

Diffusion Centrale Multiple des Rayons X par la Matière Hétérogène. I. Étude Théorique

PAR V. LUZZATI

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

(Reçu le 6 mars 1957, revu le 9 avril 1957)

The theoretical law governing the low-angle scattering of X-rays by a uniform specimen of heterogeneous matter of any surface density is deduced. The law obtained is in quantitative agreement with the experimentally observed relation between the energy remaining in the undeviated beam and that in the scattered beam as a function of the mass of the specimen. The theoretical law is a function of the projection on a plane of the Patterson function of the specimen. In the particular case in which the specimen consists of two regions of uniform electron density the multiple scattering by a specimen of large mass depends on the area of the surface of separation between the two regions.

Un faisceau de rayons X qui traverse un échantillon de matière hétérogène perd une partie de son énergie selon deux mécanismes différents: diffusion en dehors de sa direction de propagation (on suppose ici que cette diffusion est limitée à la région centrale) et absorption ordinaire par la même matière à l'état compact. Le rapport entre l'énergie diffusée aux petits angles et l'énergie dissipée par absorption augmente avec la masse de l'échantillon par unité de surface: si la masse est suffisante le résidu du faisceau direct peut disparaître complètement. Simultanément la diffusion aux petits angles s'élargit. Ce phénomène a été appelé 'Diffusion multiple' par certains auteurs, 'Elargissement du faisceau direct' par d'autres. En principe il s'agit d'un phénomène général qu'on ne peut toutefois observer expérimentalement qu'au cas où l'énergie diffusée par un échantillon de masse petite (où la diffusion multiple est négligeable) n'est pas trop petite par rapport à l'énergie dissipée par absorption (Lambert & Guinier, 1956).

La diffusion aux petits angles peut dépendre à son tour de deux mécanismes distincts: réfraction (et réflexion) ou diffraction (Vineyard, 1952). Il est assez délicat de préciser le domaine de validité des deux mécanismes: Dragsdorf (1956) s'est occupé récemment de ce problème, mais son traitement n'est pas général, du fait qu'il assimile la loi de diffusion centrale due à la diffraction à une fonction de Gauss.

Le problème de la diffusion multiple, envisagé du point de vue de la théorie de la diffraction, a été étudié par Dexter & Beeman (1949), qui ont calculé la diffusion multiple par un système de sphères identiques, distribuées au hasard, en admettant que l'intensité diffractée par une sphère suit une loi de Gauss. Lambert & Guinier (1956) ont traité un cas similaire, par un procédé mathématique plus simple, dont on s'est en partie inspiré dans ce mémoire. Les hypothèses de ces auteurs méritent un examen attentif. Le fait d'admettre que l'échantillon est constitué de sphères identiques distribuées au hasard restreint con-

sidérablement le domaine de validité de la théorie: il est surprenant que les auteurs cités aient choisi comme exemple les noirs de carbone, car ces substances sont formées de particules de tailles fort différentes entassées de manière assez compacte. D'autre part assimiler la loi de la diffraction par une sphère à une fonction de Gauss équivalait à admettre implicitement que la loi de la diffusion multiple ne dépend que de la forme de la diffusion simple aux angles très petits, seule région où cette approximation soit valable. Cette hypothèse doit être vérifiée: en fait elle est incorrecte*.

On tâchera ici de développer la théorie de la diffusion centrale d'un faisceau de rayons X par un échantillon de n'importe quelle masse, sans choisir au préalable un modèle de structure: on cherchera au contraire à déterminer la relation générale qui existe entre la forme du faisceau transmis et la structure de l'échantillon.

Notation et introduction mathématique

On utilise dans la suite la notation suivante:

- r** est le vecteur qui mesure la position d'un point de l'échantillon, par rapport à l'origine: son unité est 1 Å. Ses composantes cartésiennes orthogonales sont x, y, z .
- Oz** est la direction de propagation du faisceau incident.
- t** est la composante vectorielle de **r** contenue dans le plan xOy .
- s** est le vecteur qui mesure la position d'un point de l'espace réciproque par rapport à l'origine. $|\mathbf{s}| = 2 \sin \theta / \lambda$ (Å⁻¹). Ses composantes selon les axes x, y, z sont h, k, l .

* Soulé a traité récemment un cas de diffusion centrale multiple par un procédé plus rigoureux et général que ceux de Dexter & Beeman, et Lambert & Guinier. Nous devons à l'obligeance de M. Soulé d'avoir pu lire son manuscrit.

τ est la composante de \mathbf{s} contenue dans le plan hOk .

$\nu d\sigma_\tau = \lambda^2 \times 7,9 \times 10^{-26} d\sigma_\tau$ est l'énergie cohérente, reçue par un élément de surface $d\sigma_\tau$ diffusée par un électron se trouvant dans un faisceau de rayons X d'intensité (flux d'énergie par cm^2) unitaire.

η est la masse de l'échantillon par unité de surface, mesurée en électrons par cm^2 .

μ est le coefficient d'absorption de la matière dont est formé l'échantillon, à l'état compact.

Il convient ici d'exposer certaines propriétés de la transformation de Fourier dont on fera usage dans la suite (voir Sneddon, 1951).

On utilise la notation suivante: le signe \mathfrak{T} entre deux fonctions indique que l'une est la transformée de Fourier de l'autre, le signe \star indique l'opération produit de composition

$$\left. \begin{aligned} f(\mathbf{r}) &= \int_{V_s} \varphi(\mathbf{s}) \exp[-2\pi i \mathbf{r} \times \mathbf{s}] dv_s \\ \varphi(\mathbf{s}) &= \int_{V_r} f(\mathbf{r}) \exp[2\pi i \mathbf{r} \times \mathbf{s}] dv_r \end{aligned} \right\} f(\mathbf{r}) \mathfrak{T} \varphi(\mathbf{s}), \quad (1)$$

$$f(\mathbf{r}) \star g(\mathbf{r}) = \int_{V_R} f(\mathbf{R}) g(\mathbf{r} - \mathbf{R}) dv_R. \quad (2)$$

On utilise les théorèmes de réciprocité entre produit et produit de composition

$$\left. \begin{aligned} \varphi(\mathbf{s}) \mathfrak{T} f(\mathbf{r}) \\ \gamma(\mathbf{s}) \mathfrak{T} g(\mathbf{r}) \end{aligned} \right\} [f(\mathbf{r}) \star g(\mathbf{r})] \mathfrak{T} [\varphi(\mathbf{s}) \gamma(\mathbf{s})], \quad (3)$$

et entre projection orthogonale d'une fonction sur un plan et section de la transformée de Fourier par ce même plan (Luzzati, 1957)

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{t} + \mathbf{z}) dz \mathfrak{T} \varphi(\boldsymbol{\tau}). \quad (4)$$

$\varrho(\mathbf{r})$ représente la distribution de la densité électronique de l'échantillon: $P(\mathbf{r})$ est la fonction de Patterson

$$P(\mathbf{r}) = \varrho(\mathbf{r}) \star \varrho(-\mathbf{r}), \quad (5)$$

$$I(\mathbf{s}) \mathfrak{T} P(\mathbf{r}). \quad (6)$$

On indique par $\langle A(\mathbf{r}) \rangle$ la valeur moyenne de la fonction $A(\mathbf{r})$ pour toutes les orientations du vecteur \mathbf{r} : $\langle A(\mathbf{r}) \rangle$ est une fonction du module de \mathbf{r}

$$p(r) = \langle P(\mathbf{r}) \rangle. \quad (7)$$

$Q(\mathbf{t})$ est la projection de $P(\mathbf{r})$ selon l'axe Oz

$$Q(\mathbf{t}) = \int_{-\infty}^{\infty} P(\mathbf{t} + \mathbf{z}) dz, \quad (8)$$

$$Q(\mathbf{t}) \mathfrak{T} I(\boldsymbol{\tau}) \quad (9)$$

(voir (4)).

Puisque la projection de la fonction de Patterson de $\varrho(\mathbf{r})$ est égale à la fonction de Patterson de la projection de $\varrho(\mathbf{r})$ (on prouve facilement ce théorème à partir de la définition (3)), si on appelle

$$L(\mathbf{t}) = \int_{-\infty}^{\infty} \varrho(\mathbf{t} + \mathbf{z}) dz \quad (10)$$

on a:

$$Q(\mathbf{t}) = L(\mathbf{t}) \star L(-\mathbf{t}). \quad (11)$$

Il convient de décomposer $Q(\mathbf{t})$ en une partie constante, correspondant à la valeur moyenne \bar{L} de $L(\mathbf{t})$, et en une partie due aux fluctuations de $L(\mathbf{t})$

$$Q(\mathbf{t}) = [L(\mathbf{t}) - \bar{L}] \star [L(-\mathbf{t}) - \bar{L}] + \int_{S_t} \bar{L}^2 d\sigma_t. \quad (12)$$

Si les dimensions de l'échantillon sont très grandes, à l'échelle des hétérogénéités, et si la structure ne présente pas de régularité à grande échelle (c'est-à-dire si l'échantillon représente statistiquement la structure de la matière examinée), le premier terme de (12) est proportionnel à la masse de l'échantillon. On peut donc introduire une fonction $q(\mathbf{t})$, qui représente la fonction $Q(\mathbf{t})$ normée à une masse d'un électron, après soustraction de la partie constante:

$$Q(\mathbf{t}) = \left[\int_{V_r} \varrho(\mathbf{r}) dv_r \right] q(\mathbf{t}) + \int_{S_t} \bar{L}^2 d\sigma_t. \quad (13)$$

On peut également décomposer $I(\boldsymbol{\tau})$ (9) en deux parties, correspondant à chacune des parties de $Q(\mathbf{t})$; puisque la surface de l'échantillon est très grande (en comparaison de la longueur d'onde), on peut assimiler la transformée de Fourier du terme constant à une fonction δ (Sneddon, 1951)

$$I(\boldsymbol{\tau}) = \chi(\boldsymbol{\tau}) \left[\int_{V_r} \varrho(\mathbf{r}) dv_r \right] + \delta(\boldsymbol{\tau}) \left[\int_{S_t} \bar{L}^2 d\sigma_t \right] \quad (14)$$

où

$$\chi(\boldsymbol{\tau}) \mathfrak{T} q(\mathbf{t}). \quad (15)$$

Détermination de la loi de diffusion

Un faisceau de rayons X monochromatique, dont la direction de propagation est Oz , éclaire un échantillon uniforme, limité par deux surfaces planes perpendiculaires à Oz , qui contient une masse de η électrons par cm^2 ; le faisceau transmis est reçu dans un plan perpendiculaire à Oz , à une grande distance de l'échantillon. On suppose en première approximation que toute l'énergie diffusée par l'échantillon soit contenue dans la région de l'espace réciproque voisine de l'origine, où sont valables les approximations $\sin 2\theta \sim 2\theta$; $\cos 2\theta \sim 1$. On mesure la distribution de l'intensité du rayonnement en flux d'énergie par élément de surface $d\sigma_\tau$ du plan du récepteur.

Soit, dans un premier cas, un faisceau incident d'énergie E_0 , contenue dans une section suffisamment petite pour qu'on puisse décrire la distribution de son intensité par une fonction delta:

$$E_0 \delta(\boldsymbol{\tau}). \quad (16)$$

Si la masse η_a de l'échantillon est très petite, les effets de diffusion multiple sont négligeables; l'intensité diffusée au point $\boldsymbol{\tau}$ est alors (voir (14)):

$$\mathcal{I}_a(\boldsymbol{\tau}) = E_0 \nu \eta_a \chi(\boldsymbol{\tau}). \quad (17)$$

On ne tient pas compte dans (17) de l'énergie diffusée due au deuxième terme de (14): en effet, ce terme ayant la forme d'une fonction δ , cette énergie se propage dans la direction du faisceau incident.

L'énergie totale diffusée par l'échantillon est (voir (1)):

$$\int_{S_T} \mathcal{I}_a(\boldsymbol{\tau}) d\sigma_{\boldsymbol{\tau}} = E_0 \nu \eta_a \int_{S_T} \chi(\boldsymbol{\tau}) d\sigma_{\boldsymbol{\tau}} = E_0 \nu \eta_a q(0). \quad (18)$$

Le faisceau transmis par l'échantillon est formé du faisceau diffusé $\mathcal{I}_a(\boldsymbol{\tau})$ (17), et du faisceau incident, atténué par l'absorption et par la diffusion (18):

$$\mathcal{I}(\boldsymbol{\tau}) = E_0 \{ [1 - \eta_a(\mu + \nu q(0))] \delta(\boldsymbol{\tau}) + \eta_a \nu \chi(\boldsymbol{\tau}) \}. \quad (19)$$

Dans le cas plus général où l'énergie du faisceau incident est distribuée selon une loi $\mathcal{I}_0(\boldsymbol{\tau})$, l'intensité du faisceau transmis a la forme:

$$\mathcal{I}(\boldsymbol{\tau}) = \mathcal{I}_0(\boldsymbol{\tau}) * \{ [1 - \eta_a(\mu + \nu q(0))] \delta(\boldsymbol{\tau}) + \eta_a \nu \chi(\boldsymbol{\tau}) \}. \quad (20)$$

Soit maintenant un échantillon de masse η quelconque. On le découpe en n tranches planes identiques, perpendiculaires à Oz suffisamment minces pour que chacune diffuse les rayons X selon la loi (19).

L'intensité du faisceau incident est:

$$\mathcal{I}_0(\boldsymbol{\tau}). \quad (21)$$

Après passage de la première tranche l'intensité est (voir (19)):

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_1(\boldsymbol{\tau}) &= \mathcal{I}_0(\boldsymbol{\tau}) * \left\{ \left[1 - \frac{\eta}{n} (\mu + \nu q(0)) \right] \delta(\boldsymbol{\tau}) + \frac{\eta}{n} \nu \chi(\boldsymbol{\tau}) \right\} \\ &= \mathcal{I}_0(\boldsymbol{\tau}) * W(\boldsymbol{\tau}). \end{aligned} \quad (22)$$

L'opérateur $[*W(\boldsymbol{\tau})]$ transforme le faisceau reçu par une tranche élémentaire en faisceau sortant. Après traversée des i premières tranches l'intensité est:

$$\mathcal{I}_i(\boldsymbol{\tau}) = \mathcal{I}_{i-1}(\boldsymbol{\tau}) * W(\boldsymbol{\tau}). \quad (23)$$

L'intensité du faisceau transmis par tout l'échantillon est

$$\mathcal{I}_n(\boldsymbol{\tau}) = \mathcal{I}_{n-1}(\boldsymbol{\tau}) * W(\boldsymbol{\tau}). \quad (24)$$

En appliquant à chaque équation (23) le théorème de réciprocity entre produit et produit de composition (voir (3)) on obtient:

$$\mathcal{I}_n(\boldsymbol{\tau}) \mathfrak{T} j(\boldsymbol{t}) [\omega(\boldsymbol{t})]^n, \quad (25)$$

où

$$j(\boldsymbol{t}) \mathfrak{T} \mathcal{I}_0(\boldsymbol{\tau}), \quad (26)$$

$$\omega(\boldsymbol{\tau}) \mathfrak{T} W(\boldsymbol{\tau}), \quad (27)$$

$$\omega(\boldsymbol{t}) = 1 + (\eta/n) [-\mu - \nu q(0) + \nu q(\boldsymbol{t})] \quad (28)$$

(voir (22) et (15)).

Puisque la masse contenue dans chaque tranche élémentaire est petite, on a:

$$\omega(\boldsymbol{t}) - 1 \ll 1, \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \lg [\omega(\boldsymbol{t})]^n &= \eta \lg [\omega(\boldsymbol{t})] = \eta [\omega(\boldsymbol{t}) - 1] \\ &= -\eta \mu + \eta \nu [q(\boldsymbol{t}) - q(0)]. \end{aligned} \quad (30)$$

Le faisceau transmis par l'échantillon a donc la forme:

$$\mathcal{I}_n(\boldsymbol{\tau}) \mathfrak{T} j(\boldsymbol{t}) \exp(-\eta \mu) \exp\{\eta \nu [q(\boldsymbol{t}) - q(0)]\}. \quad (31)$$

La fonction (31) est la loi générale qu'on cherche à établir. Pour en discuter les propriétés il convient de considérer le cas simple où le faisceau incident est très étroit: $j(\boldsymbol{t}) \equiv 1$. Le terme $\exp(-\eta \mu)$ tient compte de l'absorption ordinaire: on le négligera dans la suite, car il atténue uniformément tout le faisceau transmis par l'échantillon, sans en modifier la forme. Après ces simplifications, la fonction (31) devient:

$$\exp\{\eta \nu [q(\boldsymbol{t}) - q(0)]\}. \quad (32)$$

Pour les grandes valeurs de t , $q(\boldsymbol{t})$ tend vers zéro (voir (12) et (13)), et l'équation (32) tend vers $\exp[-\eta \nu q(0)]$. Selon le procédé employé ci-dessus il convient de séparer (32) en deux parties:

$$\begin{aligned} \exp\{\eta \nu [q(\boldsymbol{t}) - q(0)]\} &= \exp[-\eta \nu q(0)] \\ &+ \exp[-\eta \nu q(0)] \{ \exp[\eta \nu q(\boldsymbol{t}) - 1] \}. \end{aligned} \quad (33)$$

Le premier terme de (33) est constant: sa transformée de Fourier est une fonction δ

$$\exp[-\eta \nu q(0)] \mathfrak{T} \exp[-\eta \nu q(0)] \delta(\boldsymbol{\tau}), \quad (34)$$

qui représente l'intensité du résidu du faisceau incident transmis par l'échantillon. Le deuxième terme représente le faisceau diffusé. Le rapport entre l'énergie des deux faisceaux est

$$\frac{\exp[-\eta \nu q(0)]}{1 - \exp[-\eta \nu q(0)]} = \beta. \quad (35)$$

Le terme $\nu q(0)$ est le 'coefficient de diffusion' défini par Lambert & Guinier (1956).

La loi (32) rend bien compte des observations expérimentales. Si la masse η de l'échantillon est très petite, on a la loi:

$$\exp\{\eta \nu [q(\boldsymbol{t}) - q(0)]\} \cong 1 + \eta \nu [q(\boldsymbol{t}) - q(0)] \quad (36)$$

qui correspond à la diffusion par un échantillon de petite masse (voir (19)), cas où les phénomènes de diffusion multiple sont négligeables. À mesure que la masse de l'échantillon augmente le rapport β (35) diminue, et le deuxième terme de (33) représente une courbe de plus en plus aigüe autour de l'origine, ce qui traduit l'élargissement du faisceau diffusé: β tend finalement vers zéro, lorsque l'énergie du résidu du faisceau transmis devient négligeable en comparaison de celle du faisceau diffusé.

Si $\eta \nu q(0)$ est très grand la fonction (32) est non-nulle seulement aux points où la différence $q(\boldsymbol{t}) - q(0)$ est voisine de zéro: cela se produit près de l'origine, car $q(\boldsymbol{t})$ est en général une fonction monotone. Donc la

forme du faisceau transmis par un échantillon de grande masse ne dépend que de la forme de $q(\mathbf{t})$ près de l'origine.

Quelques cas particuliers

On n'a pas fait jusqu'ici d'autres hypothèses sur la structure de l'échantillon, que d'admettre que les hétérogénéités sont de nature à diffuser les rayons X seulement dans la région centrale. Il convient de considérer maintenant quelques cas particuliers.

La loi (32) dépend de l'orientation de l'échantillon, car elle est fonction du vecteur \mathbf{t} : lorsque l'échantillon est isotrope (à une échelle macroscopique), $q(\mathbf{t})$ et $\mathcal{J}(\boldsymbol{\tau})$ sont des fonctions des modules t et τ . Dans ce cas la transformation de Fourier a la forme (Luzzati, 1957):

$$\mathcal{J}(\boldsymbol{\tau}) = 2\pi \int_0^\infty t \exp\{\eta\nu[q(t)-q(0)]\} J_0(2\pi t\tau) dt. \quad (37)$$

On a montré que lorsque la masse η augmente la forme du faisceau diffusé tend vers une loi qui ne dépend que de la forme de $q(t)$ près de l'origine. Puisque $q(t)$ est une fonction de la structure interne (voir (13)) on peut déterminer les paramètres de structure dont dépend la forme limite de (37). Soient deux cas:

(a) *Les hétérogénéités sont dues à des fluctuations continues de la densité électronique*

$p(r)$ (7) est une fonction continue, ainsi que ses dérivées.

On peut développer $q(t)$ en série de puissances de t :

$$q(t) = q(0) - \alpha t^2 + \dots, \quad (38)$$

où

$$\alpha = \frac{1}{\int_{V_r} \varrho(\mathbf{r}) dv_r} \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} \int_0^\infty p\sqrt{(t^2+z^2)} dz \right]_{t=0}. \quad (39)$$

En remplaçant (38) dans (37) on obtient (Watson, 1952, p. 393):

$$\begin{aligned} \mathcal{J}(\boldsymbol{\tau}) &= 2\pi \int_0^\infty t \exp(-\eta\nu\alpha t^2) J_0(2\pi t\tau) dt \\ &= \frac{\pi}{\eta\nu\alpha} \exp\left(-\frac{\pi^2\tau^2}{\eta\nu\alpha}\right). \end{aligned} \quad (40)$$

Cette loi a la même forme que celle déterminée par Lambert & Guinier (1956), qui l'ont toutefois obtenue avec un autre modèle de structure (voir cas (b) ci-dessous). Par ailleurs le paramètre α n'est pas une fonction simple du rayon de giration, contrairement à ce qu'admettent ces auteurs.

(b) *L'échantillon est formé de grains d'une matière de densité électronique uniforme, immergés dans un milieu de densité électronique également uniforme*

Il convient dans ce cas d'adopter comme masse η la masse d'un échantillon fictif formé des mêmes grains,

dont la densité électronique est la différence (positive) entre les densités électroniques des deux milieux, les interstices étant vides de matière. On trace à partir de chaque point \mathbf{t} une droite parallèle à Oz , et on mesure tous les segments de cette droite qui sont contenus à l'intérieur des grains de matière: on appelle $l(\mathbf{t})$ la somme de ces segments. Si en outre ϱ est la différence des densités électroniques, S_t la surface de la projection de l'échantillon sur le plan xOy , \bar{l} la valeur moyenne de $l(\mathbf{t})$, on a (voir (12) et (13)):

$$\eta = \varrho \bar{l}, \quad (41)$$

$$q(\mathbf{t}) = \varrho^2 \{ [l(\mathbf{t}) - \bar{l}] * [l(-\mathbf{t}) - \bar{l}] \} / \varrho \bar{l} S_t. \quad (42)$$

Le coefficient de diffusion (Lambert & Guinier, 1956) a comme valeur:

$$\nu q(0) = \nu \varrho (\bar{l}^2 - \bar{l}^2) / \bar{l}. \quad (43)$$

$(\bar{l}^2 - \bar{l}^2) / \bar{l}$ est la 'longueur moyenne' obtenue par Bertaut (1950) dans l'étude de l'élargissement des raies de Debye-Scherrer par la taille des microcristaux.

On peut également étendre au milieu dense considéré ici la propriété de la fonction $p(r)$ (7) d'une particule séparée (Porod, voir Guinier & Fournet, 1955, p. 15) de présenter un point anguleux à l'origine; la pente au point $O+$ est proportionnelle à l'étendue de la surface de séparation entre les deux régions. On a montré dans l'appendice que dans ce cas la forme de $q(t)$ près de l'origine ne dépend que de la pente de $p(r)$ au point $O+$. La forme limite de $q(t)$ est:

$$q(t) - q(0) = \frac{1}{4} \frac{\varrho S}{V} t^2 \lg \left(\frac{1,08 t S}{8 V} \right), \quad (44)$$

où S est l'étendue de la surface de séparation entre les deux régions, V le volume total des grains. Puisque la densité de la matière ne varie qu'entre des limites assez étroites ($\varrho \sim 0,6$ é.Å⁻³ pour les noirs de carbone), on peut modifier (44):

$$q(t) - q(0) = \frac{1}{4} \frac{\varrho S}{V} t^2 \lg \left(t \frac{\varrho S}{5V} \right). \quad (45)$$

La forme du faisceau transmis tend vers:

$$\mathcal{J}(\boldsymbol{\tau}) = 2\pi \int_0^\infty t \exp \left[\frac{\eta\nu\varrho S}{4V} t^2 \lg \left(t \frac{\varrho S}{5V} \right) \right] J_0(2\pi t\tau) dt \quad (46)$$

lorsque la masse de l'échantillon augmente; (46) ne dépend que du paramètre $\varrho S/V$.

Le modèle d'un milieu à deux densités constantes est vraisemblablement satisfaisant pour les noirs de carbone, que Dexter & Beeman (1949) et Lambert & Guinier (1956) ont utilisés pour vérifier les théories de la diffusion multiple: les résultats obtenus ici sont très différents de ceux de ces auteurs.

Remarques et conclusion

D'une manière générale la théorie qu'on vient d'exposer est fondée sur les mêmes hypothèses que la

théorie 'classique' de la diffusion centrale par un échantillon de petite masse (Guinier & Fournet, 1955). On a traité ici un problème plus général, dont la diffusion 'classique' est un cas limite.

On a établi la loi générale (31) en supposant que toute l'énergie diffusée par l'échantillon est concentrée au petits angles. Cette hypothèse ne peut être rigoureusement correcte, car les fluctuations de densité électronique dues à la structure atomique diffusent de l'énergie en dehors de la région centrale. En fait la théorie exige seulement la présence dans la région centrale d'une *concentration appréciable* d'énergie, assez nettement séparée de l'énergie diffusée en dehors: cette dernière étant perdue pour le phénomène dont il est question ici, on en tient compte par une augmentation fictive du coefficient d'absorption μ . La fonction $q(t)$ dépend dans ce cas seulement des fluctuations de la densité électronique à grande échelle, responsables de la diffusion centrale. Cette séparation entre petits et grands angles peut paraître arbitraire: c'est l'ensemble des travaux sur la diffusion centrale qui en fournit une justification, car la théorie 'classique' (voir Guinier & Fournet, 1955) est fondée implicitement sur l'hypothèse que cette séparation ait un sens.

La diffusion centrale par un échantillon de grande masse présente sur la diffusion par un échantillon de petite masse l'avantage de permettre de déterminer la fonction $q(t)$ en valeur absolue, tout en mesurant les intensités en valeur relative. Pour obtenir une mesure absolue avec une expérience de diffusion par un échantillon de petite masse il faudrait comparer l'intensité du faisceau diffusé à celle du faisceau incident: cette expérience est difficile à faire car l'énergie diffusée n'est qu'une toute petite fraction de l'énergie incidente. Si l'échantillon a une masse suffisante l'énergie du résidu de faisceau direct qui est transmis devient comparable à l'énergie du faisceau diffusé; on peut alors déterminer la valeur de $q(0)$ (voir 35), calculer la transformée de Fourier de l'ensemble du faisceau transmis (31) et obtenir ainsi, après normation, la fonction $q(t) - q(0)$ correspondant à une masse donnée.

A mesure que la masse de l'échantillon augmente, la forme du faisceau transmis est définie par la forme de $q(t)$ d'une région de plus en plus petite, autour de l'origine: à cet égard, la technique de la diffusion centrale par des échantillons de masses différentes peut se comparer à l'examen de la matière par un microscope à grossissement variable.

Dans le cas, important dans la pratique, où l'échantillon est formé de deux régions de densité électronique constante, on a mis en évidence les paramètres fondamentaux dont dépend la diffusion centrale: la différence ρ des deux densités électroniques, la 'longueur moyenne' définie par $q(0)$ (43), et la surface spécifique de la région de densité élevée. On peut donc envisager la détermination expérimentale de ces paramètres, dont l'importance pratique (surtout la surface spécifique) est considérable.

La théorie exposée ici peut être étendue à d'autres phénomènes physiques. En particulier, en attribuant dans chaque cas une signification différente aux fonctions $q(t)$ et $\chi(\tau)$ qui décrivent le phénomène élémentaire, on peut employer les résultats formels de ce mémoire pour décrire la 'diffusion optique' des rayons X (par réfraction et réflexion) (Vineyard, 1952), la diffusion centrale d'électrons (Snyder & Scott, 1949), la diffusion centrale de neutrons (Weiss, 1951), la diffusion centrale de la lumière, toujours par des échantillons de grande masse par unité de surface.

La méthode mathématique employée ici est utilisée couramment en statistique, notamment pour résoudre des problèmes du type 'promenade au hasard': von Nardroff (1926), Snyder & Scott (1949), Vineyard (1952), Soulé (communication personnelle) s'en sont servis pour traiter des problèmes de diffusion multiple analogues à celui qui est l'objet de cette communication.

On discutera dans des notes ultérieures l'aspect expérimental de la diffusion centrale des rayons X par des échantillons de grande masse; les résultats théoriques seront alors étayés sur quelques exemples expérimentaux.

APPENDICE

Porod (voir Guinier & Fournet, 1955, p. 15) a montré que la pente à l'origine de la fonction $p(t)$ d'une particule de densité électronique uniforme ρ est:

$$dp/dr|_{r=0} = -\frac{1}{4}S\rho^2. \quad (47)$$

On peut généraliser ce résultat à un milieu dense et hétérogène, formé par des régions de densité électronique uniforme ρ_1 , et des régions de densité ρ_2 , également uniforme. En utilisant la notation employée ci-dessus ($\rho = |\rho_1 - \rho_2|$, V est le volume occupé par la matière la plus dense, S est l'étendue de la surface de séparation entre les deux régions), et en introduisant une fonction $p(r)$ relative à un échantillon fictif formé d'une matière de densité électronique ρ qui occupe les régions de densité élevée, les régions de faible densité étant vides de matière (voir ci-dessus), on a près de l'origine de r (Guinier & Fournet, 1955, p. 15):

$$p(r) = p(0) - \frac{1}{4}S\rho^2r + \dots = V\rho^2 - \frac{1}{4}S\rho^2r + \dots \quad (48)$$

En général $p(r)$ est une fonction monotone décroissante, dont le point anguleux à l'origine est l'accident le plus prononcé. Dans ce cas la forme de $q(t)$ près de l'origine ne dépend que de la pente de $p(r)$

$$q(t) = \frac{1}{V\rho} \int_{-\infty}^{\infty} p\{\sqrt{t^2 + z^2}\} dz. \quad (49)$$

Pour déterminer la forme de $q(t)$ il convient de remplacer $p(r)$ par une fonction continue et monotone, qui tend vers zéro lorsque r tend vers l'infini, dont la valeur et la pente à l'origine sont celles de $p(r)$ (48). On choisit arbitrairement ici:

$$p(r) \sim V \rho^2 \exp(-Sr/4V), \quad (50)$$

$$q(t) \sim 2\rho \int_0^\infty \exp\left\{-\frac{S}{4V} V(t^2+z^2)\right\} dz. \quad (51)$$

En remplaçant: $z/t = \sinh u$ on obtient (Watson, 1952, p. 181):

$$q(t) \sim 2\rho \int_0^\infty t \exp\left(-\frac{St}{4V} \cosh u\right) \cosh u du \\ = 2\rho t K_1\left(\frac{St}{4V}\right). \quad (52)$$

L'approximation (52) est valable seulement près de l'origine: on peut donc développer (52) en série de St/V et retenir seulement le premier terme. On trouve dans Watson (1952, p. 80), l'expression de la série ascendante de $K_1(z)$:

$$K_1(z) = \frac{1}{2} z \lg \frac{1,08\dots}{2} z + \frac{1}{z} + \dots \quad (53)$$

On remplace (53) dans (52), on soustrait $q(0)$, et on a finalement

$$q(t) - q(0) = \frac{1}{4} \frac{\rho S}{V} t^2 \lg\left(\frac{1,08}{8} \frac{tS}{V}\right). \quad (54)$$

La forme de la fonction (54) ne dépend pas du choix (50): on obtient le même résultat en utilisant d'autres fonctions au lieu de (50), pourvu qu'elles respectent les conditions indiquées ci-dessus.

References

- BERTAUT, E. F. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 14.
 DEXTER, L. & BEEMAN, W. W. (1949). *Phys. Rev.* **76**, 1782.
 DRAGSDORF, R. D. (1956). *J. Appl. Phys.* **27**, 620.
 GUINIER, A. & FOURNET, G. (1955). *Small-Angle Scattering of X-rays*. New York: Wiley.
 LAMBERT, M. & GUINIER, A. (1956). *J. Phys. Radium*, **17**, 420.
 LUZZATI, V. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 136.
 NARDROFF, R. VON (1949). *Phys. Rev.* **28**, 240.
 SNEDDON, I. N. (1951). *Fourier Transforms*. New York: McGraw Hill.
 SNYDER, H. S. & SCOTT, W. T. (1949). *Phys. Rev.* **76**, 220.
 VINEYARD, G. H. (1952). *Phys. Rev.* **85**, 633.
 WATSON, G. N. (1952). *Theory of Bessel Functions*, 2^e éd. Cambridge: University Press.
 WEISS, R. J. (1951). *Phys. Rev.* **83**, 379.

Acta Cryst. (1957). **10**, 648

The Structure of a New Series of MBe_{12} Compounds

BY F. W. VON BATCHELDER AND R. F. RAEUCHLE*

U.S. Naval Research Laboratory, Washington 25, D.C., U.S.A.

(Received 23 April 1957)

The crystal structures of VBe_{12} , $NbBe_{12}$, $TaBe_{12}$, $CrBe_{12}$, WBe_{12} , $MnBe_{12}$, $FeBe_{12}$ and $CoBe_{12}$ have been determined from single-crystal data. The crystals are isostructural and the space group is $I_4/mmm-D_{4h}^7$, with two molecules per unit cell. The dimensions and calculated densities of the tetragonal unit cells are given.

Introduction

Structure investigations of intermetallic compounds of the type MX_{12} and MX_{13} have usually been quite involved. The $TiBe_{12}$ (Raeuchle & Rundle, 1952) structure, which is not as yet fully established, and the solution of the $MoBe_{12}$ structure (Raeuchle & von Batchelder, 1955) interested us in the MBe_{12} -type compounds in the same and neighboring groups of the periodic table as molybdenum.

The crystal structure of $MoBe_{12}$ is isomorphous with that of $ThMn_{12}$ (Florio, Rundle & Snow, 1952); $CrBe_{12}$, VBe_{12} and $NbBe_{12}$ have been reported by

Kripiakevich & Glodyshevskii (1955) also to be iso-morphous with $ThMn_{12}$. The work of the latter investigation on these three MBe_{12} compounds was done with powders, while our present findings are based on the examination of single crystals.

Experimental

All the compounds were obtained by melting metal-beryllium mixtures of approximately 1:15 atomic ratio in a tungsten arc, water-cooled copper-hearth furnace, in a controlled helium atmosphere. Each charge was melted several times to ensure a homogeneous melt. In the vanadium and chromium melts, the melting points of the intermetallic compounds

* Present address: Olin-Mathieson Chemical Corporation, New Haven, Connecticut, U.S.A.