

Sur Deux Problèmes Rélatifs à la Diffusion des Rayons X aux Petits Angles: Détermination de la Distribution des Masses et Correction du Polychromatisme

PAR V. LUZZATI

Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6 rue Boussingault, Strasbourg, France

(Reçu le 23 mai 1956)

It is shown that the equation

$$f(x) = \int_0^{\infty} k(xy)g(y)dy,$$

where $g(y)$ is an unknown function, may be solved by a Fourier transformation. In principle this makes it possible to determine the mass distribution in a specimen and to correct the scattering curve for the effect of polychromatism.

Détermination de la distribution des masses

Soit un échantillon formé d'un ensemble de N particules homothétiques, dont une dimension linéaire est définie par le paramètre R ; et soit $Nn(R)dR$ le nombre de particules pour lesquelles R a une valeur comprise entre R et $R+dR$. On suppose qu'il n'y a pas de corrélation en position et orientation entre les particules.

Si $R^s i(Rs)$ est l'intensité moyenne diffusée par une particule de dimension R d'orientation quelconque, ($s = 2 \sin \theta/\lambda$), l'intensité $J(s)$ diffusée par l'ensemble des particules est (Roess, 1946):

$$J(s) = N \int_0^{\infty} R^s i(Rs) n(R) dR. \quad (1)$$

L'expérience peut en principe fournir $J(s)$ et $i(Rs)$: on cherche à déterminer la fonction $n(R)$.

On a essayé de résoudre ce problème (voir Guinier & Fournet, 1955, pp. 151-5), soit en supposant que les particules ont une forme géométrique simple, qui rend (1) directement intégrable (Bauer, 1945), soit en comparant $J(s)$ à des courbes calculées avec des distributions $n(R)$ choisies *a priori* (Shull & Roess, 1947). Roess (1946) a remarqué qu'on pourrait résoudre en principe l'équation (1) en utilisant les propriétés de la transformation de Mellin.

Il existe en réalité un moyen pratique de résoudre cette équation, qui fait appel à la transformation de Fourier.

L'équation (1) a la forme:

$$f(x) = \int_0^{\infty} k(xy)g(y)dy, \quad (2)$$

où $f(x)$ et $k(x)$ sont connues. Par le changement de variables:

$$x = e^t, \quad y = e^{-v} \quad (3)$$

on obtient:

$$\varphi(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \kappa(t-v)\gamma(v)e^{-v}dv. \quad (4)$$

En introduisant une nouvelle fonction:

$$\beta(v) = \gamma(v)e^{-v} \quad (5)$$

on a:

$$\varphi(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \kappa(t-v)\beta(v)dv. \quad (6)$$

$\varphi(t)$ (6) est donc le produit de composition de $\kappa(t)$ et $\beta(t)$. En utilisant une propriété de la transformation de Fourier (Sneddon, 1951) on a:

$$F(s) = K(s)B(s), \quad (7)$$

où $F(s)$, $K(s)$ et $B(s)$ sont les transformées de Fourier de $\varphi(t)$, $\kappa(t)$ et $\beta(t)$. On peut calculer $B(s)$: par une transformation de Fourier on détermine $\beta(v)$, qui permet d'obtenir finalement la fonction $g(y)$ (voir (3) et (5)).

Ce calcul peut-être effectué sans difficulté, et sans faire d'hypothèses sur la forme de $n(R)$, en utilisant les moyens habituels de calcul des transformées de Fourier (par exemple les bandelettes de Beevers & Lipson).

Correction du polychromatisme

Il est bien connu que pour pouvoir interpréter les courbes de diffusion aux petits angles, il faut connaître l'intensité correspondant à un rayonnement rigoureusement monochromatique, et on sait comment l'obtenir expérimentalement. Toutefois, il pourrait être avantageux dans certains cas d'opérer avec un rayonnement polychromatique, si on savait calculer la courbe correspondant au rayonnement monochromatique. On peut faire ce calcul de la manière suivante.

Soit $i(s)$ la courbe qu'on obtiendrait avec un rayonnement monochromatique: $J(\sin \theta)$ est la courbe expérimentale qu'on obtient avec un faisceau polychromatique, de composition spectrale $\varphi(\lambda)$ (dans $\varphi(\lambda)$ interviennent les facteurs de sensibilité spectrale du récepteur, l'absorption de l'échantillon, etc. ...). L'équation qui relie ces trois fonctions est:

$$J(\sin \theta) = \int_0^{\infty} i \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda} \right) \varphi(\lambda) d\lambda \quad (8)$$

(Guinier & Fournet, 1955, p. 85). Dans cette équation $J(\sin \theta)$ et $\varphi(\lambda)$ sont connus: on cherche à calculer $i(s)$.

L'équation (8) peut se mettre sous la forme:

$$f(x) = \int_0^{\infty} k(xy)g(y)dy \quad (2)$$

identique à celle discutée ci-dessus. On peut donc la résoudre de la même manière.

References

- BAUER, S. H. (1945). *J. Chem. Phys.* **13**, 450.
 GUINIER, A. & FOURNET, G. (1955). *Small-Angle Scattering of X-rays*. New York: Wiley.
 ROESS, L. C. (1946). *J. Chem. Phys.* **14**, 695.
 SHULL, C. G. & ROESS, L. C. (1947). *J. Appl. Phys.* **18**, 295.
 SNEDDON, I. N. (1951). *Fourier Transforms*. New York: McGraw-Hill.

Acta Cryst. (1957). **10**, 34

The Crystal Structure of Nitramide, NH_2NO_2

By C. A. BEEVERS AND A. F. TROTMAN-DICKENSON

Chemistry Department, University of Edinburgh, Scotland

(Received 28 June 1956)

The structure of the unstable crystals of nitramide, NH_2NO_2 , has been investigated. The monoclinic unit cell has dimensions $a = 6.65$, $b = 4.79$, $c = 7.86$ Å, $\beta = 112^\circ 24'$, and the space group is $A2/a$. Good agreement ($R = 16\frac{1}{2}\%$) is obtained for all reflexions with one index zero and for all the planes with $k = 1$. The parameters chosen are N_I at (0.250, 0.575, 0), N_{II} at (0.250, 0.866, 0), O at (0.367, 0.466, 0.137), whilst the probable hydrogen positions are (0.42, 0, 0.08). The hydrogen atoms did not show up in the b -axis difference maps (although these showed evidence of anisotropic movements of the nitrogen and oxygen atoms) but there were indications of the hydrogen positions in the other two difference maps.

Introduction

The high melting point and low volatility of nitramide indicate a high degree of hydrogen bonding in the crystal. Because the compound contains a high proportion of hydrogen atoms to heavier atoms, it appeared that a study of the crystal structure might have provided interesting information on the N-H-O hydrogen bond. Furthermore, it was hoped that the study would throw light on the disputed question of the structure of the compound.

The chemical and physical properties of nitramide indicate (Bell & Trotman-Dickenson, 1949) that in solution it is predominantly in the form of NH_2NO_2 molecules, the structure originally suggested by Thiele & Lachmann (1895). However, a small proportion of the dissolved molecules probably have the tautomeric structure $\text{NH}\cdot\text{NOOH}$ suggested by Pedersen (1934).

The present work indicates that the structure of the crystals is that shown in Fig. 1, and suggests that the formula NH_2NO_2 is to be preferred although it proved difficult to locate the hydrogen atoms precisely. All the presumed hydrogen bond distances are rather long, each amide nitrogen having six N-O distances of 3.1 Å.

Experimental details and unit cell

The nitramide was synthesized by the method of Marlies, LaMer & Greenspan (1939) (we are indebted to Mr J. S. Slater for this preparation). The nitramide was dissolved in anisole at about 25°C . to form a saturated solution. This was stored in a refrigerator (6°C .) at which temperature the crystals precipitated out. They were kept under these conditions for several months. When mounted on a goniometer head in the X-ray camera the crystals completely disappeared in 24 hours.

The crystals have the shape of laths of a few millimetres length and of width about 0.4 mm. and thickness 0.2 mm. Many were striated parallel to the long dimension. They show a parallel extinction. It was not easy to find good single crystals, but, when found, X-ray photographs showed them to be monoclinic, with the unique (b) axis parallel to the length. The dominant form was $\{10\bar{1}\}$ referred to the axes given below. The axial lengths were calculated from the position on the films of moderately high order spots. The cell found was:

$$a = 6.65 \pm 0.03, \quad b = 4.79 \pm 0.03, \quad c = 7.86 \pm 0.03 \text{ Å}, \\ \beta = 112^\circ 24'.$$