). On a indiqué à partir des courbes $y(h)$ et $E(h)$ la construction du maximum de la courbe de diffusion relative à u_3 .

Nous représentons sur la Fig. 1 un exemple schématique montrant la fonction $\beta(h)$, la fonction $y(h)$ et différentes courbes de diffusion pour lesquelles nous avons porté en ordonnée $I(h) [I_e(h) N]^{-1}$; dans ces conditions, les courbes de diffusion passent par des points fixes (la position angulaire de ces points est définie par la condition $\beta(h) = 0$) et la courbe relative au volume moyen, v_1 , est entièrement comprise entre les courbes relatives à $v_1 + dv_1$ et $v_1 - dv_1$.

Dépouillement des expériences

Alors que les anciennes théories permettaient de calculer $P(r)$ après une inversion de Fourier des données expérimentales, la formule (10) peut fournir $\beta(h)$ et même la fonction du potentiel $\phi(r)$ elle-même. On peut ainsi espérer relier de façon relativement simple les résultats des mesures de diffusion des rayons X avec différentes caractéristiques de la matière étudiée (équation d'état par exemple). Deux courbes d'intensités $I_i(h)$ and $I_k(h)$ relatives à des volumes moyens $v_{1,i}$ et $v_{1,k}$ suffisent théoriquement pour calculer

$$\epsilon\beta(h) (2\pi)^{\frac{3}{2}} = \frac{I_k(h) - I_i(h)}{\frac{I_k(h)}{v_{1,k}} - \frac{I_i(h)}{v_{1,i}}}$$

d'où la fonction $\alpha(r)$ par inversion de Fourier (6) et $\Phi(r)$ par (4). Cette dernière relation montre que le potentiel $\Phi(r)$ sera très mal connu lorsqu'il sera supérieur à 3 kT. environ (une très grande variation de Φ produit une faible variation de α).

La formule (10) permet également d'obtenir le facteur de diffusion—dont l'interprétation peut fournir de précieux renseignements (Guinier, 1939; Fournet, 1950)—par

$$I_e(h) N F^2(h) = \frac{I_k(h) I_i(h) [v_{1,k} - v_{1,i}]}{I_i(h) v_{1,k} - I_k(h) v_{1,i}}$$

Si l'on dispose de plusieurs courbes expérimentales relatives à plusieurs valeurs de v_1 , il y a intérêt à étudier pour chaque valeur de h les variations de

$$\frac{NI_e(h)}{I(h)} = \frac{1}{F^2(h)} \left[1 - \frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}} \epsilon\beta(h)}{v_1} \right] \quad (13)$$

en fonction de $(v_1)^{-1}$. Cette courbe doit être une droite qui permet de déterminer $F^2(h)$ (inverse de l'ordonnée à l'origine) et $\epsilon\beta(h)$ (lié au coefficient angulaire).

4. Diffusion des rayons X par les liquides

Dans ce cas, l'équation (8) possédant en général deux racines réelles h_0 et $-h_0$ ($\beta(h)$ définie par (6) est une fonction paire), le chemin d'intégration C des intégrales (5), (6), (7) ne peut être constitué par la totalité de l'axe réel. La difficulté mathématique est alors de comparer la valeur de ces intégrales à l'expression $v_2(h)$ comportant une intégration sur l'axe réel. Une suite de calculs (voir détails Fournet, 1950) permet d'aboutir, pour l'expression de l'intensité diffusée par un liquide, à (Fournet, 1949 b, c)

$$I(h) = NI_e(h) \left\{ \frac{v_1 F^2(h)}{v_1 - (2\pi)^{\frac{3}{2}} \epsilon\beta(h)} - \frac{2v_1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \frac{h_0 F^2(h)}{(h_0^2 - h^2) \epsilon\beta'(h_0)} \right\}, \quad (14)$$

où $\beta'(h_0)$ désigne la dérivée de la fonction $\beta(h)$ prise au point $h = h_0$. L'expression (14) convient aussi bien pour les liquides que pour les gaz puisque dans ce dernier cas il n'y a pas de racines réelles de (8) et que, par conséquent, on doit supprimer le deuxième terme de (14).

Dans le cas des liquides chacun des termes de (14) tend vers l'infini quand h tend à h_0 mais un développement limité dans cette région permet d'écrire

$$\frac{1}{F^2(h)} \{ \dots \} = \frac{v_1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}} \epsilon \beta'(h_0)} \left[\frac{\beta''(h_0)}{2\beta'(h_0)} - \frac{1}{2h_0} \right] + (h-h_0) \dots, \quad (15)$$

ce qui montre qu'il n'y a aucune discontinuité dans la courbe de l'intensité au voisinage de $h=h_0$.

Calcul numérique

Comme pour les gaz la forme de la courbe de diffusion est uniquement déterminée par la valeur du rapport

$$u = (2\pi)^{\frac{3}{2}} \epsilon (v_1)^{-1} = [\beta(h_0)]^{-1},$$

$$I(h) = I_e(h) N F^2(h) \left\{ \frac{1}{1 - \frac{\beta(h)}{\beta(h_0)}} - \frac{2h_0}{\frac{\beta'(h_0)}{\beta(h_0)} (h_0^2 - h^2)} \right\}. \quad (14 \text{ bis})$$

La courbe $\beta(h)$ étant tracée, on détermine graphiquement h_0 , abscisse du point d'intersection de la droite $y=u^{-1}$ avec la courbe $\beta(h)$, puis la dérivée $\beta'(h_0)$. Il se peut que la courbe représentative de $I(h)$ présente une oscillation autour de $h=h_0$ mais nous savons que ce n'est là qu'une conséquence de l'imprécision des déterminations graphiques (voir (15)).

Évolution des courbes de diffusion avec la pression

Le premier terme de (14 bis), négatif pour l'angle nul, décroît d'abord jusqu'à $-\infty$ ($h=h_0$), repart de $+\infty$ et reste toujours positif. Le second terme subit une évolution inverse et son influence ne se fait sentir pratiquement que de $h=0$ à $h=2h_0$ (cette dernière limite est arbitraire). Dans la région souvent la plus intéressante (région du premier maximum situé à un angle non nul) l'influence du deuxième terme est faible. La position et la valeur de ce maximum seront donc déterminées en première approximation par les règles précédemment établies pour les gaz (expressions (12) et (12 bis)). On peut prévoir le sens dans lequel il faut modifier ces prévisions. Les extrema de (14 bis) sont en effet déterminés par l'équation en h suivante:

$$\frac{F^2(h)}{1-u\beta(h)} \left[\frac{2F'(h)}{F(h)} + \frac{u\beta'(h)}{1-u\beta(h)} \right] + \frac{F^2(h) 2h_0}{\beta'(h_0) u (h^2 - h_0^2)} \left[\frac{2F'(h)}{F(h)} + \frac{2h}{h_0^2 - h^2} \right] = 0. \quad (16)$$

Le deuxième terme de (16) est toujours petit et positif dans la région considérée ($\beta'(h_0) < 0$ et $h > h_0$). Pour que l'équation aux extrema soit résolue il faut donc que son premier terme soit légèrement négatif. Les maxima de la courbe de l'intensité seront par conséquent situés à des angles plus grands que ceux prévus par l'étude du premier terme de (14 bis), les minima obéiront à la règle contraire. Les valeurs de ces extrema sont légèrement inférieures à celles prévues par (12 bis).

5. Diffusion des rayons X par un ensemble de sphères dures sans action l'une sur l'autre

Pour montrer comment on peut se servir des expressions que nous venons d'établir nous allons d'abord reprendre un problème de Debye (1927) (c'est en fait la généralisation du problème que Zernicke & Prins avaient résolu pour un espace linéaire): le calcul de l'intensité du rayonnement diffusé par un ensemble de sphères identiques, impénétrables, de rayon R et de volume v_0 contenant n électrons et n'exerçant aucune force les unes sur les autres. Pour traduire ces faits il suffit de supposer que la fonction potentielle, infinie pour r compris entre 0 et $2R$, est nulle pour $r > 2R$.

Il en résulte que:

$$\alpha(r) = -1 \quad (0 < r < 2R),$$

$$\alpha(r) = 0 \quad (r > 2R).$$

Le calcul de la fonction $\beta(h)$ fournit:

$$h\beta(h) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)}} \int_{-2R}^{+2R} (-1) r \sin hr dr$$

soit:

$$\beta(h) = -\frac{16R^3}{3\sqrt{(2\pi)}} \left[3 \frac{\sin 2hR - 2hR \cos 2hR}{(2hR)^3} \right]$$

$$= -\frac{8v_0}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \Phi(2hR),$$

où $\Phi^*(x)$ est la fonction qui intervient dans le calcul de l'intensité du rayonnement diffusé par une sphère (Guinier, 1939). L'évaluation de $F^2(h)$ nécessaire pour appliquer l'expression (10) fournit justement $n^2 \Phi^2(hR)$ d'où (Fournet, 1949a)

$$I(h) = I_e(h) N n^2 \frac{\Phi^2(hR)}{1 + (8v_0 \epsilon / v_1) \Phi(2hR)}. \quad (17)$$

Pour résoudre le même problème, Debye avait admis *a priori* que la fonction $F(r)$, nulle pour $0 < r < 2R$, était égale à l'unité pour $r > 2R$. Il obtenait ainsi

$$I(h) = I_e(h) N n^2 \Phi^2(hR) \left[1 - \frac{8v_0}{v_1} \Phi(2hR) \right], \quad (18)$$

expression approchée de (17) pour les petites valeurs de v_0/v_1 (si $\epsilon=1$) mais qui fournit des valeurs négatives aussitôt que $8v_0/v_1$ est plus grand que l'unité. Le maximum (5,76) de la valeur de ce rapport est atteint dans les systèmes hexagonal compact ou cubique à faces centrées. (Pour une discussion plus complète de la formule (18) voir Fournet (1950).)

Notre formule (17) peut se généraliser au cas où les mêmes particules sphériques (rayon R) ont un rayon d'impénétrabilité pR (distance entre centres supérieure à $2pR$); elles n'exercent par ailleurs aucune force l'une sur l'autre. Ce cas peut se trouver réalisé dans l'étude de certaines solutions aqueuses de grosses molécules (protéines par exemple) entourées d'une couche de

* Ne pas confondre cette fonction Φ avec la fonction du potentiel $\Phi(r)$. Nous n'avons pas changé les notations habituelles car il nous semble que le contexte indique toujours nettement le sens qu'il convient d'attribuer à Φ .

molécules d'eau; cette couche n'intervient pas dans le calcul de l'intensité mais empêche évidemment les molécules de protéines de venir au contact.

L'expression générale de l'intensité est

$$I(h) = I_e(h) N n^2 \frac{\Phi^2(hR)}{1 + (8\rho^3 v_0 \epsilon / v_1) \Phi(2hpR)}. \quad (17 \text{ bis})$$

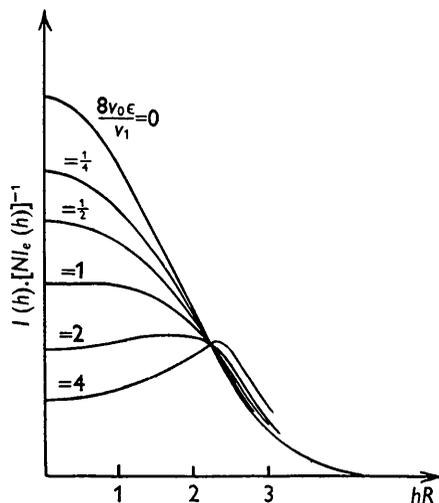


Fig. 2. Réseau de courbes de diffusion relatives à des sphères dures et sans action l'une sur l'autre, d'après la formule (17).

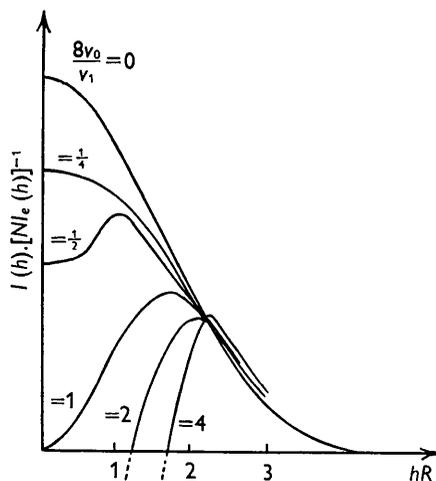


Fig. 3. Réseau de courbes de diffusion relatives à des sphères dures et sans action l'une sur l'autre, d'après Debye (1927, formule (18)).

Sur les Figs. 2 et 3 nous donnons deux réseaux de courbes $I(h)$ relatifs l'un à notre formule (17) (Fig. 2), l'autre à la formule de Debye (Fig. 3). Au moyen de leur principe de superposition et à partir de considérations thermodynamiques Kirkwood & Boggs (1942) ont établi une équation fonctionnelle en $P(r)$ très semblable à celle de Born & Green. Ils ont déterminé pour le modèle (sphères dures et impénétrables) dont nous venons de parler, la fonction $P(r)$ et comparé celle-ci à une fonction expérimentale relative à l'argon. L'accord

n'est pas excellent. Il nous semble d'ailleurs délicat d'essayer d'expliquer les propriétés des liquides à partir de particules n'exerçant aucune action l'une sur l'autre.

6. Diffusion des rayons X par l'argon

Pour éprouver la validité des expressions que nous avons établies, nous croyons préférable de comparer les courbes d'intensité (l'une expérimentale, l'autre calculée à partir de (10) ou (14)) plutôt que les courbes $P(r)$ (l'une déterminée par inversion de Fourier des données expérimentales, l'autre calculée numériquement à partir de $\beta(h)$). Nous avons choisi comme substance l'argon qui a été bien étudié et dont les molécules sont monoatomiques et sphériques. Lennard-Jones (1937) a proposé pour l'expression du potentiel $\Phi(r)$ relatif aux gaz rares la forme suivante:

$$\Phi(r) = \phi_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right].$$

Le terme en r^{-6} est un résultat théorique (forces de dispersion de London (1930)) tandis que le terme en r^{-12} a été choisi pour traduire l'existence des forces de répulsion. Les constantes ϕ_0 et r_0 relatives à l'argon ont été déterminées à partir de certaines données expérimentales (Lennard-Jones, 1937). Nous pouvons donc calculer l'intensité des rayonnements diffusés par l'argon, soit liquide, soit gazeux, grâce aux expressions (10) et (14). Les formules de définition (4) et (6) montrent qu'il existe une fonction $\beta(h)$ pour chaque température. Le calcul effectif des $\beta(h)$ fait intervenir une intégrale transcendante, aussi les calculs numériques sont-ils laborieux. Nous nous sommes servis de la courbe $\beta(h)$ calculée par Rodriguez pour 150° K. pour établir les courbes déjà publiées (Fournet, 1949b) mais pour les courbes du présent mémoire, nous avons utilisé (et complété) les résultats de Montroll & Mayer (1941) plus précis et relatifs à un certain domaine de température. La Fig. 4 indique les résultats expérimentaux de Eisenstein & Gingrich (1942) relatifs à un gaz et un liquide sous des pressions voisines de la pression d'ébullition à la température des expériences, 149,3° K. (à titre de référence la courbe du carré du facteur de structure $F^2(h)$ de l'argon est représentée en pointillé). Signalons que la technique expérimentale était très soignée: emploi de radiation rendue monochromatique par réflexion sur une lame de calcite, chambre dans le vide. La Fig. 5 donne nos résultats théoriques relatifs à l'argon gazeux au point d'ébullition ($u = 0,0565 \text{ A.}^{-3}$). Les courbes des liquides ont été tracées sur la Fig. 6; comme nous l'avons déjà fait remarquer, la forme d'une courbe de diffusion n'est déterminée que par la valeur du rapport $u = (2\pi)^3 \epsilon(v_1)^{-1}$ et, pour obtenir un ordre de grandeur de la valeur de u correspondante à la courbe expérimentale 'liquide', nous pouvons remarquer:

(a) Les courbes 'gaz' varient assez peu autour de $u = 0,0565 \text{ A.}^{-3}$.

(b) Les déterminations de ϵ faites par Rodriguez (1949) pour l'argon à 150° K. montrent que ϵ varie relativement peu dans la région étudiée et voisine du point d'ébullition; on peut donc admettre que les variations de u ne proviennent que des variations de v_1 (déterminées à partir de la densité).

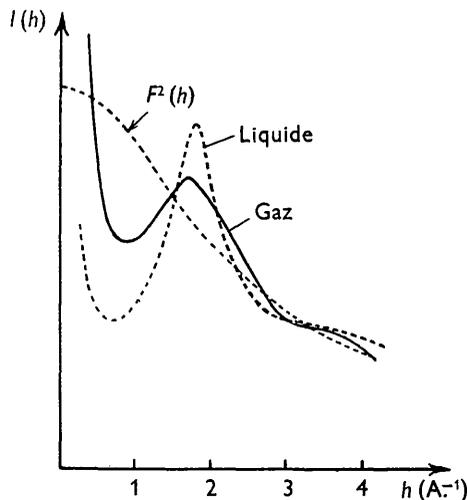


Fig. 4. Courbes expérimentales de diffusion relatives à l'argon soit liquide soit gazeux à des pressions très voisines de sa pression d'ébullition à 149,3° K. A titre de référence la courbe du carré du facteur de structure $F^2(h)$ est représentée en pointillé fin.

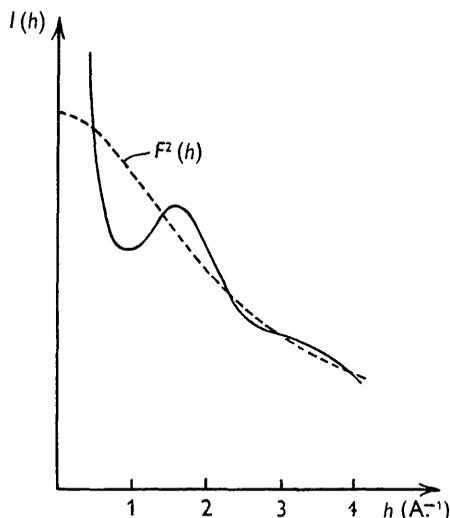


Fig. 5. Courbe théorique de diffusion de l'argon gazeux à sa pression d'ébullition à 149,3° K.

Eisenstein & Gingrich indiquent pour rapport des densités du gaz et du liquide qu'ils ont examiné à 149,3° K.: $0,737 \times (0,330)^{-1}$, ce qui permet, combiné à notre première remarque, de fixer l'ordre de grandeur de la valeur de u relative au liquide à

$$0,0565 \times 0,739 \times (0,330)^{-1} = 0,126 \text{ \AA}^{-3}.$$

Le meilleur accord entre les courbes expérimentales et théoriques correspond à $u = 0,143 \text{ \AA}^{-3}$ (courbe tiretée de la Fig. 6).

L'accord général est très bon. Les maxima sont bien prévus à leur position. Les fortes intensités diffusées aux faibles angles par le gaz au voisinage du point d'ébullition sont fournies directement par la théorie; il n'y a pas besoin de faire appel à des hypothèses spéciales (Eisenstein & Gingrich, 1942; Vineyard, 1948) sur la formation d'essaims d'atomes, ni de décomposer arbitrairement l'intensité en deux termes comme le fait Vineyard. Les résultats expérimentaux de Eisenstein & Gingrich, relatifs à d'autres températures, vérifient parfaitement les lois générales que nous avons établies au sujet de la position et de l'existence des maxima (voir particulièrement les courbes (5) et (6) du mémoire d'Eisenstein & Gingrich).

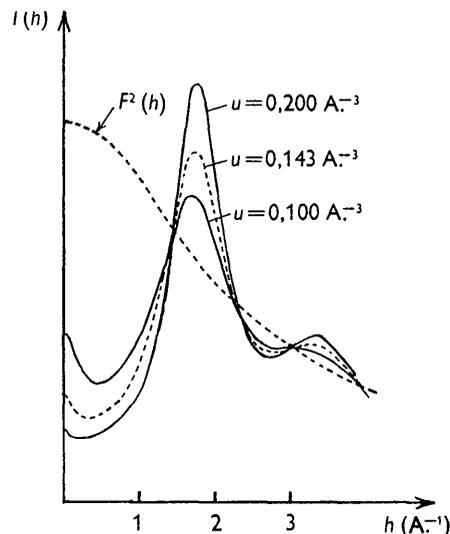


Fig. 6. Courbes théoriques de diffusion de l'argon liquide à différentes densités à 149,3° K.

Signalons enfin que la très forte différence entre les valeurs de l'intensité diffusée aux très faibles angles par le gaz et le liquide correspondant est un fait général prévu par l'expression (14).

7. Généralisations

Particules identiques mais non sphériques

Examinons d'abord le cas où les particules, toutes identiques, ne possèdent pas la symétrie sphérique. L'expression (1) n'est plus valable car il faut distinguer la moyenne du carré du facteur de structure $\overline{F^2(h)}$ et le carré de la moyenne $\overline{F(h)}^2$. Si l'on suppose que les orientations des particules et la position de leur centre sont indépendantes en probabilité on obtient dans le cas des gaz (Fournet, 1949 a)

$$I(h) = I_e(h) N \left\{ \overline{F^2(h)} + \overline{F(h)}^2 \frac{\epsilon\beta(h)}{v_1(2\pi)^{-\frac{3}{2}} - \epsilon\beta(h)} \right\}. \quad (19)$$

L'étude mathématique détaillée de cette fonction fournit des résultats semblables à ceux développés dans §3. Pour des particules pas trop anisotropes, pour

lesquelles le rapport $(\overline{F^2} - \overline{F}^2)/\overline{F}^2$ est petit devant l'unité, on peut même employer l'expression (10) sans commettre de grosses erreurs. Une étude expérimentale (Fournet, 1950) de la diffusion des rayons X par des solutions plus ou moins concentrées d'hémoglobine humaine, fournit des courbes de diffusion en parfait accord avec la théorie (Fig. 7).

Nous ne donnerons pas la formule concernant les liquides dont les molécules sont de formes quelconques, car il paraît peu vraisemblable de supposer, pour des états de la matière aussi concentrés, que les forces entre de telles molécules ne dépendent que de la distance de leur centre.

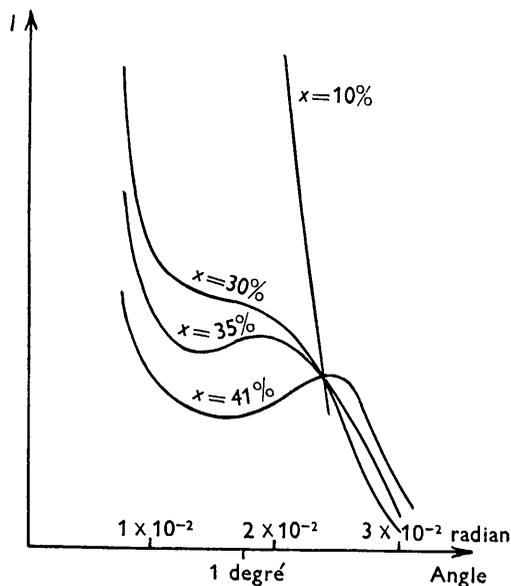


Fig. 7. Courbes expérimentales de diffusion par des solutions aqueuses d'hémoglobine humaine à différentes concentrations (x est le rapport de la masse d'hémoglobine à la masse totale de la solution).

Dans le cas où les orientations et les positions des particules ne sont pas indépendantes, nous avons pu établir (Fournet, 1950) une expression 'géométrique' de l'intensité, généralisation de l'expression (1). Il reste encore à trouver l'expression 'thermodynamique' correspondante.

Ensemble de plusieurs espèces de particules

Nous avons généralisé l'expression (1) en introduisant des fonctions $P_{ij}(r)$, liées à la probabilité de trouver une particule d'espèce i à une distance r d'une autre particule d'espèce j . Si l'on étend par ailleurs la validité de la théorie de Born & Green à de tels ensembles on obtient en définitive une expression de l'intensité ne faisant intervenir—en dehors des facteurs de structure, du nombre de particules de chaque espèce contenues dans le volume V exploré et de la température—que les fonctions $\Phi_{ij}(r)$, expression du potentiel mutuel entre deux particules d'espèces i et j (Fournet, 1949c, 1950).

8. Limites de l'application de la théorie de Born & Green

Les deux principales hypothèses de la théorie de Born & Green sont:

(a) Les forces intermoléculaires sont les forces centrales.

(b) Validité du principe de superposition.

La première hypothèse est vérifiée dans le cas de particules à symétrie sphérique (atomes de gaz rares par exemple). Dans les autres cas on ne peut admettre sa validité que si la matière n'est pas trop concentrée (par exemple la théorie ne peut s'appliquer à l'eau liquide). Il est difficile d'évaluer exactement la légitimité du principe de superposition (Prigogine étudie actuellement cette question).

Nous devons également signaler que la théorie comporte un certain nombre de simplifications mathématiques (en particulier dans la résolution de l'équation fonctionnelle en $n_2(r)$ où l'on remplace dans certains cas $f(r)$ par sa valeur moyenne $\epsilon - 1$). Sans faire aucune hypothèse ou simplification supplémentaire, nous avons transformé l'expression générale de l'intensité (1) grâce aux résultats de Born & Green. L'expression (1) est valable—en gros—sous la seule condition qu'il y ait indépendance entre les positions et les orientations des particules, ou, ce qui revient au même, que les forces interparticulaires soient des forces centrales, c'est-à-dire précisément une des hypothèses de la théorie de Born & Green. Les expressions (10) et (14) ont donc le même domaine de validité que cette théorie.

Il est difficile de préciser ce domaine. Ce qui est sûr c'est que nos formules (10) et (14) constituent une approximation de la véritable expression thermodynamique de l'intensité du rayonnement diffusé. C'est l'expérience qui doit nous renseigner sur la valeur de cette approximation: nous avons vu qu'elle est très bonne pour l'argon aussi bien gazeux que liquide à 149,3° K.

9. Conclusions

Les différents auteurs (Debye, 1927; Gingrich & Warren, 1934; etc.) qui ont étudié l'influence du rapprochement des particules au moyen de l'expression (1) se sont donnés *a priori* une fonction $P(r)$. On peut faire une grave objection à ces travaux; leur but est de déterminer l'influence du rapprochement entre particules, mais ils supposent tous implicitement que la fonction $P(r)$ ne varie pas avec le rapprochement des particules. La théorie de Born & Green prouve qu'il n'en est pas ainsi: les expressions (3) et (5) montrent nettement (à T constant) l'influence de v_1 sur $P(r)$. Il est donc difficile dans ces conditions de préciser la valeur des résultats obtenus par ces auteurs.

Il nous a semblé plus intéressant d'établir une nouvelle expression de l'intensité à partir de considérations thermodynamiques. Cette nouvelle expression, à l'opposé des anciennes, ne fait intervenir que les caractéristiques intrinsèques de l'ensemble de particules

étudiées: volume moyen offert à chaque particule, température et potentiel $\Phi(r)$ des forces interparticulaires. Les principaux avantages que présentent donc cette formula sont:

(1) Sans connaître $\Phi(r)$ elle permet de prévoir les modifications qu'apporte à la courbe de diffusion le rapprochement des particules.

(2) Si on connaît le potentiel $\Phi(r)$ on peut calculer les courbes de diffusion relatives à toutes les concentrations de la matière et toutes les températures.

(3) Si on dispose de plusieurs courbes de diffusion relatives à un gaz plus ou moins comprimé (ou une solution de grosses particules plus ou moins étendue) on peut déterminer le potentiel des forces interparticulaires.

Nous croyons que le développement de ces méthodes est susceptible d'apporter d'utiles renseignements sur la microstructure de la matière.

Ce travail a été exécuté, au Conservatoire National des Arts et Métiers, dans le Laboratoire du Prof. Guinier. Nous sommes heureux de remercier Monsieur le Prof. Guinier pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Bibliographie

- BORN, M. & GREEN, H. S. (1946). *Proc. Roy. Soc. A*, **188**, 10.
 DEBYE, P. (1927). *Phys. Z.* **28**, 135.
 EISENSTEIN, A. & GINGRICH, N. S. (1942). *Phys. Rev.* **62**, 261.
 FOURNET, G. (1949*a*). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **228**, 1421.
 FOURNET, G. (1949*b*). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **228**, 1801.
 FOURNET, G. (1949*c*). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **229**, 1071.
 FOURNET, G. (1950). Thèse. Paris.
 GINGRICH, N. S. & WARREN, B. E. (1934). *Phys. Rev.* **46**, 248.
 GREEN, H. S. (1947). *Proc. Roy. Soc. A*, **189**, 103.
 GUINIER, A. (1939). *Ann. Phys., Paris*, **12**, 161.
 KIRKWOOD, J. G. & BOGGS, E. M. (1942). *J. Chem. Phys.* **10**, 394.
 KIRKWOOD, J. G. (1946). *J. Chem. Phys.* **14**, 180.
 LENNARD-JONES, J. E. (1937). *Physica, 's Grav.*, **4**, 941.
 LONDON, F. (1930). *Z. Phys.* **63**, 245.
 MONTROLL, E. W. & MAYER, J. E. (1941). *J. Chem. Phys.* **9**, 626.
 RODRIGUEZ, A. E. (1949). *Proc. Roy. Soc. A*, **196**, 73.
 VINEYARD, G. H. (1948). *Phys. Rev.* **74**, 1076.
 YVON, J. (1935). *Actualités sci.* no. 203. Paris: Hermann.
 YVON, J. (1937*a*). *Actualités sci.* no. 542. Paris: Hermann.
 YVON, J. (1937*b*). *Actualités sci.* no. 543. Paris: Hermann.
 ZERNICKE, F. & PRINS, J. A. (1927). *Z. Phys.* **41**, 184.

Acta Cryst. (1951). **4**, 301

Modulated Structures in Some Copper-Nickel-Iron Alloys

BY M. E. HARGREAVES*

Crystallographic Laboratory, Cavendish Laboratory, Cambridge, England

(Received 18 August 1950 and in revised form 20 October 1950)

Some copper-nickel-iron alloys, of compositions characterized by the occurrence of a modulated structure as a pre-precipitation stage in the transformation of the single-phase cubic to the two-phase cubic structure, have been re-examined by means of a refined technique which permits X-ray diffraction patterns of powder specimens to be made using only the $K\alpha_1$ characteristic radiation. X-ray patterns of single crystals and microscopic examination of lump specimens have also been employed.

The experimental results are described and compared with the theory of diffraction for a modulated lattice, to which some extensions are made. The modulated structure is considered to be composed of a regular arrangement of coherent lamellae of two intermediate tetragonal phases, and the wave form of the modulation assumed is rectangular. Excellent agreement between theory and experiment is obtained over the range of existence of the modulated structure.

The relation between the diffraction patterns of the modulated structures and those which arise from independent particles of the intermediate phases is discussed, and the possible relevance of this relation to the interpretation of the diffraction patterns of alloys of the age-hardening type is indicated.

1. Introduction

This paper is concerned with alloys lying in the field marked 'metastable states' in the phase diagram (due to Bradley, Cox & Goldschmidt, 1941) for slowly cooled Cu-Ni-Fe alloys (Fig. 1). This field lies at the extremity

of the solid solubility gap in the face-centred cubic solid solution, and in it the tie lines correspond to approximately constant Ni:Fe ratios, so that the separation of the two equilibrium (face-centred cubic) phases involves, chiefly, the diffusion of copper atoms.

Bradley (1940) showed that during the annealing of quenched single-phase alloys in this field, two intermediate tetragonal phases appeared—prior to the

* Now at Division of Tribophysics, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, University of Melbourne, Australia.