



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Diffusion des Rayons X Par Une Phase Nématique Orientée. I.—Calcul et Validité des Fonctions de Distributions Cylindriques d'Atomes et d'Axes Moléculaires

P. Delord ^a & G. Malet ^a

^a Laboratoire de Cristallographie de l'Université des Sciences et Technique du Languedoc, Montpellier, France

Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: P. Delord & G. Malet (1974): Diffusion des Rayons X Par Une Phase Nématique Orientée. I.—Calcul et Validité des Fonctions de Distributions Cylindriques d'Atomes et d'Axes Moléculaires, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 27:3-4, 231-250

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407408083134>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever

caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 27, pp. 231-250
© Gordon and Breach Science Publishers, Ltd.
Printed in Dordrecht, Holland

Diffusion des Rayons X Par Une Phase Nématique Orientée. I - Calcul et Validité des Fonctions de Distributions Cylindriques d'Atomes et d'Axes Moléculaires

P. DELORD et G. MALET

*Laboratoire de Cristallographie de l'Université des Sciences et Technique du Languedoc,
Montpellier, France*

Cet article présente une mise au point sur les méthodes de calcul et la validité des fonctions de distributions atomiques et moléculaires dans le cas d'une phase nématique orientée. La première partie est consacrée aux différentes corrections que l'on doit effectuer sur l'intensité expérimentale diffusée: absorption, volume diffusant, polarisation et correction moins classique de double diffusion; la deuxième partie traite l'effet de diffraction sur une distribution cylindrique d'atomes ou de molécules; la troisième partie contient une discussion succincte sur le calcul des distributions d'axes moléculaires. L'illustration de ce travail est basée sur l'étude expérimentale d'un monocristal liquide de paraazoxyanisole.

The methods of calculation and validity of atomic and molecular distribution functions of an oriented nematic phase are discussed. The first part deals with the various corrections of the experimental scattered intensity: absorption, scattering bulk, polarization and double scattering process. The second part deals with the diffraction effects on atomic or molecular distribution functions. The third part is a discussion on the calculation of distribution functions of molecular axes. Illustration of this work is found upon experimental study of a single liquid crystal of paraazoxyanisole.

INTRODUCTION

La diffusion des rayons X constitue une des techniques de base permettant l'étude de la structure d'un milieu cristallisé ou amorphe; cette technique est utilisée depuis quelques années dans les recherches sur la structure des états mésomorphes.

Les travaux de Zernike et Prins montrent que la seule information que l'on puisse obtenir à partir du diagramme de diffusion X d'un liquide, est une fonction radiale de distribution, donnant la statistique des distances interatomiques ou intermoléculaires dans le milieu. Cette fonction est calculée par application de la transformation de Fourier à une fonction interférence formée à partir de l'intensité diffusée expérimentale.

L'extension de cette théorie à une phase nématische a été proposée par Vainshtein¹ et appliquée à de nombreux corps par Chistyakov et ses élèves.² Le cas le plus intéressant, parce que le plus riche en informations est celui d'une phase orientée dont la symétrie peut être représentée, d'après Vainshtein par la notation symbolique suivante³:

$$\infty \tau_{\infty}(Z) w(r)$$

le premier symbole ∞ signifie que chaque molécule peut prendre avec une égale probabilité toutes les orientations autour de son grand axe parallèle à l'axe d'isotropie Z du milieu; $\tau_{\infty}(Z)$ exprime qu'il n'y a pas de corrélation entre les positions des projections, sur l'axe Z , des centres de gravité des molécules; $w(r)$ est une fonction de distribution décrivant l'ordre à courte distance en projection sur le plan équatorial perpendiculaire à l'axe d'isotropie; r désigne la projection sur ce plan de la distance entre deux éléments diffusants (suivant que ces éléments sont des atomes ou des molécules, l'origine est prise sur un atome ou au centre d'une molécule).

Si l'on néglige en première approximation les fluctuations d'orientations des molécules dues à l'agitation thermique, responsable d'une répartition angulaire des axes moléculaires, on peut admettre que le milieu possède une symétrie cylindrique autour de l'axe d'isotropie; cette hypothèse permet alors de relier par l'application de la transformation de Fourier-Bessel, l'intensité diffusée dans le plan équatorial de l'espace réciproque à une fonction distance interparticulaire (fonction de Patterson), ou encore une fonction interférence $I(s)$, où $s = 4\pi \sin\theta/\lambda$ est le module du vecteur diffusion, à une fonction de distribution normalisée: $z(r) = w(r)/N$, N étant le nombre d'éléments diffusants: $z(r)$ représente la densité de probabilité de présence d'un élément diffusant à la distance r d'un élément donné, en projection sur le plan équatorial. On définit ainsi une fonction de distribution cylindrique d'atomes ou de molécules:

$$2\pi r z(r) = 2\pi r z_m + r \int_0^{\infty} I(s) J_0(sr) s ds \quad (1)$$

z_m est une densité moyenne de présence atomique ou moléculaire, calculée à partir de la masse volumique de corps étudié; J_0 est la fonction de Bessel d'ordre 0

Suivant la définition de $I(s)$, on peut calculer des distributions cylindriques d'atomes ou d'axes moléculaires.

Dans le premier cas, on considère le milieu comme un ensemble d'atomes, sans faire intervenir la structure moléculaire; l'expression de $I(s)$ est, si la molécule est constituée d'un seul type d'atomes:

$$I(s) = \frac{i(s) - f^2(s)}{f^2(s)} \quad (2)$$

$i(s)$ est le pouvoir diffusant du milieu, obtenu à partir de l'intensité expérimentale corrigée, exprimée en unités électrons (\AA^{-1}) et diminuée de l'effet Compton; $f(s)$ est le facteur de diffusion de l'atome.

Dans le second cas, on introduit un facteur de structure moyen de la molécule, ce qui revient à ramener les atome sur un axe moléculaire (\AA^{-1}).

Il faut noter que l'interprétation de z_m et $z(r)$ dans la formule (1) doit être maniée avec prudence.⁴ D'autre part, le calcul des fonctions de distribution d'axes moléculaires est basé sur l'hypothèse selon laquelle la diffusion d'une molécule allongée est appréciable seulement quand cette molécule est approximativement perpendiculaire au vecteur diffusion. Cette hypothèse ne peut, en toute rigueur, constituer qu'une première approximation et a fait l'objet d'une étude critique.⁵

Le calcul des fonction de distribution atomiques et moléculaires nécessite la connaissance de l'intensité expérimentale diffusée $I_{\exp}(s)$; celle-ci est mesurée, dans ce travail, à partir d'un montage diffractométrique par transmission, avec monochromateur (goniomètre horizontal). La géométrie de ce montage est classique (Figure 1): un monochromateur courbe à focalisation verticale possède deux distance de focalisation, la plus courte coïncide avec la distance monochromateur-foyer, la plus grande avec la distance monochromateur-compteur. La détection est assurée par un compteur à scintillation. Un support de four permet de placer l'échantillon sur l'axe vertical du goniomètre; un circuit magnétique à aimants permanents crée un champ magnétique dans le plan de la préparation; l'ensemble peut tourner autour d'un axe horizontal. Le monocristal liquide de paraazoxyanisole, placé au centre du four, est orienté par l'action conjuguée des parois de mica frottées et du champ magnétique; il est irradié par le rayonnement MoK_a.

Ce montage permet de mesurer par balayage $\theta - 2\theta$, $I_{\exp}(s, \varphi)$ intensité diffusée dans une section quelconque du monocristal faisant l'angle φ avec la section équatoriale ($X Y$); le plan de la préparation reste parallèle au vecteur diffusion et le champ magnétique de même direction que l'axe d'isotropic Z est perpendiculaire au plan équatorial.

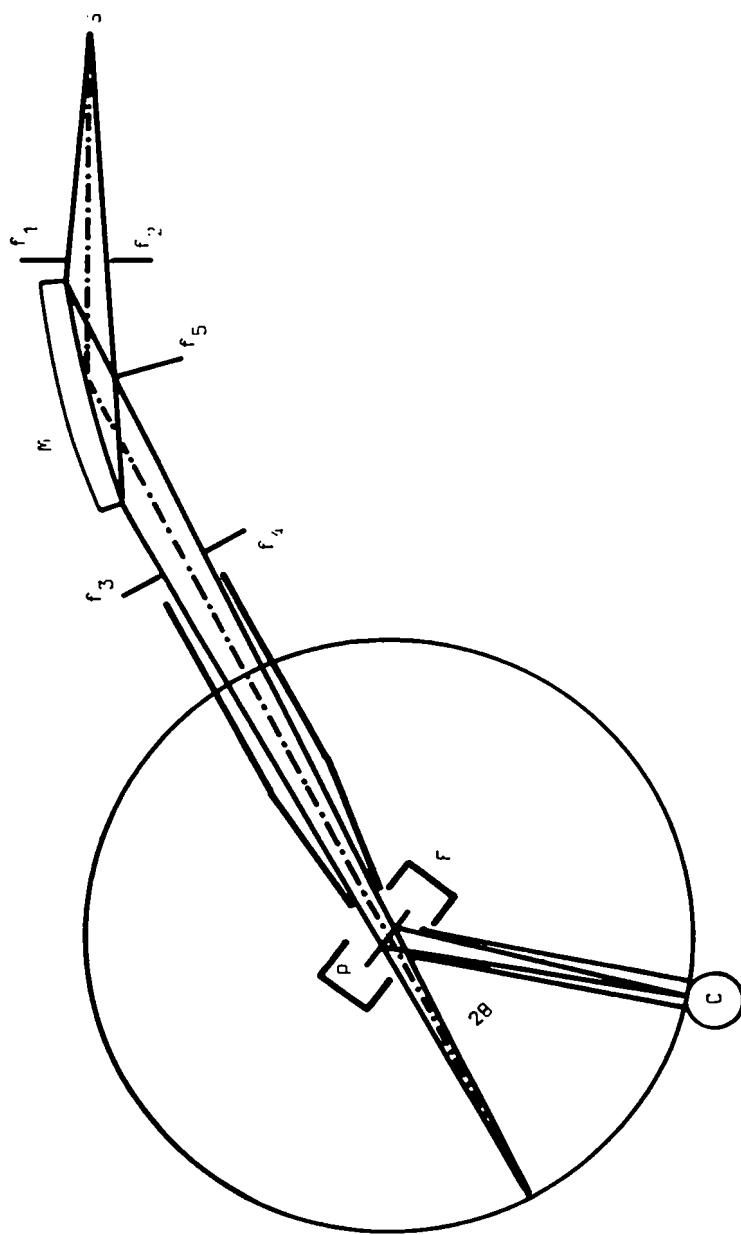


FIGURE 1 Montage diffractométrique avec monochromateur. S: source; F: four contenant la préparation P; C: compteur; f: fentes antidiffusantes.

1. Traitement des Résultats Expérimentaux

Le pouvoir diffusant d'un élément est calculé à partir de l'intensité expérimentale diffusée soumise aux correction suivantes:

1.1. Correction *d'absorption et de volume diffusant*. Soit h l'épaisseur de l'échantillon et θ l'angle du faisceau incident avec la normale à la face d'entrée de la préparation. Le trajet du rayonnement à l'intérieur de la matière diffusante est $h/\cos \theta$; le facteur d'absorption s'écrit donc: $\exp(-\mu h/\cos \theta)$ où μ est le coefficient d'absorption linéaire. Soit S_0 la section droite du faisceau incident supposé parallèle, le volume diffusant est $V = S_0 h/\cos \theta$. En définitive, le facteur correctif $A(s)$ par lequel il faut multiplier l'intensité expérimentale s'écrit:

$$A(s) = \cos \theta \times \exp \left[-\mu h \left(1 - \frac{1}{\cos \theta} \right) \right] \quad (3)$$

Ce facteur correctif est très faible dans notre montage, car l'affaiblissement provoqué par l'absorption proprement dite est compensée par l'augmentation du volume diffusant lorsque θ croît.

1.2. Correction de polarisation

Le faisceau incident, partiellement polarisé par le monochromateur, est dans le même plan que les faisceaux réfléchi par le monochromateur et diffusé par la préparation. Dans ces conditions, le facteur de polarisation se met sous la forme classique:

$$P(s) = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\alpha} \quad (4)$$

α est l'angle de Bragg pour la réflexion sur les plans (1011) du quartz du monochromateur. Dans cette correction, l'intensité expérimentale doit être divisée par le facteur $P(s)$.

1.3. Mise à l'Echelle de l'Intensité Diffusée

Les deux corrections précédentes permettent de connaître $I_{\text{exp.}}(s)$:

$$I_{\text{exp.}}^{\text{cor.}}(s) = I_{\text{exp.}}(s) \frac{A(s)}{P(s)} \quad (5)$$

Cette grandeur doit être exprimée en unités électrons; il faut donc comparer l'intensité exprimé dans une unité arbitraire, à l'intensité diffusée par un élément

diffusant. Cette normalisation de $I_{\text{exp.}}(s)$ peut être effectuée suivant deux méthodes:

(a) *Mise à l'échelle aux grands angles de diffusion.* Cette méthode repose sur l'hypothèse que l'intensité diffusée tend vers celle que diffuserait le cristal liquide en l'absence d'interférences intermoléculaires quand s tend vers l'infini; en effet, lorsque s est assez grand, la fonction interférence cesse d'osciller. Il suffit alors, pour déterminer le coefficient K de mise à l'échelle, d'ajuster les courbes $I_{\text{exp.}}(s)$ et $[I_{\text{coh.}}(s) + I_{\text{incoh.}}(s)]$, ces deux derniers termes désignent respectivement l'intensité cohérente et incohérente (ou Compton) diffusée par un élément:

$$I_{\text{coh.}}(s) + I_{\text{incoh.}}(s) = K I_{\text{exp.}}^{\text{cor.}}(s) \quad (6)$$

La mise à l'échelle, pour des raisons évidentes de précision, ne peut être effectuée pour une seule valeur s ; on peut calculer K pour un certain nombre de valeurs et faire une moyenne des résultats obtenus. Il est toutefois préférable d'intégrer entre deux valeurs s_1 et s_2 choisies à l'avance:

$$\int_{s_1}^{s_2} [I_{\text{coh.}}(s) + I_{\text{incoh.}}(s)] ds = K_2 \int_{s_1}^{s_2} I_{\text{exp.}}^{\text{cor.}}(s) ds \quad (7)$$

La mise à l'échelle est d'autant plus sûre qu'elle est effectuée à des angles de diffusion plus grands; s_1 doit donc être assez grand, et de toute façon supérieur à 8 \AA^{-1} d'après nos calculs⁶; K_1 est appelée constante de normalisation aux grands angles. Dans le cas des distributions atomiques d'un corps tel que le PAA, on peut en première approximation supposer que le milieu est composé uniquement d'atomes de carbone. Cette hypothèse consiste à négliger la diffusion des atomes d'hydrogène et à assimiler les facteurs de diffusion de l'atome d'azote et de l'atome d'oxygène à celui du carbone; elle est comparable à la méthode de l'atome lourd utilisée dans le premier stade de la détermination d'une structure cristalline. Il est évident que dans un travail plus soigné, on doit tenir compte de tous les atomes qui constituent le milieu. On a donc en désignant par $C(s)$ l'intensité Compton diffusée par l'atome de carbone:

$$I_{\text{coh.}}(s) + I_{\text{incoh.}}(s) = \sum_j f_j^2(s) + \sum_j C_j(s). \quad (8)$$

Dans le cas des distributions moléculaires, l'intensité diffusée par une molécule de facteur de structure F , soit $F^2(s)$, tend vers la somme des intensités diffusées par chacun de ses atomes indépendamment l'un de l'autre; on effectue donc une sommation discrète sur les atomes:

$$I_{\text{coh.}}(s) + I_{\text{incoh.}}(s) = \sum_j f_j^2(s) + \sum_j C_j(s). \quad (9)$$

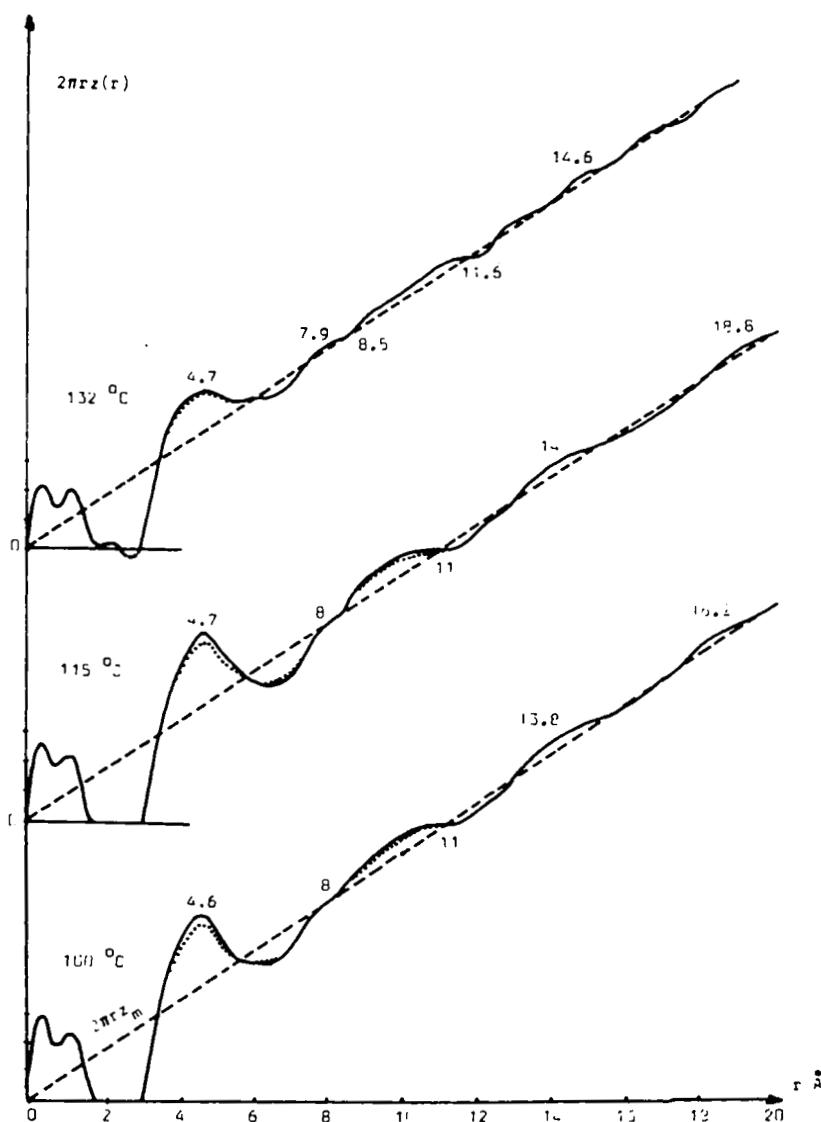


FIGURE 2 Paraazoxyanisole: distributions cylindriques d'atomes. — mise à l'échelle par fin de courbe; mise à l'échelle par la méthode des aires; - - - $2\pi r \rho_m$.

(b) *Mise à l'échelle par conservation de l'intensité diffusée.* L'égalité de Parseval exprime la conservation de l'intensité diffusée dans un milieu à symétrie sphérique:

$$\int_0^{\infty} I(s) 4\pi s^2 ds = \sum_j \int_0^{\infty} f_j^2(s) 4\pi s^2 ds \quad (10)$$

Dans le cas d'un milieu à symétrie cylindrique, on exprime la conservation de l'intensité dans le plan équatorial de l'espace réciproque:

$$K_2 \int_0^{\infty} I_{\text{exp.}}^{\text{cor.}}(s) 2\pi s ds = \int_0^{\infty} [\sum_j F^2(s) + \sum_j C_j(s)] 2\pi s ds \quad (11)$$

En pratique, on prend comme borne supérieure de l'intégrale la plus grande valeur de s pour laquelle on a pu mesurer $I_{\text{exp.}}(s)$.

Ces deux méthodes de normalisation conduisent à des résultats cohérents mais nécessitent la connaissance de $I_{\text{exp.}}(s)$ aux grandes valeurs de s .

La figure 2 montre les résultats obtenus pour les distributions cylindriques d'atomes du PAA à plusieurs températures, par les deux types de mise à l'échelle avec un même facteur de convergence.

1.4. Correction de Double Diffusion. On admet généralement que l'intensité de diffusion cohérente est uniquement due à une simple diffusion; en réalité il se superpose à ce processus un phénomène de diffraction multiple qui peut jouer un rôle important, surtout lorsqu'on étudie des milieux à faibles coefficients d'absorption ce qui est le cas des liquides nématisques: il faut remarquer en effet que pour obtenir l'intensité aux grandes valeurs de s on utilise des rayonnements relativement "durs" tels que Mo K α .

L'influence de la double diffraction sur l'intensité diffusée par un milieu amorphe (liquide isotrope, verre) à déjà été étudiée.^{7,8} Nous utilisons ici la même démarche appliquée à une phase nématische orientée, en admettant que les contributions des réflexions multiples d'ordres supérieurs à deux sont de plus en plus négligeables.

(a) Cas général: diffusion dans une section quelconque de la préparation. Les corrections précédentes permettent d'obtenir, après élimination de l'effet Compton, le pouvoir diffusant $i(2\theta, \varphi)$ par élément diffusant. (Il est plus commode dans ce calcul d'utiliser l'angle de diffusion 2θ au lieu de s .) Pour calculer rigoureusement l'intensité de double diffusion, il est nécessaire de connaître $i(2\theta, \varphi, \chi)$ où χ est l'angle géométrique entre le faisceau incident et l'axe d'isotropie.

Considérons la préparation orientée limitée par deux faces planes parallèles

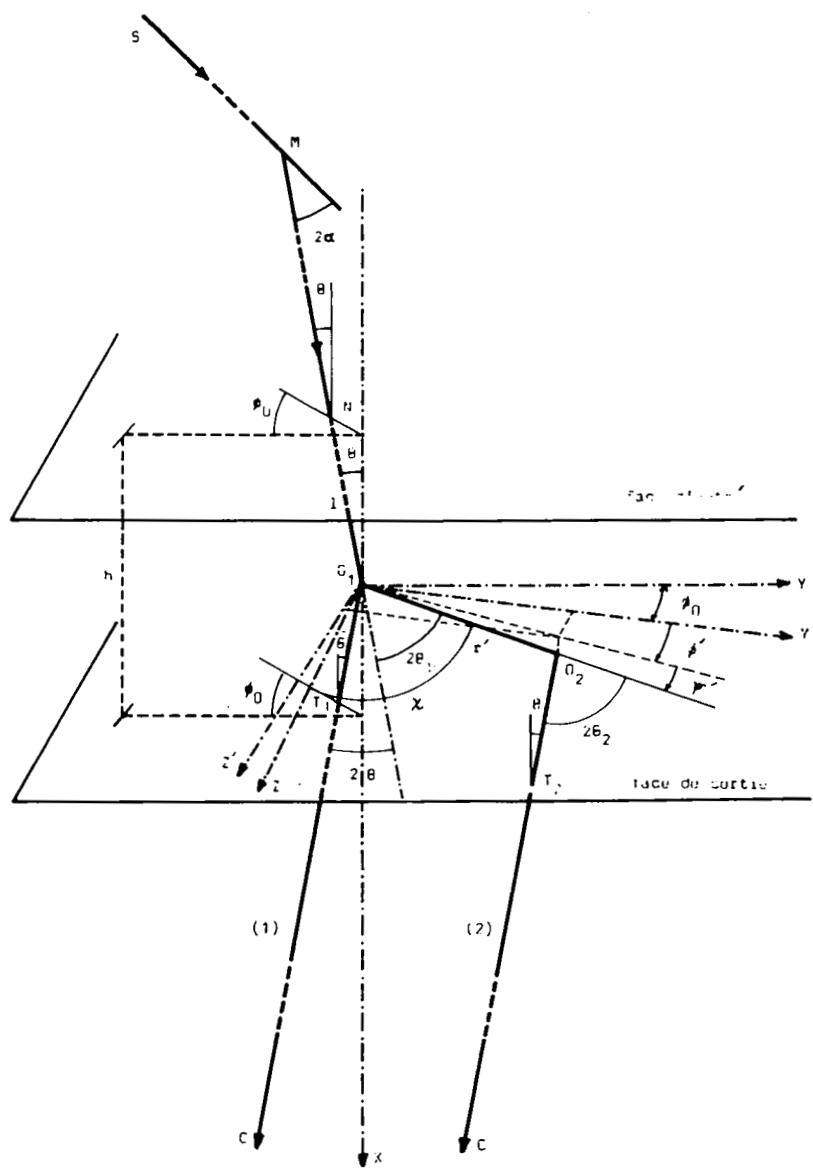


FIGURE 3 Diffusion dans une section quelconque de la préparation; faisceaux de simple et double diffusion.

(Figure 3). Le faisceau incident irradie un élément de volume $dV_1 = S_0 d\ell$ entourant le point O_1 tel que $NO_1 = \ell$. O_1 est l'origine du trièdre trirectangle $X'Y'Z'$ défini de telle façon que le plan exploré ($X'Y'$) contienne les rayons SM et MO_1 ; ce plan fait un angle φ_0 avec la section équatoriale ($X'Y'$).

Le faisceau $O_1 T_1 C$ diffusé dans le plan ($X'Y'$) par V_1 sous l'angle 2θ est reçu par le compteur situé à la distance R de la préparation; il contribue à l'intensité de simple diffusion $I(1)$ qui provient uniquement du volume irradié par le faisceau incident; $I(1)$ s'écrit en tenant compte des facteurs de polarisation et d'absorption et en remarquant que le rayonnement incident est perpendiculaire à l'axe d'isotropie Z :

$$I(1) = E_0 \sigma_e \frac{n}{R^2} \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\alpha} \frac{h \exp(-\mu h / \cos \theta)}{\cos \theta} i(2\theta, \varphi_0, \frac{\pi}{2}) \quad (12)$$

$E_0 = I_0 S_0$ est l'énergie du faisceau incident, I_0 son intensité, $\sigma_e = e^4 / m^2 c^4$ est la section efficace de diffusion par l'électron; n représente le nombre d'éléments diffusants par unité de volume.

Le faisceau $O_1 O_2$ diffusée par dV_1 sous l'angle $2\theta_1$ est reçu par un élément de volume dV_2 entourant le point O_2 repéré par les coordonnées sphériques r , ψ , et φ , ($-\frac{\pi}{2} \leq \psi \leq \frac{\pi}{2}$, $-\pi \leq \psi' \leq \pi$): $dV_2 = r^2 \cos \psi' d\psi' d\psi d\varphi dr$.

Le faisceau $O_2 T_2 C$ correspondant à une double diffusion est diffracté par dV_2 suivant un angle $2\theta_2$ parallèlement à $O_1 T_1 C$; son intensité s'écrit en appelant P_2 et A_2 les facteurs de polarisation et d'absorption:

$$dI(2) = E_0 \sigma_e^2 \frac{n^2}{R^2} P_2 A_2 i(2\theta_1, \varphi_0 + \varphi, \frac{\pi}{2}) i(2\theta_2, \varphi_0, x) \cos \psi' d\psi' d\psi d\varphi dr dl. \quad (13)$$

L'application de la relation fondamentale de la trigonométrie sphérique permet d'exprimer l'angle x entre $O_1 O_2$ et l'axe d'isotropie:

$$\cos x = \cos \psi' \sin (\varphi_0 + \varphi). \quad (14)$$

Les facteurs P_2 et A_2 ont respectivement pour expressions:

$$P_2 = \frac{1}{1 + \cos^2 2\alpha} \left\{ \cos^2 2\alpha [\cos^2 2\theta_1 + \cos^2 2\theta_2 + (\cos 2\theta_1 \cos 2\theta_2 - \cos 2\theta)^2] + \sin^2 2\alpha \left[\frac{1 + \cos^2 2\theta_2}{\sin^2 2\theta} (\cos^2 2\theta_1 + \cos^2 2\theta_2 - 2 \cos 2\theta \cos 2\theta_1 \cos 2\theta_2) - \cos^2 2\theta_2 \right] \right\} \quad (15)$$

où

$$\cos 2\theta_1 = \cos \theta \sin \psi' + \sin \theta \cos \psi' \cos \varphi', \quad \cos 2\theta_2 = \cos \theta \sin \psi' - \sin \psi' \cos \varphi'; \quad (16)$$

$$A_2 = \exp \left\{ -\mu \left[\frac{h}{\cos \theta} + r' \left(1 - \frac{\sin \psi'}{\cos \theta} \right) \right] \right\}. \quad (17)$$

L'intensité totale de double diffusion s'écrit alors:

$$I(2) = 2E_0 \sigma_e^2 \frac{n^2}{R^2} \int_{\varphi=0}^{\varphi=\pi} \int_{\psi'=-\frac{\pi}{2}}^{\psi'=\frac{\pi}{2}} \left[\int_{l=0}^{l=h/\cos \theta} \int_{r'=0}^{r'=r'_M} A_2 dr' dl \right] P_2 i(2\theta_1, \varphi_0 + \varphi', \frac{\pi}{2}) i(2\theta_2, \varphi_0, x) \cos \psi' d\psi' d\varphi'. \quad (18)$$

r'_M est la borne supérieure de la variable r' , sa valeur dépend de la position de O_2 par rapport au plan ($Y'Z$); cependant l'intégrale entre crochets du second membre de l'équation précédente peut s'écrire sous une forme unique A' :

$$A' = \frac{\exp(-\mu h / \cos \theta)}{\mu^2 (\cos \theta - \sin \psi')^2} \left\{ \mu h (\cos \theta - \sin \psi') - \cos \theta / \sin \psi' / [1 - \exp(-\mu h \frac{\cos \theta - \sin \psi'}{\cos \theta / \sin \psi'})] \right\}, \quad (19)$$

avec dans le cas particulier où

$$A'_0 = \frac{h^2}{2 \cos^2 \theta} \exp(-\mu h / \cos \theta). \quad (20)$$

L'expression du rapport des intensités de double et simple diffusions se déduit des relations (18), (19), (20), (15) d'une part et (12) d'autre part:

$$\begin{aligned} \frac{I(2)}{I(1)} &= \frac{2 n \sigma_e \cos \theta}{\mu^2 h (1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta) i(2\theta, \varphi_0, \frac{\pi}{2})} \int_{\varphi'=0}^{\varphi'=\pi} \left[\int_{\psi'=\frac{\pi}{2}}^{\psi'=\psi'_0 - \epsilon} \int_{\psi'=\psi'_0 + \epsilon}^{\psi'=\frac{\pi}{2}} G(A_2) + \frac{\mu^2 h^2}{2 \cos^2 \theta} \int_{\psi'=\psi'_0 + \epsilon}^{\psi'=\psi'_0 + \epsilon} \right] G(P_2) \\ &\times i(2\theta_1, \varphi_0 + \varphi', \frac{\pi}{2}) i(2\theta_2, \varphi_0, x) \cos \psi' d\psi' d\varphi', \end{aligned} \quad (21)$$

avec

$$G(A_2) = \mu^2 A' \exp(\mu h / \cos \theta) \text{ et } G(P_2) = P_2 (1 + \cos^2 2\alpha) \quad (22)$$

Ce rapport peut être calculé numériquement sur ordinateur à partir d'une valeur donnée de φ_0 , pour chaque valeur de θ , ($0 < \theta < \frac{\pi}{2}$); les angles $2\theta_1$ et $2\theta_2$ sont donnés par les formules (16); les valeurs de $i(2\theta, \varphi_0, \frac{\pi}{2})$ [respectivement $i(2\theta_1, \varphi_0 + \varphi, \frac{\pi}{2})$; $i(2\theta_2, \varphi_0, x)$, x étant obtenu par la relation (14)], sont déduites de l'expérience: après élimination des effets d'absorption et de polarisation, l'intensité expérimentale est normalisée et corrigée de l'effet Compton.

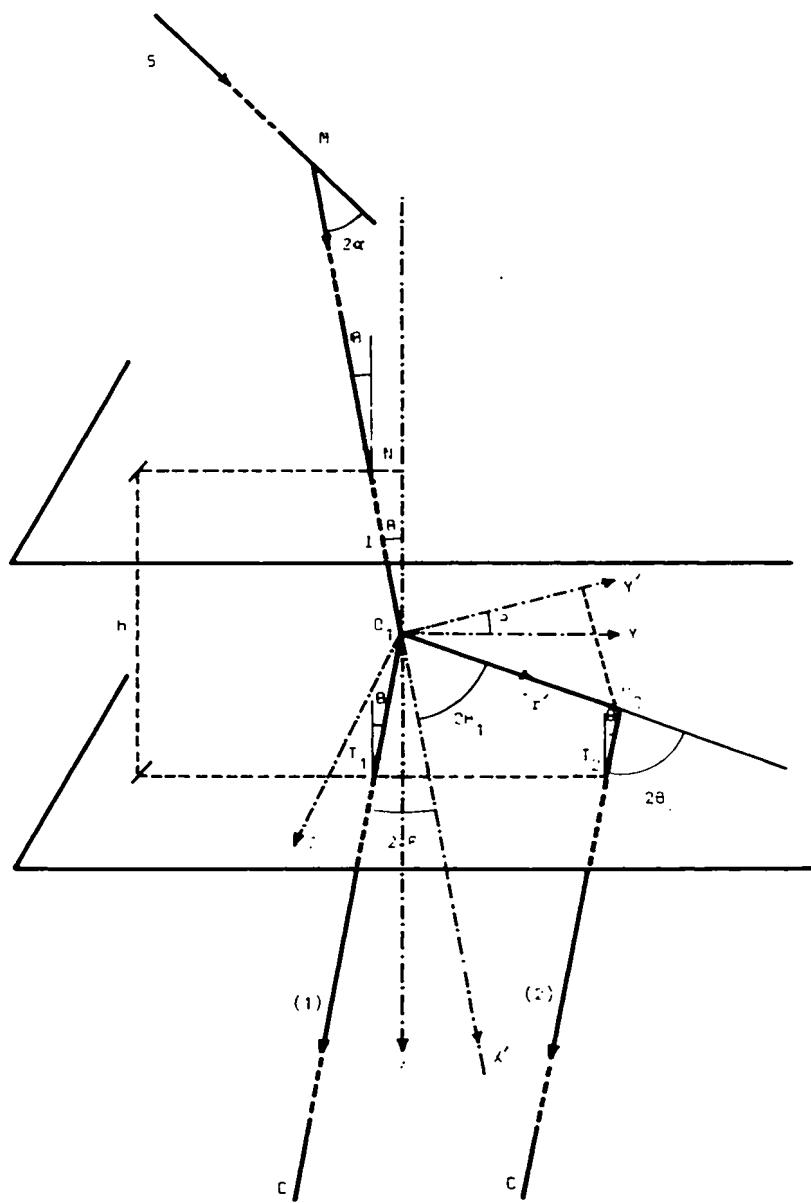


FIGURE 4 Diffusion dans le plan équatorial.

(b) *Approximation dans le cas de la diffusion dans la section équatoriale.* Le diagramme de diffraction d'une phase nématische orientée présente essentiellement deux croissants intenses qui se réduiraient à deux taches situées dans le plan équatorial, dans le cas où le milieu serait rigoureusement orienté. Dans cette hypothèse, les rayonnements incident et diffusé sont contenus dans ce plan (Figure 4); ils sont également perpendiculaires à l'axe d'isotropie de sorte que le pouvoir diffusant n'est plus fonction que de 2θ .

L'intensité de simple diffusion s'exprime alors suivant la relation (12), en remplaçant $i(2\theta, \varphi_0, \pi/2)$ par $i(2\theta)$.

Introduisons le trièdre trirectangle $X'Y'Z'$ déduit de XYZ par une rotation de l'angle d'incidence θ autour de l'axe Z ; les notations du paragraphe précédent étant conservées, l'élément de volume dV_2 s'écrit:

$$dV_2 = 2r'^2 \sin 2\theta_1 d\theta_1 d\varphi. \quad (23)$$

En accord avec l'expérience, on peut négliger les intensités diffusées sous des angles supérieurs à $\pi/2$; d'autre part il faut tenir compte de l'aspect réel du diagramme de diffraction; or l'exploration de ce diagramme montre que l'ensemble de l'intensité diffusée peut être ramenée à 2 portions d'anneau limitées par un angle au centre $2\varphi_a$ (dans notre cas $2\varphi_a < \pi/3$) et d'intensité égale à l'intensité diffusée dans la section équatoriale.

Le calcul de $I(2)$ s'effectue alors suivant l'équation:

$$I(2) = 8E_0\sigma_e^2 \frac{n^2}{R^2} \int_{\varphi=0}^{\varphi=\varphi_a} \int_{\theta_1=0}^{\theta_1=\frac{\pi}{4}} \int_{l=0}^{l=h/\cos\theta} \int_{r'=0}^{r'=\frac{h-l\cos\theta}{\cos(2\theta_1+\theta)}} P_2 A_2 i(2\theta_1) i(2\theta_2) \sin 2\theta_1 dr' dl d\theta_1 d\varphi \quad (24)$$

où le facteur de polarisation s'écrit:

$$P_2 = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta_1 \cos^2 2\theta_2}{1 + \cos^2 2\alpha}, \quad \text{avec } \cos 2\theta_2 = \cos(2\theta_1 + 2\theta); \quad (25)$$

l'intégrale A' du facteur d'absorption par rapport aux variables r' et φ s'exprime suivant (19), (en remplaçant $\sin \psi'$ par $\cos(2\theta_1 + \theta)$ et en supprimant les symboles de valeurs absolues). On obtient:

$$I(2) = 8\varphi_a \frac{E_0\sigma_e^2 n^2}{R^2} \left[A'_0 \int_{\theta_1=0}^{\theta_1=\epsilon} + \int_{\theta_1=\epsilon}^{\theta_1=\frac{\pi}{4}} A' \right] P_2 i(2\theta_1) i(2\theta_2) \sin 2\theta_1 d\theta_1. \quad (26)$$

Le second membre de l'équation précédente se décompose en une somme de deux termes, l'un contenant l'intégrale en θ_1 au voisinage de $\theta_1 = 0$ l'autre contenant l'intégrale en θ_1 entre les bornes ϵ et $\pi/4$. Le calcul du premier terme

effectué en considérant ϵ comme la limite expérimentale que l'on pourrait théoriquement atteindre ($\epsilon \approx 1 à 2$), montre que sa contribution au rapport $I(2)/I(1)$ est négligeable. Ce rapport s'écrit finalement:

$$\frac{I(2)}{I(1)} = 8 \varphi_a \frac{n \sigma_e \cos \theta}{\mu^2 h (1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta) i(2\theta)} \int_{\theta_1=\epsilon}^{\theta_1=\frac{\pi}{4}} \frac{\mu h [\cos \theta - \cos(2\theta_1 + \theta)] - \cos \theta \cos(2\theta_1 + \theta) [1 - e^{-\mu h} \frac{\cos \theta - \cos(2\theta_1 + \theta)}{\cos \theta \cos(2\theta_1 + \theta)}]}{\cos \theta - \cos(2\theta_1 + \theta)} \times (1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta_1 \cos^2 2\theta_2) i(2\theta_1) i(2\theta_2) \sin 2\theta_1 d\theta_1. \quad (27)$$

Cette formule est plus maniable que celle qui se déduit de (21) en posant $\varphi_0 = 0$, et permet de donner avec suffisamment de précision l'ordre de grandeur de la correction de double diffusion sur l'intensité diffusée dans le plan équatorial, intensité qui est la plus intéressante dans l'étude de la structure des cristaux liquides nématiques. L'étude numérique de cette correction montre que le rapport $Q(s) = I(2)/I(1)$ est sensible aux variations de $i(s)$; il est de l'ordre de 10% dans le domaine utilisé pour la mise à l'échelle; il augmente d'autre part très rapidement aux très grandes valeurs de s , d'où la nécessité d'utiliser dans ce domaine, un montage par réflexion: dans ce cas en effet, $Q(s)$ est au contraire faible.

En conclusion, après l'étude de la correction de double diffusion, l'intensité expérimentale $I_{exp}(s)$ doit être multipliée par un facteur correctif $D(s) = 1 - Q(s)$; le résultat obtenu est alors soumis une nouvelle fois aux trois corrections précédentes et permet ainsi d'obtenir avec une plus grande précision le pouvoir diffusant d'un élément, après élimination de l'effet Compton.

Il faudrait, pour être plus rigoureux, tenir compte de la divergence du faisceau et de la largeur de la fente de mesure; cependant ces deux dernières corrections sont faibles lorsqu'on utilise un monochromateur. Il faudrait enfin pour être complet, introduire également la correction de hauteur de fente.

2. Influence de la Limitation de l'Espace Reciproque sur les Fonctions de Distribution. Les mesures de l'intensité diffusée $I_{exp}(s)$ sont expérimentalement limitées à des régions $s \leq s_M$; on doit donc introduire, dans le calcul pratique des fonctions de distributions, la valeur s_M comme borne supérieure de l'intégrale de (1). Ceci revient à multiplier $I(s)$ par une fonction de coupure valant 1 pour $s \leq s_M$ et 0 au-delà; la fonction de distribution calculée est alors convoluee par la transformée de Fourier-Bessel de la fonction de coupure.

On peut illustrer l'effet de diffraction qui résulte de cette opération, en

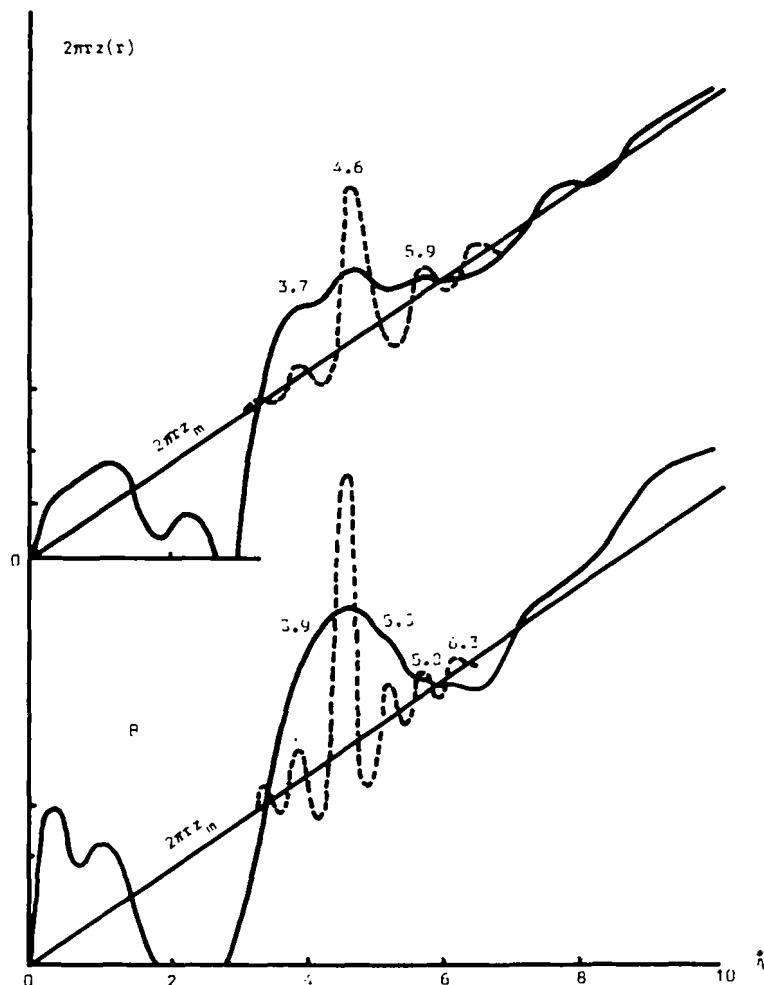


FIGURE 5 Paraazoxyanisole 100°C. Influence de l'effet de diffraction sur les distributions cylindriques d'atomes. A: $s_M = 8,28 \text{ \AA}^{-1}$; $\Delta = 11,92 \text{ \AA}^{-1}$.

calculant par inversion de l'intégrale de Fourier-Bessel une fonction de distribution d'atomes pour une préparation orientée de PAA en surfusion (100°C). La Figure 5 représente les fonctions de distribution correspondant aux deux valeurs $8,28 \text{ \AA}^{-1}$ et $11,92 \text{ \AA}^{-1}$ de s_M . On constate que les courbes obtenues présentent toutes deux un maximum à $4,6 \text{ \AA}$, mais que les maximums secondaires à $3,7 \text{ \AA}$ et $5,9 \text{ \AA}$ présent sur la distribution correspondant à $s_M = 8,28 \text{ \AA}^{-1}$ n'apparaissent pas sur l'autre distribution. Il paraît donc intéressant d'effectuer une étude sys-

tématique de cet effet de diffraction, de façon à prévoir, à partir de la connaissance du graphe de $I(s)$ et de la borne s_M , la position du pic principal de la fonction de distribution et celle des pics de diffraction.⁹

Exprimons la fonction de distribution sous la forme d'une somme de gaussiennes:

$$2\pi r z(r) = \sum_k z_k(r), \quad (28)$$

où l'expression normalisée de $z_k(r)$ est:

$$z_k(r) = \frac{h_k}{\sqrt{\pi}} \exp [-(r - l_k)^2 \times h^2 k]; \quad (29)$$

$h_k/\sqrt{\pi}$ est la hauteur du k ème pic, l_k est la distance du k ème pic à l'origine.

Seule l'intégrale du second membre de (1) est sensible à la limitation de l'espace réciproque; d'autre part, le but du calcul est la mise en évidence de l'effet de diffraction sur un pic donné; il suffit donc d'examiner l'équation:

$$\frac{z_k(r)}{r} = \int_0^\infty I_k(s) J_0(sr) s ds \quad (30)$$

La transformée de Fourier-Bessel réciproque s'écrit:

$$I_k(s) = \int_0^\infty z_k(r) J_0(sr) dr \quad (31)$$

Le calcul effectué à partir de l'expression (29), est généralement basé sur l'hypothèse que les pics sont aigus.¹⁰ On obtient toutefois les mêmes résultats, en ce qui concerne les positions des pics de diffraction, en substituant une fonction de Dirac à la fonction gaussienne:

$$z_k(r) = \delta(r - l_k); \quad (32)$$

$\delta(r - l_k)$ est par définition la limite, lorsque h_k tend vers l'infini, de la fonction (29).

On obtient alors:

$$I_k(s) = \int_0^\infty \delta(r - l_k) J_0(sr) dr = J_0(sl_k), \quad (33)$$

d'où

$$z_k(r) = r \int_0^\infty J_0(sl_k) J_0(sr) s ds. \quad (34)$$

Limitons l'espace réciproque à $s = s_M$, et appelons $z'_k(r)$ la fonction correspondante:

$$z'_k(r) = r \int_0^{s_M} J_0(sl_k) J_0(sr) s ds. \quad (35)$$

On reconnaît les intégrales de Lommel qui donnent les deux résultats:

$$z'_k(r) = \frac{s_M r}{r^2 - l_k^2} [r J_0(s_M l_k) J_1(s_M r) - l_k J_0(s_M r) J_1(s_M l_k)] \text{ pour } r \neq l_k, \quad (36)$$

$$z'_k(l_k) = \frac{s_M l_k}{2} [J_0(s_M l_k)]^2 + [J_1(s_M l_k)]^2 \text{ pour } r = l_k; \quad (37)$$

J_1 est la fonction de Bessel du premier ordre; la relation (37) donne la hauteur du pic d'ordre k .

Le calcul effectué à partir de l'expression (29) conduit aux mêmes relations pondérées par un facteur multiplicatif $\exp(-s_M^2/4 h_k^2)$.

La connaissance de la position l_k du pic de la fonction de distribution, permet à l'aide de résultats précédents, de prévoir les positions des pics dus à la limitation de l'espace réciproque; cependant l_k n'est pas connu à priori; on peut toutefois le déduire de la position du maximum d'intensité, dans la section équatoriale, du principal croissant de diffusion, et plus précisément de la position du pic correspondant de la fonction $s I(s)$, en traitant ce pic comme un pic de Dirac:

$$z_k(r) = \int_0^\infty \delta(s - s_p) J_0(sr) ds = J_0(s_p r), \quad (38)$$

où s_p est la position du maximum dans l'espace réciproque.

La méthode n'est valable que si le cliché présente un seul maximum très intense qu'on peut traiter comme discret; il suffit alors de chercher le premier maximum de $s_p r$, c'est à dire la valeur de r qui annule $J_1(s_p r)$.

Dans le cas étudié ici, on trouve $l_k = 4,6 \text{ \AA}$ qui est effectivement la position du maximum principal des fonctions obtenues par le calcul de l'intégrale de Fourier-Bessel. Les fonctions $z'_k(r)$ calculées pour les valeurs $s_M = 8,28 \text{ \AA}^{-1}$ et $s_M = 11,92 \text{ \AA}^{-1}$ permettent de localiser les pics parasites dus à ces limitations de l'espace réciproque; les courbes en pointillés sur la Figure 5 représentent l'effet de diffraction dans les deux cas: on voit que les maximums $3,7 \text{ \AA}$ et $5,9 \text{ \AA}$ sur la distribution A , correspondant aux deux premiers pics secondaires dus à l'effet de diffraction; ces maximums n'apparaissent pas sur la distribution B , on trouve néanmoins de légères oscillations à $5,3 \text{ \AA}$, $5,8 \text{ \AA}$ et $6,3 \text{ \AA}$ qui correspondent aux premier, second et troisième maximums secondaires dus à l'effet de diffraction.

Pour se débarrasser de l'effet de diffraction on peut appliquer un facteur de convergence de la forme $\exp(-as^2)$, mais ceci au prix d'une nouvelle convolution de la fonction de distribution. On diminue alors ce dernier effet, en utilisant des fonctions telles que $I(s)$ soit le plus petit possible, mais il est alors nécessaire de connaître $I(s)$ aux grandes valeurs de s ; cette condition est difficile à réaliser dans un montage par transmission; il est alors préférable d'opérer par réflexion et de raccorder les valeurs de l'intensité diffusée par réflexion et par transmission, dans le domaine des valeurs de s commun aux deux montages.

Il est également possible d'éliminer les pics parasites de diffraction par la méthode itérative de Kaplov, Strong et Averbach¹¹ que ces auteurs ont appliquée dans le calcul de fonctions de distribution radiales. Cette méthode a l'avantage de supprimer les effets dus à l'utilisation d'un facteur de convergence.

L'examen, à la lumière de l'étude précédente, des fonctions de distribution publiées à ce jour en particulier pour le PAA,² montre l'existence de nombreux pics supplémentaires absents dans nos résultats; or dans ces expériences les valeurs de l'intensité diffusée ne sont pas connues au-delà de $s_M = 7 \text{ \AA}^{-1}$: le montage utilisé, montage par transmission sur film photographique plan, ne permet pas de connaître $I_{\text{exp}}(s)$ aux grandes valeurs de s ; il est donc permis de supposer que ces fonctions de distribution sont perturbées par l'effet de diffraction; en particulier elles présentent un maximum à 3,7 Å attribué généralement à la plus courte distance d'approche entre molécules voisines; à notre avis c'est un pic parasite de diffraction.

3. Distributions Cylindriques d'Axes Moléculaires. La fonction de distribution cylindrique d'axes moléculaires peut être calculée par la formule (1) si l'on connaît la fonction interférence donnée par l'expression:

$$I(s) = \frac{i(s) - \overline{F^2}(s)}{\overline{F}(s)^2} . \quad (39)$$

Le pouvoir diffusant $i(s)$ est obtenu à partir de l'intensité expérimentale diffusée dans la section équatoriale, corrigée de la double diffusion de l'absorption et de la polarisation, mise à l'échelle en appliquant par exemple la conservation de l'intensité diffusée par une molécule dans le plan équatorial de l'espace réciproque¹¹, et diminuée enfin de l'effet Compton.

La détermination de $I(s)$ nécessite la connaissance de $\overline{F^2}(s)$ moyenne du carré du facteur de structure de la molécule, et de $\overline{F}(s)^2$ carré du facteur de structure moyen; elle nécessite donc une hypothèse sur la structure de la molécule. Le modèle de structure moléculaire est généralement choisi d'après les principes élémentaires de stéréochimie. Les positions des atomes sont déduites des notions d'encombrement, et de la connaissance du rayon de Van der Waals des atomes et des longueurs des liaisons covalentes.

On calcule alors $\overline{F^2}(s)$ et $|\overline{F}(s)|^2$ par les formules:

$$\overline{F(s)^2} = \sum_j \sum_k f_j(s) f_k(s) J_0(sr_{jk}) , \quad (40)$$

$$|\overline{F(s)}|^2 = |\sum_j f_j(s) J_0(sr_j)|^2 ; \quad (41)$$

$f(s)$ désigne le facteur de diffusion atomique, r_j est la distance à l'axe de l'atome j , r_{jk} est la distance entre les atomes j et k en projection sur un plan perpendiculaire à l'axe moléculaire.

On montre facilement que l'expression de $|F(s)|^2$ n'est valable que si la molécule est centrée en projection; cette expression suppose également que la molécule peut prendre toutes les orientations possibles autour de l'axe moléculaire, sans influencer l'orientation des molécules voisines; cette hypothèse n'est sans doute pas vérifiée aux petites valeurs de r , les fonctions $w(r)$ ou $z(r)$ n'ayant plus la symétrie cylindrique⁶. Le calcul de $\overline{|F(s)|^2}$ nécessite en outre le choix d'un axe moléculaire; cet axe doit passer le barycentre de la molécule qui est le centre de symétrie si on admet que tous les atomes de facteur de diffusion notable possèdent le facteur de diffusion de l'atome de carbone. Le choix de l'axe moléculaire n'est pas toujours évident; il existe toutefois une condition impérative: l'axe moléculaire doit passer par un atome; en effet, dans le cas contraire, la densité électronique en projection est nulle au centre; l'intégrale $\int_0^\infty 2\pi s F(s) ds$, qui représente la densité des électrons à l'origine, est nulle et $F(s)$ va donc s'annuler au moins une fois; $\overline{F(s)^2}$ qui figure au dénominateur de l'expression (39) présente alors un minimum nul et la méthode devient inapplicable.

Nous avons, dans le cas du paraazoxyanisole essayé plusieurs hypothèses⁶; dans le cas de molécules telles que celles des azoxybenzènes, il semble que le critère essentiel qui décide du choix de l'axe soit le nombre d'atomes sur l'axe: lorsque ce nombre est élevé, on a une masse diffusante importante à l'origine sur le plan équatorial et les résultats obtenus ne conduisent à aucune impossibilité du point de vue stérique.¹²

Remarque. La ponctualisation de la molécule fait apparaître des pics très aigus sur le graphe de la fonction $I(s)$ lorsque $\overline{F(s)^2}$ passe par des minimums, ce qui entraîne un rôle prédominant des effets de diffraction; il devient alors très difficile de prévoir l'allure de ce phénomène puisqu'on ne peut plus se placer dans l'approximation d'un seul pic aigu (§2). Seule l'application d'un facteur de convergence progressivement croissant peut permettre l'élimination des pics parasites de diffraction.

CONCLUSION

Nous avons étudié dans cet article le problème du calcul pratique des fonctions de distributions. Il ressort de cette analyse que la connaissance précise de l'intensité diffusée aux grands angles est nécessaire si on veut effectuer un travail correct; en effet, la connaissance de cette intensité permet des mises à l'échelle plus exactes et diminue le rôle des effets de diffraction et de la convolution imposée par l'application d'un facteur de convergence.

Nous avons ainsi pu constater qu'il existe actuellement peu de résultats numériques corrects, concernant les distributions cylindriques d'atomes dans les phases nématiques orientées.

Nous examinerons dans la deuxième partie de cette publication le problème

de l'ordre à courte distance, en interprétant les résultats obtenus pour le para-azoxyanisole.¹²

Bibliographie

1. Chistyakov, I. G. and Vainshtein, B. K., *Crystallographia* 8, 570 (1963).
2. Chistyakov, I. G., Chaikovski, V. M., *Soviet Physics Crystallography* 12 N 5 (1968).
3. Vainshtein, B. K., *Diffraction of X-rays by Chain Molecules*, Elsevier, 1966.
4. de Vries, A., *Acta Cryst.* A 28, 659 (1972).
5. de Vries, A., *J. Chem. Phys.* 56, 9, 4489 (1972).
6. Delord, P., "Diffusion des rayons X par une phase nématische orientée", Thèse, Montpellier, C.N.R.S. A.O 4372 (1970).
7. Warren, B. E. and Mozzi, R. L., *Acta Cryst.* 21, 459 (1966).
8. Malet, G., Cabos, C., Escande, A. et Delord, P., *J. Appl. Cryst.* 6, (à paraître) (1973).
9. Delord, P. et Malet, G., *C.R. Acad. Sci. Paris*, 270, 1107 (1970).
10. Sugawara, T. *Sci Reports Research Int. Tohoku University*, A. 3, 39 (1951).
11. Kaplow, R., Strong, S. L. and Averbach, B. L., *Phys. Rev.*, 1938, 5 A, A 1336 (1965).
12. Delord, P. et Malet, G., *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, "Diffusion des rayons X par une phase nématische orientée. II-L'ordre à courte distance dans le para-azoxyanisole" (à paraître).