

Interprétation Géométrique de la Diffusion aux Petits Angles d'un Faisceau de Rayons X de Section Infiniment Haute et Étroite

PAR V. LUZZATI

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

(Reçu le 23 mai 1956)

Geometrical quantities are calculated which give the value and the curvature at the origin of the intensity $j(s)$ scattered by an isolated particle, using a system of infinitely long and narrow slits. These quantities are

$$j(0) = \langle \int m_0^2(z) dz \rangle, \quad \left. \frac{d^2 j(s)}{ds^2} \right|_{s=0} = 4\pi^2 \langle \int m_0(z) m_2(z) dz \rangle,$$

where $m_0(z)$ and $m_2(z)$ are the mass and moment of inertia (relative to its centre of gravity) of a slice of the particle of thickness dz perpendicular to the axis Oz and $\langle \rangle$ indicates the mean value for all orientations of Oz .

Soit un ensemble de particules identiques, distribuées sans corrélation en position et orientation: l'intensité du rayonnement \bar{X} diffusé par cet ensemble est proportionnelle à l'intensité diffusée par une particule.

L'intensité $I(\mathbf{s})$ que diffuse une particule d'orientation fixe, au point \mathbf{s} de l'espace réciproque ($|\mathbf{s}| = 2 \sin \theta / \lambda$), est:

$$I(\mathbf{s}) = \int_{V_R} P(\mathbf{r}) \cos 2\pi \mathbf{r} \cdot \mathbf{s} dv_{\mathbf{r}}, \quad (1)$$

où $P(\mathbf{r})$ est la fonction de Patterson d'une particule:

$$P(\mathbf{r}) = \int_{V_R} \varrho(\mathbf{R}) \varrho(\mathbf{R} - \mathbf{r}) dv_{\mathbf{R}}. \quad (2)$$

$\varrho(\mathbf{r})$ représente la distribution de la densité électronique dans une particule (ou plus exactement la distribution de la différence entre la densité électronique de la particule et celle du milieu extérieur, cette dernière étant supposée uniforme).

On indique par $i(s) = \langle I(\mathbf{s}) \rangle$ et $p(r) = \langle P(\mathbf{r}) \rangle$ les valeurs moyennes de $I(\mathbf{s})$ et $P(\mathbf{r})$ aux points des surfaces des sphères de rayon s et r (voir Note 1). $i(s)$ et $p(r)$ sont liées par la relation suivante (voir Note 2):

$$si(s) = 2 \int_0^\infty rp(r) \sin 2\pi rs dr. \quad (3)$$

Par ailleurs on peut considérer $p(r)$ et $i(s)$ comme des fonctions des vecteurs \mathbf{r} et \mathbf{s} ; l'une est alors la transformée de Fourier de l'autre:

$$i(\mathbf{s}) = \int_{V_R} p(\mathbf{r}) \cos 2\pi \mathbf{r} \cdot \mathbf{s} dv_{\mathbf{r}}. \quad (4)$$

L'interprétation des données de diffusion aux petits angles est basée sur la connaissance de la fonction $i(s)$; l'expérience pourrait fournir $i(s)$ directement si le système de collimation était sans ouverture. Cette

condition expérimentale n'est jamais strictement satisfaite.

Au contraire on utilise souvent, dans la pratique, un système de fentes de faible ouverture, et très hautes; dans ce cas, en acceptant certaines approximations (Guinier & Fournet, 1947), l'intensité $j(\mathbf{s}')$ qu'on obtient expérimentalement a pour expression:

$$j(\mathbf{s}') = \int_{-\infty}^{\infty} i(\mathbf{s}' + \mathbf{l}) dl, \quad (5)$$

où \mathbf{s}' et \mathbf{l} sont les composantes de \mathbf{s} respectivement perpendiculaire et parallèle aux bords des fentes. $j(\mathbf{s}')$, d'après (5), est la projection de $i(\mathbf{s})$ sur le plan perpendiculaire au vecteur \mathbf{l} ; sa transformée de Fourier est alors la section de la transformée de Fourier de $i(\mathbf{s})$ par le plan perpendiculaire à \mathbf{l} , qui passe par l'origine (voir Note 3):

$$j(\mathbf{s}') = \int_{V_{\mathbf{r}'}} p(\mathbf{r}') \cos 2\pi \mathbf{r}' \cdot \mathbf{s}' dv_{\mathbf{r}'}. \quad (6)$$

\mathbf{r}' est la composante de \mathbf{r} perpendiculaire à \mathbf{l} . $p(\mathbf{r}')$ et $j(\mathbf{s}')$ ont une symétrie circulaire (car $p(\mathbf{r})$ et $i(\mathbf{s})$ ont une symétrie sphérique, voir (4)); la transformation de Fourier (6) a alors la forme suivante (Schmidt, 1955):

$$j(s') = 2\pi \int_0^\infty rp(r) J_0(2\pi rs') dr. \quad (7)$$

Lorsqu'on connaît $j(s')$ on peut donc calculer $p(r)$ (par (7)), et obtenir $i(s)$ (par (3)); on peut d'ailleurs utiliser la transformation directe (Guinier & Fournet, 1947)

$$i(s) = \frac{1}{\pi} \int_s^\infty \frac{dj(s')}{ds'} \frac{ds'}{\sqrt{(s'^2 - s^2)}}. \quad (8)$$

Qu'on emploie les transformations (7) et (3) ou la relation (8), pour pouvoir calculer un seul point de $i(s)$ il faut connaître $j(s')$ pour toutes les valeurs de s' :

or l'intensité diminue rapidement avec s' croissant, et avec elle la précision des mesures expérimentales.

Il serait avantageux de limiter la détermination expérimentale de la courbe $j(s')$ à la région qui entoure l'origine, si on pouvait en obtenir quelques grandeurs caractéristiques de la particule. Dans le cas analogue de l'interprétation de la courbe $i(s)$ on sait que valeur et courbure à l'origine peuvent fournir la masse et le rayon de giration de la particule. Nous nous proposons de déterminer les grandeurs géométriques de la particule dont dépendent valeur et courbure de $j(s')$ à l'origine.

Nous calculons pour cela les deux premiers termes du développement de $j(s')$ en série de s' . Nous décomposons ce calcul en deux parties; nous considérons d'abord une particule d'orientation fixe, et calculons les premiers termes du développement en série de l'intensité $J(s')$ que diffuse cette particule avec un système de fentes infiniment hautes et étroites; nous calculons ensuite les valeurs moyennes de ces termes en donnant à la particule toutes les orientations possibles.

Choisissons un système d'axes de référence perpendiculaires entre eux, orientés par rapport aux fentes (l'axe Oz est parallèle aux bords des fentes): l'origine est fixe par rapport à la particule. x, y, z et h, k, l sont les composantes des vecteurs \mathbf{r} et \mathbf{s} selon ces axes. En référant (6) à ces axes on a:

$$J(s') = J(h, k) = \iint P(x, y, 0) \cos 2\pi(hx + ky) dx dy. \quad (9)$$

Par définition (voir (2))

$$P(x, y, 0) = \iiint \varrho(X, Y, Z) \varrho(X-x, Y-y, Z) dX dY dZ. \quad (10)$$

Développons le cosinus en série dans (9):

$$J(h, k) = \iint P(x, y, 0) dx dy + -2\pi^2 \left\{ \iint [h^2 x^2 + 2hkxy + k^2 y^2] P(x, y, 0) dx dy \right\} + \dots \quad (11)$$

Le calcul du premier terme de (11) donne:

$$\begin{aligned} \iint P(x, y, 0) dx dy &= \iiint \left\{ \iiint \varrho(X-x, Y-y, Z) dx dy \right\} \\ &\times \varrho(X, Y, Z) dX dY dZ = \iint \left[\iint \varrho(x, y, z) dx dy \right]^2 dz \\ &= \int m_0^2(z) dz. \end{aligned} \quad (12)$$

$m_0(z)dz$ est la masse (en électrons) de la tranche de la particule comprise entre les plans z et $z+dz$.

Calculons le terme en x^2 de (11):

$$\iint x^2 P(x, y, 0) dx dy. \quad (13)$$

Pour calculer (13) il convient de mesurer les coor-

données X et Y de chaque section Z de (10) à partir de son centre de gravité: X_Z et Y_Z sont ces nouvelles coordonnées. Il est évident que la valeur de (10) reste la même après ce changement de coordonnées.

On remplace (10) dans (13), et on fait le calcul:

$$\begin{aligned} &\iiint \left\{ \iiint x^2 \varrho(X_Z-x, Y_Z-y, Z) dx dy \right\} \\ &\times \varrho(X_Z, Y_Z, Z) dX_Z dY_Z dZ \\ &= \iiint \left\{ \iiint x_z^2 \varrho(x_z, y_z, z) dx_z dy_z + X_Z^2 m_0(z) \right\} \\ &\times \varrho(X_Z, Y_Z, Z) dX_Z dY_Z dZ \\ &= 2 \left\{ \iint x_z^2 \varrho(x_z, y_z, z) dx_z dy_z \right\} m_0(z) dz. \end{aligned} \quad (14)$$

De même le calcul du terme en y^2 de (11) donne:

$$\begin{aligned} &\iint y^2 P(x, y, 0) dx dy \\ &= 2 \left\{ \iint y_z^2 \varrho(x_z, y_z, z) dx_z dy_z \right\} m_0(z) dz. \end{aligned} \quad (15)$$

On peut montrer par un calcul analogue:

$$\begin{aligned} &\iint xy P(x, y, 0) dx dy \\ &= 2 \left\{ \iint x_z y_z \varrho(x_z, y_z, z) dx_z dy_z \right\} m_0(z) dz. \end{aligned} \quad (16)$$

Remplaçons (14), (15) et (16) dans (11), et calculons d'abord la valeur moyenne de $J(h, k)$ en faisant tourner la particule autour de l'axe Oz (on indique cette moyenne par le signe $[\]_z$).

En tenant compte des relations suivantes:

$$\begin{aligned} &\overline{\left[\iint x_z^2 \varrho(x_z, y_z, z) dx_z dy_z \right]_z} \\ &= \overline{\left[\iint y_z^2 \varrho(x_z, y_z, z) dx_z dy_z \right]_z} = \frac{1}{2} m_2(z), \end{aligned} \quad (17)$$

$$\overline{\left[\iint x_z y_z \varrho(x_z, y_z, z) dx_z dy_z \right]_z} = 0, \quad (18)$$

$$h^2 + k^2 = s'^2, \quad (19)$$

où $m_2(z)dz$ représente le moment d'inertie de la tranche de $\varrho(x, y, z)$ comprise entre les plans z et $z+dz$, par rapport à son centre de gravité, on obtient:

$$\overline{[J(s')]_z} = \int m_0^2(z) dz - 2\pi^2 s'^2 \int m_0(z) m_2(z) dz + \dots \quad (20)$$

Calculons enfin la valeur moyenne de (20) pour toutes les orientations de la particule par rapport à l'axe Oz :

$$j(s') = \left\langle \int m_0^2(z) dz \right\rangle - 2\pi^2 s'^2 \left\langle \int m_0(z) m_2(z) dz \right\rangle + \dots \quad (21)$$

Cette dernière équation fournit les grandeurs géométriques cherchées. La valeur de $j(s')$ à l'origine est égale à:

$$\left\langle \int m_0^2(z) dz \right\rangle. \quad (22)$$

La courbure de $j(s')$ à l'origine a pour expression:

$$\left. \frac{d^2 j(s')}{ds'^2} \right|_{s'=0} = 4\pi^2 \left\langle \int m_0(z) m_2(z) dz \right\rangle. \quad (23)$$

Les deux grandeurs (22) et (23) ne dépendent que des propriétés géométriques de la particule. Elles peuvent être obtenues directement par l'expérience, sans faire d'hypothèses sur la structure et la forme de la particule.

Note 1

Dans le cas où la densité électronique à l'intérieur de la particule est constante et égale à ρ , la fonction $p(r)$ définie ci-dessus est proportionnelle à la fonction dite caractéristique (Guinier & Fournet, 1955, p. 12):

$$p(r) = V\rho^2\gamma_0(r).$$

Note 2

$$\begin{aligned} \langle I(\mathbf{s}) \rangle &= \int_{V_{\mathbf{r}}} P(\mathbf{r}) \langle \cos 2\pi \mathbf{r} \times \mathbf{s} \rangle dv_{\mathbf{r}} \\ &= \int_{V_{\mathbf{r}}} P(\mathbf{r}) \frac{\sin 2\pi r s}{2\pi r s} dv_{\mathbf{r}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \int_0^\infty \frac{\sin 2\pi r s}{2\pi r s} \langle P(\mathbf{r}) \rangle 4\pi r^2 dr \\ &= \frac{2}{s} \int_0^\infty r \langle P(\mathbf{r}) \rangle \sin 2\pi r s dr. \end{aligned}$$

Note 3

$$\begin{aligned} &\lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{2} \int_{-L}^L \left\{ \iint p(\mathbf{r}' + \mathbf{z}) \cos 2\pi(\mathbf{r}' \times \mathbf{s}' + l\mathbf{z}) dv_{\mathbf{r}'} dz \right\} dl \\ &= \iint \left[\lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{2} \int_{-L}^L \cos 2\pi l z dl \right] p(\mathbf{r}' + \mathbf{z}) \cos 2\pi \mathbf{r}' \times \mathbf{s}' dv_{\mathbf{r}'} dz \\ &= \iint \left[\lim_{L \rightarrow \infty} \frac{\sin 2\pi L z}{2\pi z} \right] p(\mathbf{r}' + \mathbf{z}) dz \cos 2\pi \mathbf{r}' \times \mathbf{s}' dv_{\mathbf{r}'} \\ &= \int p(\mathbf{r}') \cos 2\pi \mathbf{r}' \times \mathbf{s}' dv_{\mathbf{r}'} . \end{aligned}$$

References

- GUINIER, A. & FOURNET, G. (1947). *J. Phys. Radium*, **12**, 345.
 GUINIER, A. & FOURNET, G. (1955). *Small Angle Scattering of X-rays*. New York: Wiley.
 SCHMIDT, P. W. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 772.

Short Communications

Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 500 words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-editor; they will be published as speedily as possible; and proofs will not generally be submitted to authors. Publication will be quicker if the contributions are without illustrations.

Acta Cryst. (1957). **10**, 138

X-ray crystallography of lycomarasmin copper salt.* By Y. OKAYA and R. PEPINSKY, *X-Ray and Crystal Analysis Laboratory, The Pennsylvania State University, University Park, Pa., U.S.A.*

(Received 11 October 1956)

We have examined the crystalline copper (II) salt of the wilting compound lycomarasmin, material having been very kindly furnished by Prof. Pl. A. Plattner in Basel. A previous X-ray examination of this crystal (Plattner, Günthard & Boller, 1952) had led to the assignment of space group *Pmmm*, with $a = 7.36$, $b = 10.64$, $c = 21.58$ Å and $Z = 8$. An inconsistency appeared in the molecular weight, as computed from these data, and the observed density of 1.737 g.cm.⁻³. Since lycomarasmin is an optically active natural product, space group *Pnmm* is impossible.

We find the following:

$$a = 11.05, b = 16.82, c = 7.36 \text{ Å},$$

space group $P2_12_12_1$, $\rho_o = 1.756$ g.cm.⁻³, $Z = 4$, molecular weight (obs.) = 360.4. Assuming the formula $C_9H_{13}O_7N_3Cu \cdot H_2O$, the calculated molecular weight is 356.7, as reported by Plattner *et al.* (1952).

The structure is under examination by the anomalous-dispersion method (Pepinsky & Okaya, 1956a, b).

References

- PEPINSKY, R. & OKAYA, Y. (1956a). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.* **42**, 286.
 PEPINSKY, R. & OKAYA, Y. (1956b). *Phys. Rev.* **103**, 1645.
 PLATTNER, PL. A., GÜNTHARD, HS. H. & BOLLER, A. (1952). *Helv. Chim. Acta*, **35**, 999.

* Research supported by Grant No. A-228(C3) from the National Institutes of Health.