

Interpretation des Mesures Absolues de Diffusion Centrale des Rayons X en Collimation Ponctuelle ou Lineaire: Solutions de Particules Globulaires et de Bâtonnets

By V. LUZZATI

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

(Reçu le 10 juillet 1959, sera le 13 janvier 1960)

An experimental device is described for recording X-ray small-angle scattering on an absolute scale. Theoretical calculations are developed which permit the determination of several structural parameters for the cases when the sample is a solution of (i) globular and (ii) rod-like particles. Both point and line collimations are considered.

Introduction

Les difficultés auxquelles se heurte, bien souvent, l'interprétation de la diffusion centrale des rayons X, proviennent généralement des conditions de collimation; en effet, si en principe, et même dans le cas général, la correction des aberrations dues à la collimation ne présente pas de difficultés (Kranjc, 1954), en fait, si on n'opère pas dans des conditions expérimentales judicieusement choisies, les complications expérimentales et de calcul sont importantes. Ces considérations nous ont induit à nous servir d'un système de collimation à fentes très hautes et très étroites, pour lequel nous avons mis au point une technique d'interprétation des données expérimentales (Luzzati, 1957, 1958).

Ayant adopté ce type de collimation, nous nous sommes proposé de parfaire la technique en mesurant les intensités à l'échelle absolue, c'est-à-dire en comparant l'intensité des faisceaux incident et diffusé. Ce genre de mesures n'a été effectué que rarement dans le passé car elles présentent le problème assez délicat de comparer des intensités très différentes, dont le rapport peut atteindre 10^5 (Guinier & Fournet, 1955, p. 121): récemment Kratky et ses collaborateurs se sont occupés de ce problème (Kratky, 1956, 1959).

L'objet de cette note est de décrire brièvement le dispositif expérimental que nous avons mis au point et d'exposer le procédé d'interprétation des données, en mettant en évidence les différents paramètres qu'il est possible de déterminer. Nous nous occupons plus spécialement ici des solutions de particules globulaires et de bâtonnets.

Les résultats obtenus avec cette technique seront exposés ultérieurement.

Partie expérimentale

Pour les mesures de diffusion centrale à une échelle relative, nous avons dessiné et construit au laboratoire une chambre à enregistrement photographique. Il s'agit d'une chambre à focalisation du type Guinier,

avec monochromateur à lame de quartz courbée, opérant sous vide, munie d'un jeu de fentes symétriques réglables. En modifiant le canon électronique d'un tube démontable Beaudoin, nous avons pu obtenir un foyer stable et suffisamment fin pour permettre l'isolement de la raie $K\alpha_1$ du cuivre par les réglages mécaniques du monochromateur. La distance du monochromateur au film est de 50 cm. La cuve porte-échantillon est formée de deux feuilles de mica, appliquées contre une rondelle en métal ou en matière plastique: l'étanchéité est assurée par un jeu de joints et par un serrage mécanique.

Pour effectuer les mesures absolues nous avons adapté et modifié un goniomètre Philips, à compteur de Geiger, monté sur un générateur de rayons X stabilisé muni d'un tube à foyer fin ($0,4 \times 4$ mm.²), à anticathode de cuivre. La modification la plus importante a été d'intercaler sur le trajet du faisceau incident, un monochromateur à lame de quartz courbée, dont le rôle est d'isoler la raie $K\alpha_1$, et de la focaliser sur la fente d'entrée du compteur de Geiger; les distances du foyer du tube au monochromateur et du monochromateur au point de focalisation sont respectivement 11 et 40 cm. Nous avons simplifié et amélioré les conditions de collimation en supprimant les fentes de Soller et en définissant l'ouverture du faisceau incident par un jeu de fentes linéaires à ouverture réglable. Nous avons contrôlé la distribution de l'intensité du faisceau incident sur la droite de focalisation, pour nous placer dans des conditions qui justifient le traitement mathématique par le cas limite de la 'fente infinie' (voir ci-dessous).

En outre, dans tous le cas, la largeur de la trace du faisceau incident, et de la fente d'entrée du compteur de Geiger sont négligeables en comparaison de l'étalement du faisceau diffusé. L'échantillon, examiné par transmission, est contenu dans une cuve à parois de mica parallèles, centrée sur l'axe de rotation du goniomètre; l'épaisseur de la cuve est mesurée avec précision à chaque expérience.

Pour mesurer l'intensité du faisceau incident nous

l'atténuons par des filtres. Pour cela nous avons monté à l'entrée du compteur, derrière les fentes réceptrices, un dispositif à glissières, pouvant recevoir jusqu'à trois tirettes porte-filtre. Les filtres sont formés de paquets de feuilles de nickel; chaque filtre est soigneusement étalonné (précision meilleure que 1%) en rayonnement monochromatique.

Les faisceaux incident et diffusé sont enregistrés sur papier, en déroulement continu, le goniomètre tournant à une faible vitesse angulaire (jusqu'à $0,20^\circ \cdot 2\theta \cdot l'$ heure). L'absorption par l'échantillon et la cuve atténuée dans les mêmes proportions les faisceaux incident et diffusé: on peut donc la négliger. Dans chaque expérience on soustrait de l'intensité diffusée par la solution, l'intensité que diffuse le solvant dans les mêmes conditions, après normation par rapport à l'énergie du faisceau incident: de cette manière on élimine la diffusion parasite due au solvant, aux parois de la cuve et à l'air.

Traitement general

Nous nous plaçons ici dans des conditions idéales voisines de celles de nos expériences. L'échantillon, homogène et isotrope, est limité par deux faces planes et parallèles, perpendiculaires à la direction de propagation du faisceau incident; l'épaisseur de l'échantillon est négligeable en comparaison de la distance au récepteur. Nous admettons que toute l'énergie diffusée est concentrée dans la région centrale (c'est-à-dire dans la région où les approximations $\sin 2\theta = 2\theta$, $\cos 2\theta = 1$ sont suffisantes), et que le faisceau incident est strictement monochromatique: nous négligeons l'absorption (voir ci-dessus), la diffusion multiple (Luzzati, 1957b), et la diffusion incohérente. Nous considérons l'échantillon comme formé d'un ensemble de particules dispersées dans un solvant.

Nous utilisons la notation suivante:

\mathbf{r} est le vecteur qui définit la position d'un point de l'échantillon par rapport à l'origine: ses composantes sont x, y, z , son unité est 1 \AA .

Oz est la direction de propagation du faisceau incident.

\mathbf{s} est le vecteur qui définit la position d'un point de l'espace réciproque: ses composantes sont $h, k, l, 0l$ coïncide avec l'axe Oz . Son module est $2 \sin \theta / \lambda$ son unité est 1 \AA^{-1} .

τ est la composante (vectorielle) de \mathbf{s} contenue dans le plan perpendiculaire à Oz .

$\nu d\sigma_\tau = \lambda^2 \times 7,9 \times 10^{-26} d\sigma_\tau$ 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 le nombre d'électrons contenus dans une tranche cylindrique de l'échantillon, perpendiculaire aux faces, dont la surface est de un cm^2 : son unité est él.cm^{-2} .

$\langle A(\mathbf{r}) \rangle$ est la valeur moyenne de la fonction $A(\mathbf{r})$ à la surface d'une sphère de rayon r .

$\rho(\mathbf{r})$ est la distribution de la densité électronique dans l'échantillon (soluté et solvant) ($\text{él.}\text{\AA}^{-3}$).

$\bar{\rho}$ est la valeur moyenne de $\rho(\mathbf{r})$, dans tout l'échantillon.

$\rho_1(\mathbf{r})$ est la distribution de la densité électronique à l'intérieur des particules de soluté.

ρ_0 est la densité électronique du solvant, qu'on admet constante.

V est le volume total de l'échantillon (\AA^3).

v est le volume occupé par le soluté gonflé de solvant.

$[\rho_1]$ est la valeur moyenne de $\rho_1(\mathbf{r})$ dans le volume v .

ψ est le volume spécifique partiel électronique du soluté non solvato ($\text{\AA}^3 \cdot \text{él.}^{-1}$).

N est le nombre de particules de soluté contenues dans le volume V .

c_e est la concentration mesurée par le rapport entre les nombres d'électrons du soluté et de la solution.

m est le nombre d'électrons d'une particule de soluté non solvato.

Δm est le contenu, en électrons, de l'incrément de densité électronique, par rapport au solvant, dû à une particule de soluté:

$$\Delta m = (v/N)([\rho_1] - \rho_0) = m(1 - \rho_0\psi). \quad (1)$$

La distribution des énergies, aussi bien du faisceau incident que du faisceau diffusé, est mesurée dans le plan du récepteur: les positions sont repérées par le vecteur τ .

L'équation générale qui exprime la distribution de l'énergie du faisceau diffusé $I(\tau)$ en fonction de la distribution de l'énergie du faisceau incident $i_0(\tau)$, de la structure et de la masse de l'échantillon est la suivante (voir Luzzati, 1957b, en tenant compte de la différence de notation):

$$I(\tau) = \frac{\nu\eta}{V\bar{\rho}} \int i_0(\tau) i(\tau - \tau) d\sigma_\tau \quad (2)$$

$$i(s) = \frac{2}{s} \int_0^\infty r p(r) \sin 2\pi r s dr \quad (3)$$

$$p(r) = \langle P(\mathbf{r}) \rangle = \left\langle \int_V \rho(\mathbf{R}) \rho(\mathbf{R} + \mathbf{r}) dV_{\mathbf{R}} \right\rangle. \quad (4)$$

Dans le cas où le faisceau incident est ponctuel, c'est-à-dire $i_0(\tau)$ concentré en une toute petite surface, l'équation (2) devient:

$$I(s) = \frac{\nu\eta}{V\bar{\rho}} i(s) \int i_0(\tau) d\sigma_\tau. \quad (5)$$

Considérons le cas d'un faisceau incident infiniment haut et très étroit: soit $0k$ sa direction d'allongement. $i_0(\tau)$ est alors une fonction de h seulement:

$$i_0(\tau) \equiv i_0(h). \quad (6)$$

On peut calculer l'intégrale de l'équation (2):

$$\begin{aligned} \int i(\mathbf{r}-\boldsymbol{\tau})i_0(\boldsymbol{\tau})d\sigma_{\boldsymbol{\tau}} &= \iint i(H-h, K-k)i_0(H, K)dHdK \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} i_0(H) \left[\int_{-\infty}^{\infty} i(H-k, K-k)dK \right] dH \\ &= \left[\int_{-\infty}^{\infty} i(h, k)dk \right] \times \left[\int_{-\infty}^{\infty} i_0(h)dh \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

En introduisant la fonction suivante:

$$j(s) = \int_{-\infty}^{\infty} i(s^2+t^2)^{\frac{1}{2}} dt \quad (8)$$

dans (2) et (7) on obtient:

$$J(s) = \frac{v\eta}{V\bar{\varrho}} j(s) \int i_0(s)ds. \quad (9)$$

$I(s)$ (5) et $J(s)$ (9) représentent la distribution de l'intensité diffusée respectivement dans le cas de collimation ponctuelle ou linéaire;

$$\int i_0(\boldsymbol{\tau})d\sigma_{\boldsymbol{\tau}} \quad \text{ou} \quad \int i_0(s)ds$$

mesurent l'énergie du faisceau incident. Puisque v et η sont connus, il convient de mettre les données expérimentales sous formes de fonctions normées:

$$i_n(s) = \frac{I(s)}{v\eta \int i_0(\boldsymbol{\tau})d\sigma_{\boldsymbol{\tau}}} = \frac{i(s)}{V\bar{\varrho}} \quad (10)$$

$$j_n(s) = \frac{J(s)}{v\eta \int i_0(s)ds} = \frac{j(s)}{V\bar{\varrho}} \quad (11)$$

qui ne dépendent que de la distribution de la densité électronique dans l'échantillon. C'est à ces fonctions que nous nous réferrons dans la suite, pour mettre en évidence les paramètres structuraux accessibles à l'expérience.

Dans le cas général, où l'on ne fait pas d'hypothèses sur la structure de l'échantillon, il est possible de déterminer le carré moyen des fluctuations de la densité électronique (Guinier & Fournet, 1955, p. 104).*

$$\int_0^{\infty} 4\pi s^2 i_n(s) ds = \int_0^{\infty} 2\pi s j_n(s) ds = \frac{(\varrho - \bar{\varrho})^2}{\bar{\varrho}}. \quad (12)$$

Les moyennes sont prises sur tout le volume de l'échantillon.

On peut exprimer (12) en fonction des paramètres

* Nous négligeons ici les difficultés qu'on rencontre au point $s=0$ (voir Guinier & Fournet, 1955, p. 71): nous admettons que les courbes expérimentales $I(s)$ et $J(s)$ peuvent être extrapolées jusqu'à l'origine d'une manière continue.

définis ci-dessus en éliminant v et V des équations suivantes:

$$\overline{(\varrho - \bar{\varrho})^2} = \bar{\varrho}^2 - \bar{\varrho}^2 = \frac{v[\varrho_1^2] + (V-v)\varrho_0^2}{V} - \bar{\varrho}^2. \quad (13)$$

$$\frac{v([\varrho_1] - \varrho_0)}{V(1 - \varrho_0\psi)\bar{\varrho}} = c_e. \quad (14)$$

On obtient

$$\frac{\overline{(\varrho - \bar{\varrho})^2}}{\bar{\varrho}} = c_e(1 - \varrho_0\psi) \left\{ \frac{[\varrho_1^2] - \varrho_0^2}{[\varrho_1] - \varrho_0} - \frac{\bar{\varrho}^2 - \varrho_0^2}{\bar{\varrho}} \right\}. \quad (15)$$

Dans le cas, particulièrement important dans la pratique, où la densité électronique est constante au sein du soluté, l'équation (15) se simplifie:

$$\varrho_1 = [\varrho_1] = [\varrho_1^2]^{\frac{1}{2}}. \quad (16)$$

$$\frac{\overline{(\varrho - \bar{\varrho})^2}}{\bar{\varrho}} = c_e(1 - \varrho_0\psi) \left\{ \varrho_1 - \frac{\varrho_0}{1 - c_e(1 - \varrho_0\psi)} \right\}. \quad (17)$$

Par ailleurs on sait (Porod, 1951) que dans ce cas la forme asymptotique de $i(s)$ et $j(s)$ dépend de l'étendue de l'interface entre soluté et solvant: les lois sont (Soulié, 1957):

$$\lim_{s \rightarrow \infty} \overline{s^4 i(s)} = \frac{1}{8\pi^3} (\varrho_1 - \varrho_0)^2 S. \quad (18)$$

$$\lim_{s \rightarrow \infty} s^3 j(s) = \frac{1}{16\pi^2} (\varrho_1 - \varrho_0)^2 S. \quad (19)$$

En remplaçant dans (18) et (19) l'expression de $(\varrho_1 - \varrho_0)^2 S$ tirée de l'équation suivante (voir (14)):

$$\frac{(\varrho_1 - \varrho_0)^2 S}{V\bar{\varrho}} = \frac{(\varrho_1 - \varrho_0)^2}{\bar{\varrho}} \frac{v}{V} \frac{S}{v} = (\varrho_1 - \varrho_0) \frac{S}{v} c_e(1 - \varrho_0\psi) \quad (20)$$

on a:

$$\lim_{s \rightarrow \infty} \overline{s^4 i_n(s)} = \frac{1}{8\pi^3} \frac{S}{v} (\varrho_1 - \varrho_0) c_e(1 - \varrho_0\psi). \quad (21)$$

$$\lim_{s \rightarrow \infty} s^3 j_n(s) = \frac{1}{16\pi^2} \frac{S}{v} (\varrho_1 - \varrho_0) c_e(1 - \varrho_0\psi). \quad (22)$$

Dans ce cas on peut donc déterminer ϱ_1 (17) et $(S/v)(\varrho_1 - \varrho_0)$ (21) et (22).*

$$\begin{aligned} \frac{1}{8\pi^3} \lim_{s \rightarrow \infty} \overline{s^4 I(s)} &= \frac{1}{16\pi^2} \lim_{s \rightarrow \infty} \overline{s^3 J(s)} \\ &= \frac{v}{S} \frac{1}{(\varrho_1 - \varrho_0)} \left\{ \varrho_1 - \frac{\varrho_0}{1 - c_e(1 - \varrho_0\psi)} \right\}. \end{aligned} \quad (23)$$

* Si $I(s)$ ou $J(s)$ sont connus seulement à une échelle relative, le rapport entre (12) et (21), ou entre (12) et (22), extrapolé à $c_e=0$ permet de déterminer S/v . On remarque, en outre, que la loi de variation de (23) en fonction de c_e permet, en principe, de déterminer ϱ_1 sans avoir recours à des mesures absolues.

Solutions de particules globulaires

Nous appellons 'globulaires' des particules dont aucune dimension n'est négligeable devant les autres: par ailleurs nous admettons qu'aucune des dimensions n'est grande devant $1/s$ (dans le domaine de s exploré).

Admettons que toutes les particules soient identiques, et que la solution soit suffisamment diluée pour qu'on puisse négliger les interactions en position et orientation. $f_1(s)$ est le facteur de structure d'une particule de soluté, la densité électronique étant mesurée par rapport à celle du solvant.

$$i(s) = N \langle f_1^2(s) \rangle. \quad (24)$$

En développant $i(s)$ en série de s on a (voir Guinier et Fournet, 1955, p. 24):

$$i(s) = N(\Delta m)^2 (1 - \frac{4}{3}\pi^2 R_0^2 s^2 + \dots) \quad (25)$$

où R_0 est le rayon de giration d'une particule. En tenant compte de (1) on obtient:

$$i_n(0) = \frac{N}{V\bar{\rho}} m^2 (1 - \rho_0 \psi)^2 = m c_e (1 - \rho_0 \psi)^2 \quad (26)$$

expression qui permet de déterminer la masse d'une particule.

Lorsque le faisceau incident est infiniment haut nous avons montré (Luzzati, 1958) comment on peut déterminer $i_n(0)$ et R_0 en décomposant $j_n(s)$ en deux parties,

$$j_n(s) = j_n(0) \exp(-\frac{4}{3}\pi^2 R_a^2 s^2) + \varphi(s) \quad (27)$$

$$i_n(0) = 2/(\pi/3) j_n(0) R_a - \frac{1}{\pi} \int_0^\infty s^{-2} \varphi(s) ds \quad (28)$$

$$R_0 = \left[\frac{R_a^2 + \left[\frac{9\sqrt{3}\pi}{16\pi^4} \int_0^\infty s^{-4} \varphi(s) ds \right] \times [j_n(0) R_a]^{-1}}{1 - \left[\frac{\sqrt{3}\pi}{2\pi^2} \int_0^\infty s^{-2} \varphi(s) ds \right] \times [j_n(0) R_a]^{-1}} \right]^{-1} \quad (29)$$

et calculer ainsi m (voir (26)).

Si, en outre, la densité électronique est uniforme à l'intérieur des particules, on peut déterminer sa valeur par les équations (12) et (17) et on peut calculer le paramètre $(S/v)(\rho_1 - \rho_0)$ par l'équation (22), et mesurer le volume qu'occupe chaque particule par le rapport entre (26) et (12), extrapolé à $c_e = 0$ (voir Guinier et Fournet, 1955, p. 16).

$$\frac{i_n(0)}{\int_0^\infty 4\pi s^2 i_n(s) ds} = \frac{i_n(0)}{\int_0^\infty 2\pi s j_n(s) ds} = \frac{v}{N} \quad (30)$$

(l'équation (30) peut être utilisée même si les intensités ne sont connues qu'à une échelle relative).

Au cas où les particules ne sont pas toutes identiques on peut encore déterminer certaines valeurs moyennes de m et R_0 (voir Guinier et Fournet, 1955, p. 66).

Il est important de remarquer que la détermination de ρ_1 et S/v est possible même si toutes les particules

ne sont pas identiques, et si la concentration est élevée, pourvu que la densité électronique soit uniforme au sein du soluté.

Solutions de bâtonnets

Un bâtonnet est par définition un objet long et rigide, dont la section perpendiculaire à l'axe est partout la même. Nous admettons que l'échantillon contient un ensemble de N bâtonnets ayant tous la même section, mais différant par leur longueur: toutes les longueurs L_j sont par hypothèse assez grandes pour que les produits $L_j \cdot s$ soient grands devant l'unité, dans tout le domaine de s accessible aux mesures expérimentales. Nous supposons en outre que les bâtonnets sont distribués sans corrélation en position et orientation.

Nous avons calculé dans l'Appendice 1 (voir également Kratky, 1956) l'expression de l'intensité diffusée par ce modèle:

$$i(s) = \frac{1}{2s} L(\Delta\mu)^2 q(s) = \frac{1}{2s} L(\Delta\mu)^2 (1 - 2\pi^2 R_c^2 s^2 + \dots) \quad (31)$$

où L est la longueur totale des bâtonnets de l'échantillon, $\Delta\mu$ est l'incrément spécifique linéaire du nombre d'électrons de la solution dû à la présence d'un bâtonnet, par rapport à la densité électronique du solvant ($\Delta\mu = \Delta m_j / L_j$, voir Notation), $q(s)$ est une fonction de la distribution de la densité électronique dans une section plane perpendiculaire à l'axe du bâtonnet, R_c est le rayon de giration d'un bâtonnet par rapport à son axe.

La fonction $i_n(s)$ (10) s'écrit:

$$i_n(s) = \frac{L(\Delta\mu)^2 q(s)}{V\bar{\rho}} \frac{1}{2s} = (1 - \rho_0 \psi)^2 c_e \mu \frac{1 - 2\pi^2 R_c^2 s^2 + \dots}{2s}. \quad (32)$$

L'équation (32) exprime μ et R_c en fonction d'un ensemble de grandeurs qu'on mesure par l'expérience: on peut donc s'en servir pour déterminer ces deux paramètres*:

$$\mu = \frac{2}{(1 - \rho_0 \psi)^2 c_e} [s i_n(s)]_{s \rightarrow 0} \quad (33)$$

$$R_c^2 = -\frac{1}{4\pi^2} [s i_n(s)]''_{s \rightarrow 0} \times [s i_n(s)]_{s \rightarrow 0}^{-1}. \quad (34)$$

Dans le cas où la collimation est linéaire $j_n(s)$ a pour expression (voir (8)):

$$j_n(s) = \int_{-\infty}^{\infty} i_n(s^2 + t^2)^{\frac{1}{2}} dt = (1 - \rho_0 \psi)^2 c_e \mu \int_0^{\infty} \frac{q(s^2 + t^2)^{\frac{1}{2}}}{(s^2 + t^2)^{\frac{1}{2}}} dt. \quad (35)$$

* Les expressions $[s i_n(s)]_{s \rightarrow 0}$ et $[s i_n(s)]''_{s \rightarrow 0}$ représentent l'extrapolation continue vers l'origine des valeurs expérimentales des fonctions $s i_n(s)$ et $[s i_n(s)]''$, qui sont connues seulement aux points où s est plus grand qu'une valeur minimum. En effet, au voisinage du point $s=0$ le traitement mathématique développé jusqu'ici n'est pas valable, car l'hypothèse que les produits $L_j \cdot s$ sont grands devant l'unité cesse d'être justifiée.

En principe on peut calculer $i_n(s)$, lorsque $j_n(s)$ est connu (voir Guinier & Fournet, 1955, p. 116):

$$i_n(s) = -\frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{dj_n(s^2+t^2)^{\frac{1}{2}}}{d(s^2+t^2)^{\frac{1}{2}}} \frac{dt}{(s^2+t^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (36)$$

et déterminer les valeurs de μ et R_c selon le procédé indiqué ci-dessus (voir (33) et (34)). La transformation (36) peut se faire, en général, par des calculs numériques.

Les calculs deviendraient toutefois moins laborieux, et le résultat serait plus précis, si $j_n(s)$ était une fonction mathématique dont la transformation (36) eût une forme simple et connue. S'il est peu probable que ce cas se présente dans la pratique, on peut s'attendre, au contraire, à ce que la forme de $j_n(s)$ s'approche souvent d'une telle fonction mathématique. On peut alors décomposer $j_n(s)$ en la somme de cette fonction, et d'un reste aussi petit que possible: le calcul numérique (36) porte alors seulement sur le reste.

Le choix de la fonction théorique nous a été suggéré par la remarque que si $g(s)$ a la forme d'une fonction de Gauss:

$$g_a(s) = \exp(-2\pi^2\alpha^2s^2) \quad (37)$$

l'intégrale (35) a comme expression (voir l'Appendice 2):

$$\int_0^\infty \frac{\exp[-2\pi^2\alpha^2(s^2+t^2)]}{(s^2+t^2)^{\frac{1}{2}}} dt = \frac{1}{2} \exp(-\pi^2\alpha^2s^2) K_0(\pi^2\alpha^2s^2). \quad (38)$$

Il convient donc de décomposer $j_n(s)$ en deux parties:

$$j_n(s) = A \left[\frac{1}{2} \exp(-\pi^2\alpha^2s^2) K_0(\pi^2\alpha^2s^2) + g(s) \right] \quad (39)$$

en ajustant les valeurs des paramètres A et α de manière à ce que la fonction

$$\frac{1}{2} A \exp(-\pi^2\alpha^2s^2) K_0(\pi^2\alpha^2s^2)$$

décrive aussi fidèlement que possible le comportement de $j_n(s)$, surtout pour s petit. $i_n(s)$ a dans ce cas la forme:

$$i_n(s) = A \left[\frac{\exp(-2\pi^2\alpha^2s^2)}{2s} + \gamma(s) \right] \quad (40)$$

où (voir (36)):

$$\gamma(s) = -\frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{dg(s^2+t^2)^{\frac{1}{2}}}{d(s^2+t^2)^{\frac{1}{2}}} \frac{dt}{(s^2+t^2)^{\frac{1}{2}}}. \quad (41)$$

En remplaçant dans (32) l'expression (40) de $i_n(s)$ on obtient:

$$\frac{(1-\rho_0\psi)^2 c_e \mu q(s)}{2s} = A \left[\frac{\exp(-2\pi^2\alpha^2s^2)}{2s} + \gamma(s) \right] \quad (42)$$

et on peut déterminer les valeurs de μ et de R_c (voir (33) et (34))

$$\mu = \frac{A}{(1-\rho_0\psi)^2 c_e} \{1 + 2[s\gamma(s)]_{s \rightarrow 0}\} \quad (43)$$

$$R_c^2 = \frac{\alpha^2 - (1/2\pi^2)[s\gamma(s)]'_{s \rightarrow 0}}{1 + 2[s\gamma(s)]_{s \rightarrow 0}}. \quad (44)$$

Remarques:

Les équations développées ci-dessus ne sont valables que dans le cas où les bâtonnets sont distribués dans la solution sans corrélation en position ou orientation: on peut approcher de cette condition idéale en extrapolant vers la concentration nulle les valeurs des paramètres μ et R_c déterminés à partir d'expériences effectuées à différentes concentrations.

Ces équations suggèrent également un critère qui permet de reconnaître, d'après la forme de $I(s)$ ou $J(s)$, si les particules du soluté ont la forme de bâtonnets, du moins lorsque les dimensions transversales des bâtonnets et la limite inférieure du domaine de s exploré sont suffisamment petites: dans ces cas soit la fonction $sI(s)$, si la collimation est ponctuelle (Kratky, 1956), soit la fonction $dJ(s)/d \lg s$ (voir Appendice 3), si la collimation est linéaire, sont des constantes proportionnelles à μ dans la région où $g(s)$ est une constante. En dehors de cette région tout critère devient ambigu, car la forme de $g(s)$ n'est en général pas connue, au delà des deux premiers termes de son développement en série de puissances de s (voir (32)).

Dans le cas où le système de collimation est à définition linéaire, le choix des constantes A et α de la fonction (39) peut être facilité par l'artifice suivant. On trace sur un graphique la fonction

$$\lg \left[\frac{1}{2} \exp(-\pi^2\alpha^2s^2) K_0(\pi^2\alpha^2s^2) \right]$$

en fonction de $\lg(\alpha s)$ (voir Fig. 1); on porte ensuite à la même échelle, la courbe expérimentale $\lg j_n(s)$ en fonction de $\lg s$, et on la déplace par rapport à la courbe théorique, en cherchant la position où la coïncidence des deux courbes est la plus satisfaisante, du moins pour s petit. Les déplacements des abscisses et des ordonnées mesurent respectivement α et A . En soustrayant ensuite $\frac{1}{2} A \exp(-\pi^2\alpha^2s^2) K_0(\pi^2\alpha^2s^2)$ de $j_n(s)$ on peut déterminer $g(s)$, et effectuer les calculs de μ et R_c .

À titre d'exemple nous avons porté, dans la Fig. 1, quelques courbes $j_n(s)$ relatives à des solutions de plusieurs types de molécules ayant toutes la forme de bâtonnets, mais de dimensions très différentes, et nous les avons superposées à la fonction théorique, convenablement déplacée. On constate que la forme des courbes expérimentales est dans tous ces exemples très semblable à celle de la fonction théorique: en fait, le calcul montre que la contribution de $g(s)$ aux valeurs de μ et de R_c (voir (41), (43) et (44)) est négligeable dans ces exemples, de manière que α mesure directement R_c . Nous décrirons ultérieurement ces expériences, et nous en discuterons les résultats.

Je tiens à remercier Mme F. Masson qui a effectué les expériences avec le poly-L-glutamate de benzyle et l'acide désoxyribonucléique, et M. W. Longley qui a

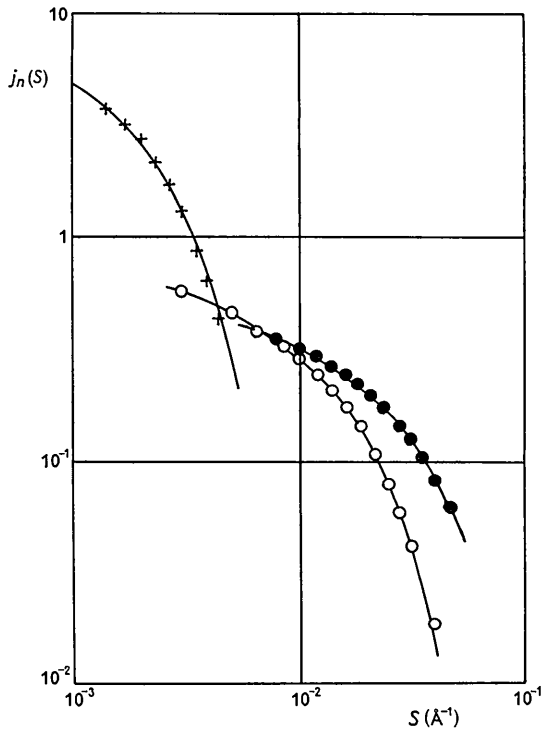


Fig. 1. Comparaison de quelques courbes expérimentales $j_n(s)$ (points discrets) avec des fonctions de la famille

$$\frac{1}{2} A \exp(-\pi^2 \alpha^2 s^2) K_0(\pi^2 \alpha^2 s^2)$$

(en trait continu). + Virus de la mosaïque du tabac: solution dans l'eau, $c=0,78\%$. $A=2,90$, $\alpha=60$ Å. ● Poly-L-glutamate de benzyle: solution dans la diméthylformamide, $c=5,34\%$. $A=0,155$, $\alpha=4,2$ Å. ○ Acide désoxyribonucléique, solution dans l'eau saline (NaCl 1M), $c=1,80\%$. $A=0,225$, $\alpha=8,2$ Å.

bien voulu me permettre de représenter dans la Fig. 1 les résultats de mesures qu'il a effectuées avec le virus de la mosaïque du tabac.

APPENDICE 1

Calcul de la fonction $i(s)$ relative à une solution de bâtonnets

L'intensité diffusée par N particules, distribuées sans corrélation en position et orientation dans le volume V de l'échantillon, est la somme de l'intensité diffusée par chaque particule.

$$i(s) = \sum_{j=1}^N i_j(s) = \sum_{j=1}^N \langle I_j(\mathbf{s}) \rangle. \quad (45)$$

Calculons la fonction $i_j(s)$ relative à un bâtonnet. Choisissons un système d'axes orthogonaux dont l'origine se trouve au centre de gravité, et l'axe Oz coïncide avec l'axe du bâtonnet. $\rho_{1j}(x, y, z)$ représente la distribution de la densité électronique dans le bâtonnet, mesurée à partir de la densité électronique du solvant (qu'on suppose constante).

$$\rho_{1j}(x, y, z) = \rho_j(x, y, z) - \rho_0. \quad (46)$$

La fonction de Patterson et l'intensité ont les expressions suivantes:

$$\begin{aligned} P_{1j}(x, y, z) &= \iiint \rho_{1j}(X, Y, Z) \rho_{1j}(X+x, Y+y, Z+z) dX dY dZ \\ &= (L_j - z) \iint \rho_{1j}(X, Y, 0) \rho_{1j}(X+x, Y+y, 0) dX dY \\ &= (1 - (|z|/L_j)) P_{1j}(x, y, 0). \end{aligned} \quad (47)$$

$$\begin{aligned} I(h, k, l) &= \iiint P_{1j}(x, y, z) \cos 2\pi(hx + ky + lz) dx dy dz \\ &= \left[2 \int_0^{L_j} \left(1 - \frac{|z|}{L_j}\right) \cos 2\pi lz dz \right] \\ &\quad \times \left[\iint P_{1j}(x, y, 0) \cos 2\pi(hx + ky) dx dy \right] \\ &= \frac{1 - \cos 2\pi l L_j}{2\pi^2 l^2 L_j} \iint P_{1j}(x, y, 0) \cos 2\pi(hx + ky) dx dy. \end{aligned} \quad (48)$$

Lorsque L_j est grand la fonction

$$(1 - \cos 2\pi l L_j) / (2\pi^2 l^2 L_j)$$

a des valeurs négligeables partout, sauf au voisinage du plan $l=0$; on peut alors calculer la valeur moyenne $\langle I_j(\mathbf{s}) \rangle$ partout où s est grand devant $1/L_j$, par l'expression:

$$\begin{aligned} i_j(s) = \langle I_j(\mathbf{s}) \rangle &= \frac{1}{2s} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1 - \cos 2\pi l L_j}{2\pi^2 l^2 L_j} dl \right] \\ &\quad \times \left[\iint P_{1j}(x, y, 0) \cos 2\pi(hx + ky) dx dy \right]_z. \end{aligned} \quad (49)$$

Le dernier facteur entre crochets, dans (49), représente la valeur moyenne de

$$\iint P_{1j}(x, y, 0) \cos 2\pi(hx + ky) dx dy$$

prise pour toutes les orientations de la particule autour de son axe. Nous avons calculé ailleurs (Luzzati, 1957) les deux premiers termes de son développement en série de s

$$\begin{aligned} &\left[\iint P_{1j}(x, y, 0) \cos 2\pi(hx + ky) dx dy \right]_z \\ &= \int m_0^2(z) dz - 2\pi^2 s^2 \int m_0(z) m_2(z) dz + \dots \end{aligned} \quad (50)$$

$m_0(z)$ et $m_2(z)$ représentent respectivement la masse et le moment d'inertie (ce dernier par rapport à l'axe Oz) d'une tranche de $\rho_{1j}(x, y, z)$ comprise entre les plans z et $z+dz$.

$$m_0(z) = \iint \rho_{1j}(x, y, z) dx dy \quad (51)$$

$$m_2(z) = \iint (x^2 + y^2) \rho_{1j}(x, y, z) dx dy. \quad (52)$$

En remplaçant dans (50) la masse spécifique linéaire μ et le rayon de giration R_c on obtient:

$$\left[\iint P_{1j}(x, y, 0) \cos 2\pi(hx + ky) dx dy \right]_z \\ = L_j (\Delta\mu)^2 q_j(s) = L_j (\Delta\mu)^2 (1 - 2\pi^2 R_c^2 s^2 + \dots) \quad (53)$$

où $q_j(s)$ est une fonction de la distribution de la densité électronique dans une section plane perpendiculaire à l'axe du bâtonnet.

Le premier facteur entre crochets, dans (49), est égal à l'unité; on peut remplacer dans (45) les valeurs tirées de (49) et de (53):

$$i(s) = (1/2s) (\Delta\mu)^2 q(s) \sum_{j=1}^N L_j = (1/2s) L (\Delta\mu)^2 q(s). \quad (31)$$

APPENDICE 2

Calcul de l'intégrale

$$\int_0^\infty \frac{\exp[-2\pi^2 \alpha^2 (s^2 + t^2)]}{\sqrt{(s^2 + t^2)}} dt.$$

En divisant $\sqrt{(s^2 + t^2)}$ par s , et en effectuant le changement de variable $t/s = \sinh u$ on obtient:

$$\int_0^\infty \frac{\exp[-2\pi^2 \alpha^2 (s^2 + t^2)]}{\sqrt{(s^2 + t^2)}} dt \\ = \int_0^\infty \exp\left[-2\pi^2 \alpha^2 s^2 \frac{\cosh 2u + 1}{2}\right] du \\ = \frac{1}{2} \exp(-\pi^2 \alpha^2 s^2) \int_0^\infty \exp[-\pi^2 \alpha^2 s^2 \cosh 2u] d(2u) \\ = \frac{1}{2} \exp(-\pi^2 \alpha^2 s^2) K_0(\pi^2 \alpha^2 s^2). \quad (54)$$

Cette dernière intégrale est connue: voir par exemple Watson, 1952, p. 181.

APPENDICE 3

Comportement $j_n(s)$ pour $s \rightarrow 0$

$$j_n(s) = (1 - \rho_0 \psi)^2 c_e \mu \int_0^\infty \frac{q(\sqrt{(s^2 + t^2)})}{\sqrt{(s^2 + t^2)}} dt. \quad (35)$$

En intégrant par parties, et en admettant que $q(s) \lg s$ est nul, lorsque s est très grand:

$$\int_0^\infty \frac{q(\sqrt{(s^2 + t^2)})}{\sqrt{(s^2 + t^2)}} dt = -q(s) \lg s \\ - \int_0^\infty \frac{q'(\sqrt{(s^2 + t^2)})}{\sqrt{(s^2 + t^2)}} t \lg(t + \sqrt{(s^2 + t^2)}) dt. \quad (55)$$

$q(s) \lg s$ est le terme principal de cette expression, dans la région où s est petit, car pour

$$s \rightarrow 0, \quad q(s) \lg s \rightarrow \infty,$$

tandis que le deuxième terme est borné.

On peut donc remplacer dans (35):

$$\lim_{s \rightarrow 0} j_n(s) = -(1 - \rho_0 \psi)^2 c_e \mu \lg s. \quad (56)$$

References

- GUINIER, A. & FOURNET, G. (1955). *Small Angle Scattering of X-rays*. New York: Wiley.
- KRANJC, K. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 709.
- KRATKY, O. (1956). *Z. Elektrochem.* **60**, 245.
- KRATKY, O. (1959). *Symposium sur les Macromolécules*. Wiesbaden, Oct. 1959—à paraître dans *Makromol. Chemie.*
- LUZZATI, V. (1957a). *Acta Cryst.* **10**, 136.
- LUZZATI, V. (1957b). *Acta Cryst.* **10**, 643.
- LUZZATI, V. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 843.
- POROD, G. (1951). *Kolloidzshr.* **124**, 83.
- SOULE, J. L. (1957). *Suppl. J. Phys. Radium*, A **18**, 90.
- WATSON, G. H. (1952). *A Treatise on the Theory of Bessel Functions*. Cambridge: University Press.