

Diffusion Centrale Multiple des Rayons X par la Matière Heterogene. II. Quelques Verifications Experimentales

PAR R. BARO ET V. LUZZATI

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

(Reçu le 29 mai 1958)

By an analysis of the multiple small angle diffusion of X-rays on various samples of carbon black and graphite it has been found that the theoretical treatment of diffusion given in a previous paper (1957) is in excellent agreement with experiment.

Introduction

L'un de nous (Luzzati, 1957*b*) a exposé, dans la première partie de ce travail, la théorie de la diffusion centrale multiple des rayons X. Ce traitement théorique suggère les vérifications expérimentales suivantes*.

Rapport des énergies

Le rapport entre l'énergie diffusée dans la région centrale et l'énergie contenue dans le résidu de faisceau incident, pour des échantillons de même nature, et de masse η variable, doit dépendre de η selon la loi théorique (35).

Distribution de l'intensité du faisceau transmis

La distribution de l'intensité transmise, en fonction de l'angle de diffusion, ne doit dépendre que du produit de la fonction $[q(t) - q(0)]$, caractéristique de la structure de l'échantillon, et de la masse η , et ceci pour toute valeur de η (voir (31)).

Détermination des surfaces spécifiques

Si l'échantillon est formé de grains d'une matière de densité électronique uniforme immergés dans un milieu de densité électronique également uniforme (ce qui est vraisemblablement le cas dans les exemples choisis), la forme de la fonction $[q(t) - q(0)]$ près de l'origine doit suivre la loi (44), et la distribution de l'intensité du faisceau diffusé doit devenir une fonction des seuls paramètres η et $\rho S/V$ (voir (46)), lorsque la masse η est suffisamment grande.

Dans ce mémoire nous décrivons certaines vérifications expérimentales de ces trois aspects des lois théoriques, effectuées avec des échantillons de noirs de carbone et de graphites.

* Nous adoptons ici la notation et la numération des équations employées dans la première partie (Luzzati, 1957). Les équations nouvelles seront numérotées à la suite de celles de la première partie. La masse η qui est exprimée en électrons par cm^3 dans les formules mathématiques, est mesurée en g.cm.^{-3} dans les figures.

Dispositif experimental

Nous nous sommes servis d'un diffractomètre Philips à compteur de Geiger. Entre le tube et le goniomètre nous avons intercalé un monochromateur à lame de quartz courbée, et dissymétrique; les distances de la source au monochromateur, et du monochromateur au point de focalisation étaient respectivement 9 cm. et 31 cm. Les échantillons étaient examinés par transmission.

Dans toutes les expériences nous avons utilisé seulement la raie $K\alpha_1$ du cuivre, en éliminant la raie $K\alpha_2$ par les réglages du monochromateur; ceci permet d'éviter les perturbations géométriques dues au doublement du faisceau direct. Nous avons éliminé en outre les harmoniques de la raie $K\alpha_1$, qui sont transmises par le monochromateur, en alimentant le tube à rayons X à une tension inférieure au seuil d'excitation du rayonnement de longueur d'onde $\frac{1}{2}\lambda_{K\alpha_1}$. Cette dernière précaution est nécessaire puisqu'on examine des échantillons très absorbants: dans ce cas, si la composition spectrale du faisceau incident n'était pas parfaitement pure, le faisceau transmis s'enrichirait en composantes pénétrantes*, ce qui perturberait les expériences de diffusion multiple. En effet, nous avons constaté que toutes les expériences effectuées en négligeant cette précaution mènent à des résultats aberrants.

Dans nos conditions expérimentales l'intensité diffusée est suffisamment élevée pour que les radiations parasites dues aux défauts de collimation (ouverture des fentes, etc.) soient négligeables. La diffusion par l'air est également négligeable dans la région centrale, et devient gênante seulement loin du faisceau incident où l'intensité diffusée est très faible.

Les courbes de diffusion ont été relevées au moyen du dispositif intégrateur, par enregistrement continu: nous avons augmenté la précision en ralentissant la vitesse de déroulement du goniomètre (jusqu'à $1^\circ/\text{hr.}$).

* L'exemple suivant montre l'importance de cet effet: si seulement 10^{-3} de l'énergie du faisceau incident correspondait à $\frac{1}{2}\lambda_{K\alpha_1}$ (et le reste à $\lambda_{K\alpha_1}$), cette proportion deviendrait 10^{-1} dans le faisceau transmis par un échantillon de noir de carbone de masse $1,2 \text{ g.cm.}^{-3}$.

Les échantillons de noir de carbone étaient versés et tassés légèrement dans des cuves métalliques, fermées par du ruban adhésif (Scotch Tape). Les échantillons de graphite étaient taillés dans des blocs homogènes. Nous n'avons pas dépassé l'épaisseur de 20 mm., qui est encore petite en comparaison de la distance du centre de l'échantillon au compteur (170 mm.).

Conditions de collimation

Le faisceau de rayons X issu du monochromateur est focalisé sur un segment de droite, contenu dans le plan du récepteur: la longueur de ce segment dépasse toujours la largeur de la région centrale où l'intensité diffusée est mesurable, dans les expériences décrites ici. Dans ces conditions on peut admettre que le système de collimation est de hauteur infinie (Luzzati, 1957a), et on peut décrire la distribution de l'énergie du faisceau incident par une fonction:

$$J_0(\tau) = J_0(h) \quad (21)$$

indépendante de k : la direction d'allongement du faisceau incident qui est ici choisie parallèle à Oy .

Nous admettons dans la suite que l'échantillon est isotrope: $q(t)$ et $J(\tau)$ sont alors des fonctions des modules des vecteurs \mathbf{t} et τ . Nous négligeons en outre l'absorption massique. Dans ces conditions de collimation, l'équation (31) devient:

$$\begin{aligned} J(\tau) &= J(h, k) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} j(x, y) \\ &\quad \times \exp \{ \eta \nu [q(\sqrt{x^2+y^2}) - q(0)] \} \\ &\quad \times \exp [-2\pi i (hx + ky)] dx dy, \end{aligned} \quad (55)$$

$$\begin{aligned} j(x, y) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} J_0(h, k) \exp [2\pi i (hx + ky)] dh dk \\ &= \left[\int_{-\infty}^{\infty} J_0(h) \exp (2\pi i hx) dh \right] \\ &\quad \times \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \exp (2\pi i ky) dk \right] = j(x) \delta(y). \end{aligned} \quad (56)$$

$\delta(y)$ est la fonction delta.

En portant (56) dans (55) on obtient:

$$\begin{aligned} J(h, k) &= \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \delta(y) \exp \{ \eta \nu [q(\sqrt{x^2+y^2}) - q(0)] \} \right. \\ &\quad \times \exp (-2\pi i ky) dk \left. \right] j(x) \exp (-2\pi i hx) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} j(x) \exp \{ \eta \nu [q(x) - q(0)] \} \exp (-2\pi i hx) dx \\ &= J(h). \end{aligned} \quad (57)$$

Puisque x et h mesurent dans (57) des distances à l'origine, on peut les remplacer par r et s . Par ailleurs, dans notre dispositif expérimental, le faisceau incident est symétrique ($J_0(s) = J_0(-s)$); en outre, la

fonction $\exp \{ \eta \nu [q(r) - q(0)] \}$ est paire. Dans ces conditions (57) devient:

$$J(s) = \int_{-\infty}^{\infty} j(r) \exp \{ \eta \nu [q(r) - q(0)] \} \cos 2\pi rs dr \quad (58)$$

$$\text{où} \quad j(r) = \int_{-\infty}^{\infty} J_0(s) \cos 2\pi rs ds. \quad (59)$$

$J(s)$ (58) représente le faisceau transmis par l'échantillon. Il convient de le décomposer en deux termes, qui représentent respectivement le résidu de faisceau incident $J'_0(s)$ et le faisceau diffusé $J_a(s)$.

$$\begin{aligned} J'_0(s) &= \int_{-\infty}^{\infty} j(r) \exp [-\eta \nu q(0)] \cos 2\pi rs dr \\ &= J_0(s) \exp [-\eta \nu q(0)], \end{aligned} \quad (60)$$

$$\begin{aligned} J_a(s) &= \int_{-\infty}^{\infty} j(r) \langle \exp \{ \eta \nu [q(r) - q(0)] \} - \exp [-\eta \nu q(0)] \rangle \\ &\quad \times \cos 2\pi rs dr, \end{aligned} \quad (61)$$

$$J(s) = J'_0(s) + J_a(s). \quad (62)$$

Resultats experimentaux

Nous avons effectué des expériences de diffusion multiple avec plusieurs dizaines de types de noirs de carbone et de graphites. Il n'y a pas lieu de rapporter ici tous ces résultats expérimentaux; nous décrivons quelques exemples choisis parmi les cas les plus représentatifs, et nous dégagerons certaines conclusions générales, justifiées par l'ensemble des expériences.

Les vérifications expérimentales sont basées sur l'examen de la distribution de l'intensité transmise par des ensembles d'échantillons de même nature, et de masse η différente.

En fait, pour chaque type d'échantillon le choix de la masse η est assez restreint, à cause de certaines limitations expérimentales. En effet si η est trop petit, et l'échantillon peu diffusant (c'est-à-dire $q(0)$ est petit), l'énergie du faisceau diffusé est négligeable en comparaison de celle du résidu du faisceau direct: on se trouve alors dans le cas de la diffusion simple (voir (36)). Si $q(0)$ est très grand (échantillon très diffusant), on se trouve dans les conditions de la diffusion multiple, même si η est petit; mais alors la largeur du faisceau diffusé risque d'être négligeable en comparaison de la largeur du faisceau incident. Par ailleurs la limite supérieure de la masse η est imposée par l'absorption massique; au delà d'une valeur η l'intensité du faisceau transmis tombe au dessous du seuil de sensibilité du récepteur.

La distribution de l'intensité du faisceau diffusé peut varier beaucoup selon la nature et la masse η de l'échantillon. On peut comparer, par exemple, les courbes relatives à deux types de noirs de carbone et à un échantillon de graphite. Le Vulcan C (Fig. 1) est relativement peu diffusant; le résidu de faisceau in-

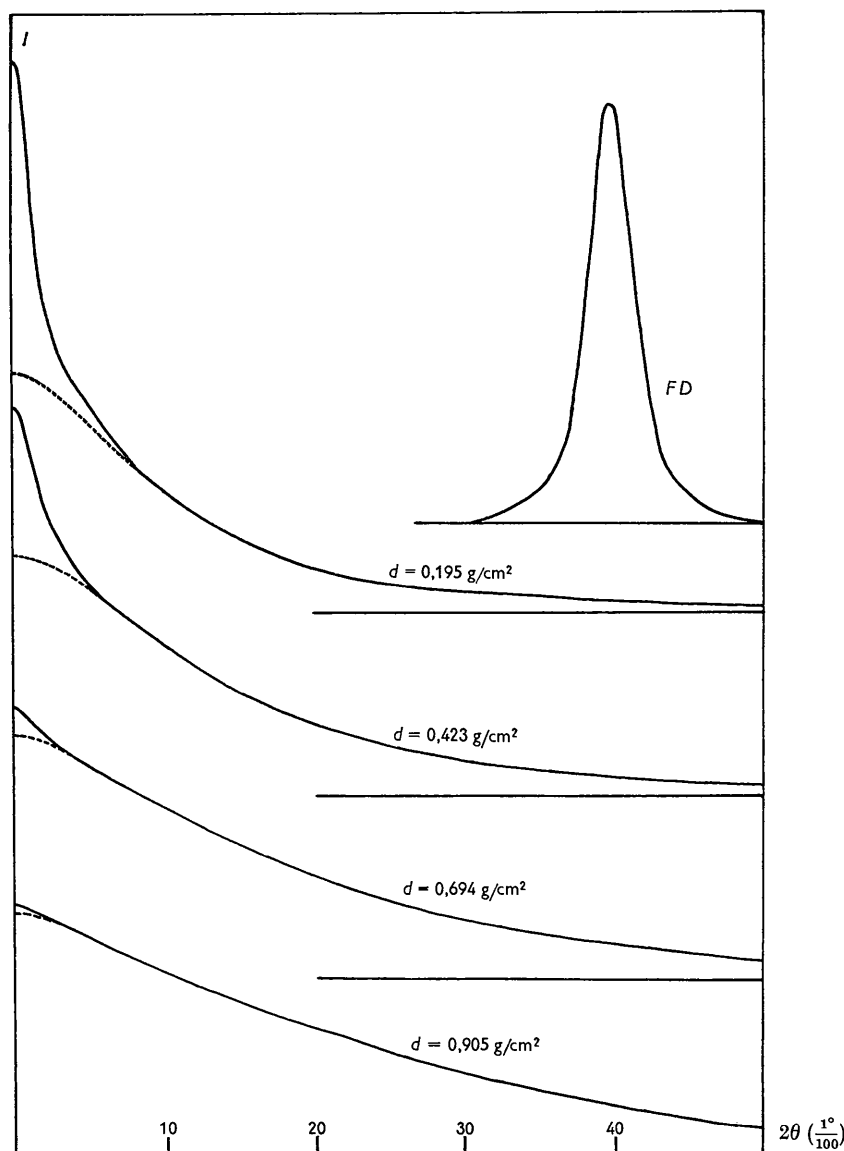


Fig. 1. Distribution de l'intensité transmise par des échantillons de Vulcan C de masses η différentes. La courbe en trait hachuré sépare le faisceau direct du faisceau diffusé. Les courbes sont décalées verticalement et normées à $I_d(0) = 1$.

cident, qui est important lorsque η est petit, diminue et devient négligeable pour η croissant. Le Sterling *FT* (Fig. 2) est bien plus diffusant: même pour des masses η petites le résidu de faisceau incident est négligeable. Par ailleurs dans les deux cas le faisceau diffusé s'élargit à mesure que η augmente. Le graphite (Fig. 3) est un cas typique d'échantillon très diffusant: même pour les masses η les plus grandes, compatibles avec la sensibilité du récepteur, l'élargissement du faisceau incident est à peine perceptible. Ces considérations qualitatives sont en bon accord avec les prévisions de la théorie; on peut les confirmer par quelques vérifications quantitatives.

Rapport des énergies

Lorsque la forme du faisceau diffusé est nettement différente de celle du résidu de faisceau incident, on peut séparer graphiquement les deux faisceaux, et mesurer leurs énergies: c'est le cas, par exemple, du Vulcan C (Fig. 1). On peut alors mesurer le rapport des énergies

$$\gamma_{\text{exp.}} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} J'_0(s) ds}{\int_{-\infty}^{\infty} J(s) ds} \quad (63)$$

La valeur théorique de γ est (voir (35)):

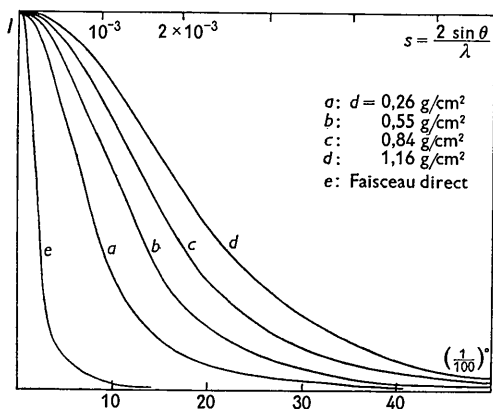


Fig. 2. Distribution de l'intensité transmise par des échantillons de Sterling FT.

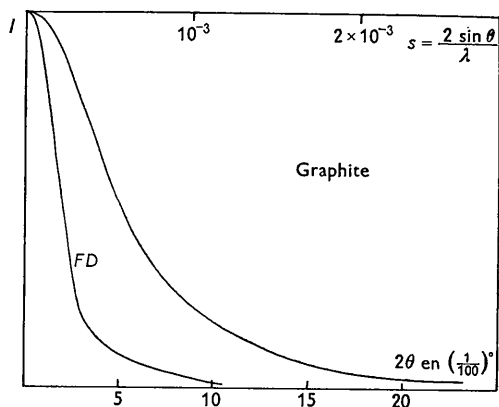


Fig. 3. Distribution de l'intensité transmise par un échantillon de graphite.

$$\gamma = \exp [-\eta\nu q(0)]. \quad (64)$$

Donc si on porte le logarithme des valeurs expérimentales (63) en fonction de la masse η , les points doivent s'aligner sur une droite, qui passe par l'origine. Nous avons porté dans cette représentation (Fig. 4) les points expérimentaux relatifs à deux types de noirs de carbone: Vulcan C et Carbolac 1. On constate que l'accord avec la théorie est excellent, dans la limite de l'erreur expérimentale. La pente de la droite fournit la valeur du paramètre $q(0)$.

Distribution de l'intensité du faisceau transmis

Il s'agit de vérifier si la distribution de l'intensité transmise est en accord avec la loi théorique (58). Pour cela on peut calculer la fonction $[q(r) - q(0)]$ en utilisant les courbes expérimentales $J(s)$ relatives à plusieurs échantillons de même nature, et masses η différentes: ces calculs doivent tous aboutir au même résultat. Nous avons procédé de la manière suivante.

Dans le cas général, où le résidu de faisceau incident est mesurable, on le soustrait du faisceau transmis, et on obtient le faisceau diffusé $J_d(s)$ (61). Par trans-

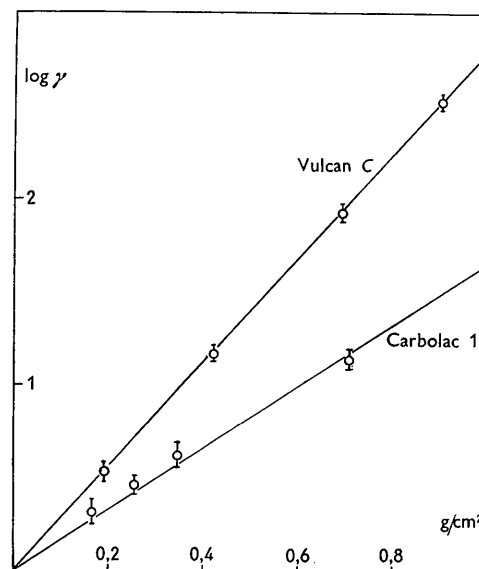


Fig. 4. Valeurs expérimentales de $\log \gamma$ relatives à deux types de Noir de carbone. Le trait vertical représente le domaine d'incertitude dû à l'erreur expérimentale.

formation de Fourier on calcule ensuite (voir (59)):

$$\begin{aligned} j(r) (\exp \{\eta\nu[q(r) - q(0)]\} - \exp [-\eta\nu q(0)]) \\ = \int_{-\infty}^{\infty} J_d(s) \cos 2\pi r s ds. \end{aligned} \quad (65)$$

$J_0(s)$ et $J(s)$ sont normés:

$$\int_{-\infty}^{\infty} J_0(s) ds = 1, \quad (66)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} J(s) ds = \int_{-\infty}^{\infty} [J_d(s) + J'_0(s)] ds = 1. \quad (67)$$

On élimine l'effet de la forme du faisceau incident en divisant (65) par (59). On obtient:

$$\exp \{\eta\nu[q(r) - q(0)]\} - \exp [-\eta\nu q(0)]. \quad (68)$$

Puisque le terme $\exp [-\eta\nu q(0)]$ est connu, on peut l'éliminer de (68). On a ainsi:

$$\exp \{\eta\nu[q(r) - q(0)]\} \quad (69)$$

et, par un calcul simple, on obtient finalement la fonction $q(r)$.

Lorsque le résidu de faisceau incident est négligeable, le terme $\exp [-\eta\nu q(0)]$ est nul; dans ce cas le calcul est plus simple, et aboutit à la fonction $[q(r) - q(0)]$, car la constante $q(0)$ demeure inconnue.

Nous avons porté les valeurs ainsi calculées dans les Figs. 5 et 6. On constate que pour chaque type de noir de carbone les points relatifs à tous les échantillons, peu importe leur masse η , s'alignent sur une courbe continue, qui représente la fonction $q(r) - q(0)$, caractéristique de la structure de l'échantillon.

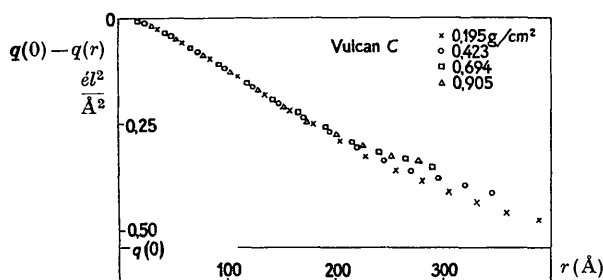


Fig. 5. Valeurs expérimentales de la fonction $[q(r) - q(0)]$ obtenues avec quatre échantillons de Vulcan C.

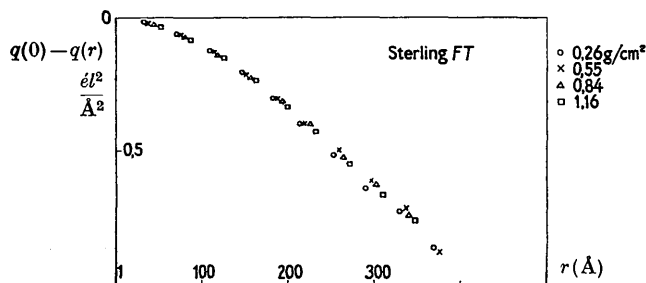


Fig. 6. Valeurs expérimentales de la fonction $[q(r) - q(0)]$ obtenues avec quatre échantillons de Sterling FT.

Détermination des surfaces spécifiques

Pour expliquer certaines propriétés physiques des noirs de carbone et des graphites, et en particulier l'intense diffusion des rayons X aux petits angles, il semble raisonnable d'admettre que ces substances aient une structure hétérogène, formée de grains discrets de matière de densité électronique uniforme. Dans ce cas la fonction $[q(r) - q(0)]$ doit suivre, près de l'origine, la loi théorique:

$$q(r) - q(0) = \frac{1}{4} \frac{\rho S}{V} r^2 \log \left(r \frac{\rho S}{5V} \right). \quad (45)$$

La formule (45) représente une famille de courbes

$[q(r) - q(0)]$, chaque courbe correspondant à une valeur du paramètre $\rho S/V = k$.

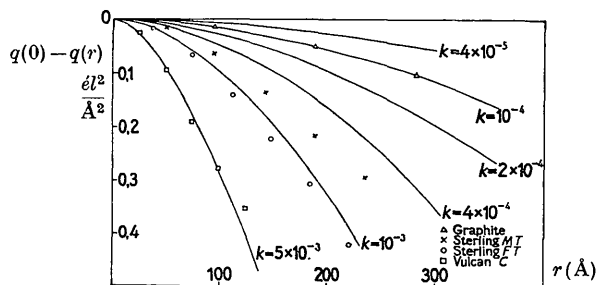


Fig. 7. Familles de fonctions (45) correspondant à différentes valeurs du paramètre $k = \rho S/V$ et valeurs expérimentales de la fonction $[q(r) - q(0)]$.

Nous avons porté dans la Fig. 7 les valeurs expérimentales des fonctions $[q(r) - q(0)]$ et quelques courbes de la famille (45): on remarque que les points expérimentaux s'alignent, près de l'origine, sur une des courbes théoriques. On peut ainsi déterminer la valeur du paramètre $\rho S/V$ relative à chaque type d'échantillon, et, en connaissant la densité électronique ρ , on peut calculer l'étendue de la surface spécifique, définie habituellement par le rapport surface/unité de masse.

La détermination de la surface par des expériences de diffusion multiple peut présenter un intérêt pratique. Nous nous sommes occupés de ce problème: nous nous proposons de le discuter dans une note ultérieure.

Tous les noirs de carbone mentionnés dans ce mémoire nous ont été fournis à titre gracieux par les Etablissements Godfrey L. Cabot, Inc. que nous tenons à remercier ici.

References

- LUZZATI, V. (1957a). *Acta Cryst.* **10**, 136.
LUZZATI, V. (1957b). *Acta Cryst.* **10**, 643.