Acta Cryst. (1958). **11**, 843

Détermination du Rayon de Giration et du Volume d'une Particule par la Diffusion des Rayons X aux petits Angles, lorsque le Faisceau incident est infiniment haut et étroit

PAR V. LUZZATI

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

(*Reçu le* 29 *mai* 1958)

The radius of gyration and the volume of a particle may be obtained by a simple calculation from the observation of X-ray small angle scattering using a long and narrow slit. Four geometrical parameters, functions of the shape and size of the particle, can be determined by this method.

Considérons un ensemble de particules identiques, distribuées sans corrélation de position et d'orientation, de sorte que l'intensité du rayonnement X qu'elles diffusent soit proportionnelle à l'intensité diffusée par une particule isolée.

Il a été établi par Guinier (voir Guinier & Fournet, 1955, page 24) que l'intensité $i(s)$ (Note) a la forme, près de l'origine:

$$i(s) = i(0)\left[1-\frac{4\pi^2}{3}R_0^2s^2+\ldots\right] = i(0)\exp\left[-\frac{4\pi^2}{3}R_0^2s^2\right]+\ldots. \quad (1)$$

R_0 est le rayon de giration de la particule.

En outre Porod a montré (voir Guinier & Fournet, 1955, pages 16–18) que si la densité électronique est constante à l'intérieur de la particule, $i(0)$ est proportionnel au volume V de la particule:

$$i(0)/4\pi\int_0^\infty s^2 i(s)ds = V\,. \quad (2)$$

On peut déterminer R_0 et V par des expériences de diffusion des rayons X aux petits angles, dans la mesure toutefois où les dimensions du faisceau incident sont négligeables: or cette condition est très rarement respectée.

Au contraire on utilise souvent, dans la pratique, un système de collimation linéaire qui définit un faisceau incident très haut et très étroit (dit système à fentes infinies). Nous avons montré (Luzzati, 1957) que le développement limité de l'intensité $j(\sigma)$ diffusée dans ces conditions a la forme:

$$j(\sigma) = j(0)\left[1-2\pi^2\frac{\langle\int m_2(z)m_0(z)dz\rangle}{\langle\int m_0^2(z)dz\rangle}\sigma^2+\ldots\right] = j(0)\exp\left[-\frac{4\pi^2}{3}R_a^2\sigma^2\right]+\ldots. \quad (3)$$

Note: Nous utilisons dans ce mémoire la notation employée dans une note précédente (Luzzati, 1957): nous remplaçons toutefois s' par σ.

$m_0(z)dz$ et $m_2(z)dz$ représentent respectivement la masse et le moment d'inertie (par rapport à son centre de gravité) d'une tranche de la particule comprise entre les plans z et $z+dz$, perpendiculaires à un axe $0z$; le signe $\langle\,\rangle$ indique la valeur moyenne pour toutes les orientations de l'axe $0z$.

R_a représente, dans (3), un 'rayon de giration apparent' qui a comme expression:

$$R_a = \left[\frac{3}{2}\frac{\langle\int m_2(z)m_0(z)dz\rangle}{\langle\int m_0^2(z)dz\rangle}\right]^{\frac{1}{2}}. \quad (4)$$

Par analogie avec (2) on peut également définir un 'volume apparent' V_a, proportionnel à $j(0)$:

$$V_a = \frac{j(0)}{2\pi\int_0^\infty \sigma j(\sigma)d\sigma} = \frac{\langle\int m_0^2(z)dz\rangle}{V\varrho^2}\,. \quad (5)$$

On tient compte, dans (5), de la relation (voir Guinier & Fournet, 1955, pages 116 et 18):

$$4\pi\int_0^\infty s^2 i(s)ds = 2\pi\int_0^\infty \sigma j(\sigma)d\sigma = V\varrho^2 \quad (6)$$

où ϱ est la densité électronique de la particule.

Ces deux paramètres R_a et V_a ne dépendent que de la forme et des dimensions de la particule, et peuvent donc servir à la caractériser, tout comme R_0 et V. Toutefois il peut être préférable, dans certains cas, de déterminer les valeurs de R_0 et de V, même si l'on utilise un montage expérimental à 'fentes infinies'.

En principe on pourrait déterminer V et R_0 en calculant $i(0)$ et $i''(0)$ au moyen de l'équation (Guinier & Fournet, 1955, page 116):

$$i(s) = -\frac{1}{\pi}\int_0^\infty \frac{dj(\sqrt{(s^2+t^2)})}{d(\sqrt{(s^2+t^2)})}\frac{dt}{\sqrt{(s^2+t^2)}} \quad (7)$$

et en portant ces valeurs dans le développement limité de $i(s)$ (voir 1).

En fait, pour éviter les anomalies de l'intégrale (7) au point $s = 0$ il convient d'utiliser l'artifice suivant.

Comme le proposent Guinier & Fournet (1955, page 117), on décompose la fonction $j(\sigma)$ en deux parties:

$$j(\sigma) = j(0) \exp\left[-\tfrac{4}{3}\pi^2 R_a^2 \sigma^2\right] + \varphi(\sigma) = j_1(\sigma) + j_2(\sigma)\,. \quad (8)$$

On calcule sans difficultés la partie de $i(s)$ correspondant à $j_1(\sigma)$ (voir 7):

$$i_1(s) = 2\sqrt{\left(\frac{\pi}{3}\right)}\, j(0) R_a \exp\left[-\tfrac{4}{3}\pi^2 R_a^2 s^2\right]. \quad (9)$$

On calcule ensuite les deux premiers termes du développement en série de $i_2(s)$:

$$i_2(s) = i_2(0) + \tfrac{1}{2} i_2''(0) s^2 + \ldots\,. \quad (10)$$

$$i_2(0) = -\frac{1}{\pi}\int_0^\infty \sigma^{-2}\varphi'(\sigma)\,d\sigma\,. \quad (11)$$

$$i_2''(0) = -\frac{1}{\pi}\int_0^\infty \left[\sigma^{-2}\varphi''(\sigma) - \sigma^{-3}\varphi'(\sigma)\right] d\sigma\,. \quad (12)$$

On intègre par parties, une seule fois (11) et le deuxième terme de (12), et deux fois le premier terme de (12), et, en tenant compte de la forme du développement en série de $\varphi(\sigma)[\varphi(\sigma) = a\sigma^4 + \ldots]$, on obtient:

$$i_2(0) = -\frac{1}{\pi}\int_0^\infty \sigma^{-2}\varphi(\sigma)\,d\sigma\,. \quad (13)$$

$$i_2''(0) = -\frac{3}{\pi}\int_0^\infty \sigma^{-4}\varphi(\sigma)\,d\sigma\,. \quad (14)$$

Les deux premiers termes du développement en série de $i(s)$ ont donc la forme:

$$\begin{aligned} i(s) &= i_1(s) + i_2(s) \\ &= 2\sqrt{\left(\frac{\pi}{3}\right)}\, j(0) R_a - \frac{1}{\pi}\int_0^\infty \sigma^{-2}\varphi(\sigma)\,d\sigma + \\ &\quad - \left[\frac{8}{3}\pi^2\sqrt{\left(\frac{\pi}{3}\right)}\, j(0) R_a^3 + \frac{3}{2\pi}\int_0^\infty \sigma^{-4}\varphi(\sigma)\,d\sigma\right] s^2 + \ldots\,. \end{aligned} \quad (15)$$

On déduit de (15) l'expression du rayon de giration et du volume vrai de la particule (voir 1, 2 et 5):

$$R_0 = \left[\frac{R_a^2 + \left[\dfrac{9\sqrt{(3\pi)}}{16\pi^4}\displaystyle\int_0^\infty \sigma^{-4}\varphi(\sigma)\,d\sigma\right][j(0)R_a]^{-1}}{1 - \left[\dfrac{\sqrt{(3\pi)}}{2\pi^2}\displaystyle\int_0^\infty \sigma^{-2}\varphi(\sigma)\,d\sigma\right][j(0)R_a]^{-1}}\right]^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

$$V = \frac{2\sqrt{\left(\dfrac{\pi}{3}\right)}\, j(0) R_a - \dfrac{1}{\pi}\displaystyle\int_0^\infty \sigma^{-2}\varphi(\sigma)\,d\sigma}{2\pi\displaystyle\int_0^\infty \sigma j(\sigma)\,d\sigma\,.} \quad (17)$$

Du point de vue pratique les calculs ne présentent pas de difficultés. En partant de la courbe expérimentale $j(\sigma)$, connue à une échelle relative, on détermine $j(0)$ et R_a par l'extrapolation logarithmique habituelle (voir Guinier & Fournet, 1955, page 126). On trace ensuite les courbes $j_1(\sigma)$ et $\varphi(\sigma)$ (8), et on calcule les intégrales (5), (13) et (14). On peut alors calculer les valeurs de R_0 (16) et V (17). Les quatre paramètres indépendants V_a, V, R_a et R_0 peuvent servir pour déterminer la forme et les dimensions de la particule.

Il y a lieu de remarquer que, bien que le calcul de V_a et de V n'ait de sens que lorsque la densité électronique de la particule est constante, la détermination de R_a et R_0 est toujours valable, quelle que soit la structure de la particule.

Références

GUINIER, A. & FOURNET, G. (1955). *Small angle scattering of X-rays*. New York: Wiley.

LUZZATI, V. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 136.