LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

FACTEURS DE CORRECTION DANS LES MESURES DE LA DIFFUSION DES RAYONS X AUX FAIBLES ANGLES

Par A. GUINIER et G. FOURNET.

Sommaire. — Dans la réalisation expérimentale des expériences de diffusion des rayons X à de très faibles angles, on limite généralement les faisceaux par des fentes au lieu de trous fins.

Ce dispositif a pour effet de modifier la variation avec l'angle de l'intensité diffusée. L'importance de cet effet est calculée dans des cas variés. Une méthode de corrections absolument générale est donnée, ainsi que quelques applications de celle-ci.

Les phénomènes de diffraction des rayons X à de très petits angles (inférieurs à 3 ou 4°) ont l'intérêt de permettre l'étude de la structure de la matière à une échelle de quelques dizaines à quelques centaines d'angströms; c'est dans ce domaine angulaire qu'apparaissent d'une part, les raies de diffraction correspondant à des distances inter-réticulaires de cet ordre de grandeur et, d'autre part, la diffusion continue provoquée par de très petites particules. Dans ce dernier cas, de la variation de l'intensité diffusée avec l'angle $i(\varepsilon)$, on peut déduire des données sur la taille et la forme des particules diffusantes. L'interprétation des diagrammes exige donc de connaître cette fonction $i(\varepsilon)$ avec une bonne précision. Le but de cet article est d'attirer l'attention sur certaines difficultés qui se présentent dans la détermination de la fonction $i(\varepsilon)$ à partir des résultats expérimentaux et d'indiquer une méthode pour obtenir une fonction $i(\varepsilon)$ correcte.

Influence des dimensions du faisceau primaire sur l'intensité diffusée mesurée. — Le schéma des chambres utilisées pour les mesures de diffusion aux petits angles est très simple (*fig. 1*). Un pinceau de rayons X, défini par deux diaphragmes F_1 et F_2 , traverse l'échantillon E . Le film est placé à une distance D normalement au faisceau direct. Si les diaphragmes étaient infiniment petits, à chaque point M du plan correspondrait un angle de diffusion bien déterminé. Tel n'est pas le cas

dans la pratique. Mais le fait particulier aux expériences de diffusion aux petits angles est que l'imprécision sur ε a une grande importance, car celle-ci est en valeur relative, d'autant plus grande que ε est plus petit. D'où la nécessité de faire des corrections qui sont inutiles dans les expériences usuelles où les angles utilisés sont grands.

Fig. 1.

L'angle de diffusion des rayons arrivant au point M du film est compris entre α_M et β_M . L'intensité mesurée en M est donc

$$I_M = C \int_{\alpha_M}^{\beta_M} i(\varepsilon) f_M(\varepsilon) d\varepsilon,$$

C'est une constante, $f_M(\varepsilon)$, la probabilité pour laquelle un rayon arrivant en M ait été diffusé sous l'angle ε . Ceci suppose que dans le faisceau primaire l'énergie arrivant aux différents points de l'échantillon est la même. Pratiquement, dans la plupart des montages, F_1 et F_2 sont des fentes. Elles définissent

donc un faisceau plat. En outre, dans le montage que nous employons, le faisceau est issu d'un monochromateur à quartz courbé et vient converger dans le plan du film sur un segment de droite PQ qui a moins de $1/10^e$ de millimètre de largeur. Nous pouvons donc négliger la correction due à la largeur du faisceau et ne considérer que celle due à la hauteur de celui-ci.

Fig. 2.

Sur le cliché (fig. 2), la trace PQ du faisceau est entourée de la tache due aux rayons diffusés aux faibles angles. On explore au microphotomètre cette tache le long de la droite $x'x$ médiatrice de PQ. Nous négligerons la hauteur de la partie explorée par le microphotomètre, car nous considérons principalement le cas des fentes PQ assez hautes pour que l'intensité au voisinage de M ne dépende que de la distance à l'axe PQ.

L'élément dt du faisceau, situé en R, de coordonnées $(0, t)$ contient une intensité primaire proportionnelle à dt , les rayons étant supposés tous normaux au plan du film; il est aisé de voir que la légère divergence du faisceau dans le plan vertical n'a qu'une influence de deuxième ordre. L'angle sous lequel ont été diffusés les rayons parvenant en M($x, 0$) et provenant de l'élément de faisceau considéré est

$$\varepsilon = \frac{RM}{\rho} = \frac{\sqrt{x^2 + t^2}}{D},$$

et l'intensité élémentaire,

$$dI = C i \left(\frac{\sqrt{x^2 + t^2}}{D} \right) dt.$$

Donc l'intensité mesurée est

$$I = C \int_{-A}^{+A} i \left(\frac{\sqrt{x^2 + t^2}}{D} \right) dt.$$

Si l'on négligeait la hauteur du faisceau (quand x est grand ou A petit) au point M correspondrait l'angle de diffusion $\varepsilon = \frac{x}{D}$.

On voit donc qu'en réalité ce n'est pas $i(\varepsilon)$ que

donne l'enregistrement microphotométrique, mais

$$I(\varepsilon) = C \int_{-A}^{+A} i \left(\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}} \right) dt. \quad (1)$$

Les fonctions $i(\varepsilon)$ sont toujours rapidement décroissantes. Dans ces conditions, quand ε est petit, $I(\varepsilon)$ peut se mettre avec une bonne approximation sous la forme

$$I(\varepsilon) = 2C \int_0^A i \left(\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}} \right) dt. \quad (1 \text{ bis})$$

Nous adopterons cette seconde formule parce que l'approximation est suffisante dans la partie centrale de la courbe $i(\varepsilon)$, qui est la plus importante pour l'interprétation théorique. Par exemple, si $A = 4$ mm, pour une distance échantillon film $D = 80$ mm et avec le rayonnement $\text{Cu } K\gamma$, la différence entre (1) et (1 bis) est plus petite que 2 pour 100, dans le cas de la diffraction par des particules d'un diamètre plus grand qu'une quarantaine d'angströms.

Emploi de la formule approchée pour l'intensité diffusée. — Les formules (1) et (1 bis) se simplifient remarquablement dans le cas où l'on fait usage de formules exponentielles pour représenter la fonction $i(\varepsilon)$.

Quand l'échantillon est composé de particules identiques et pas trop serrées, la théorie [1] donne une valeur approchée pour ε petit de l'intensité diffusée de la forme suivante :

$$i(\varepsilon) = i_0 e^{-\frac{1}{\lambda^2} \frac{\pi^2}{3} \rho^2 \varepsilon^2}, \quad (2)$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement et ρ une grandeur caractéristique de la particule, son rayon de giration (voir réf. [1]). Cherchons quelle est la courbe expérimentale correspondant à la fonction (2) quand l'expérience est faite avec des faisceaux très hauts. La transformation de (2) selon (1 bis) est

$$I(\varepsilon) = i_0 \frac{\sqrt{3} \lambda D}{4 \sqrt{\pi} \rho} e^{-\frac{1}{3} \frac{\pi^2}{\lambda^2} \rho^2 \varepsilon^2} = h i(\varepsilon). \quad (3)$$

Nous retrouvons, à un facteur numérique près, la fonction $i(\varepsilon)$ (1). — D'après ce résultat, déjà indiqué par Hosemann [2] il semblerait que l'on pourrait faire des mesures correctes de la grandeur ρ en employant directement la courbe expérimentale définissant $I(\varepsilon)$. Il n'y aurait pas de correction à faire. Mais il faut remarquer que l'intégrale (1 bis) fait intervenir la fonction $i(\varepsilon)$ pour toutes les valeurs de ε et que le résultat (3) est une conséquence des propriétés de l'exponentielle, alors que l'approximation (2) n'est valable que pour les très faibles angles. On doit donc se demander si l'égalité (3)

(1) Ce résultat est valable aussi dans le cas d'un faisceau de hauteur finie A .

est encore valable par une fonction $i(\varepsilon)$ donnant rigoureusement l'intensité diffusée par des particules données.

Calcul exact de l'influence de la hauteur des fentes. — *a. CAS DE PARTICULES SPHÉRIQUES.* — Dans le cas des particules sphériques de rayon R , on connaît [1] la forme exacte de la fonction

$$i_s(\varepsilon) = i_0 \Phi^2\left(\frac{2\pi R}{\lambda} \varepsilon\right), \quad (4)$$

où

$$\Phi(x) = 3 \frac{\sin x - x \cos x}{x^3}.$$

En développant $\log_e i_s$ suivant les puissances de ε^2 on trouve

$$\log_e i_s(\varepsilon) = \log_e i_0 - \frac{4\pi^2}{3\lambda^2} \frac{3R^2}{5} \varepsilon^2 + \dots \varepsilon^4 + \dots, \quad (4bis)$$

ce qui donne comme exponentielle approchée

$$i_s(\varepsilon) = i_0 e^{-\frac{4\pi^2}{3\lambda^2} \frac{3R^2}{5} \varepsilon^2}.$$

Nous retrouvons ainsi la formule générale (2), puisque le rayon de giration de la sphère est

$$\rho = \sqrt{\frac{3}{5}} R.$$

Pour calculer l'intensité mesurée avec un faisceau de grande hauteur $I_s(\varepsilon)$, nous utilisons l'intégrale (1 bis). Le développement de $\log_e I_s$ obtenu est

$$\log_e I_s(\varepsilon) = \log_e I_0 - 1,071 \frac{4\pi^2}{3\lambda^2} \frac{3R^2}{5} \varepsilon^2 + \dots \varepsilon^4 + \dots \quad (5)$$

Donc l'exponentielle approchée n'est pas la même que pour i_s , c'est-à-dire que la relation (3) n'est pas valable, même en première approximation.

La méthode usuelle de dépouillement des diagrammes de diffusion centrale consiste à construire la courbe $(\log_e i, \varepsilon^2)$. D'après (4 bis) la pente de la tangente à l'origine est proportionnelle à R^2 ou ρ^2 . Si donc on construit cette courbe d'après les résultats de l'expérience sans correction, la formule (5) montre que l'on fait dans les déterminations de R une erreur de 3,6 pour 100.

b. CAS DES ELLIPSOÏDES DE RÉVOLUTION. — L'erreur dans le cas de la sphère n'est pas considérable, mais elle peut le devenir pour des particules d'autres formes. Considérons des ellipsoïdes de révolution d'axes $2R$, $2R$, $2\nu R$. On connaît aussi [1] dans ce cas l'expression exacte de l'intensité diffusée.

$$i_E(\varepsilon) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \Phi^2\left[g(\theta) \frac{2\pi R}{\lambda} \varepsilon\right] \cos \theta d\theta$$

avec

$$g(\theta) = \sqrt{\cos^2 \theta + \nu^2 \sin^2 \theta}.$$

Le développement en série de $\log i_E(\varepsilon)$ est

$$\log_e i_E(\varepsilon) = \log_e i_0 - \frac{4\pi^2}{3\lambda^2} \rho^2 \varepsilon^2 + \dots,$$

le rayon de giration ρ étant égal à $\sqrt{\frac{2+\nu^2}{5}} R$.

L'intensité I_E mesurée expérimentalement avec des fentes hautes, comme pour le cas des sphères, est calculée par l'intégrale (1 bis) et le développement en série de $\log_e I_E$ est

$$\log_e I_E(\varepsilon) = \log_e I_0 - 1,071 \frac{4\pi^2}{3\lambda^2} \rho^2 p(\nu) \varepsilon^2 + \dots,$$

où la fonction $p(\nu)$ est définie par

$$0 < \nu < 1, \quad p(\nu) = \frac{3}{2(2+\nu^2)} \left[\frac{\nu \sqrt{1-\nu^2}}{\text{Arc sin } \sqrt{1-\nu^2}} + 1 \right];$$

$$\nu = 1, \quad p(1) = 1;$$

$$\nu > 1, \quad p(\nu) = \frac{3}{2(2+\nu^2)} \left[\frac{\nu \sqrt{\nu^2-1}}{\text{Arg sh } \sqrt{\nu^2-1}} + 1 \right].$$

Le rapport du rayon de giration mesuré d'après la courbe $(\log_e I_E, \varepsilon^2)$ et du rayon de giration correct est $k = \sqrt{1,071 p(\nu)}$. La courbe (fig. 3)

Fig. 3. — En ordonnées lire : $k = \sqrt{1,071 p(\nu)}$.

donne les variations de k en fonction de ν . Si l'erreur est petite pour des ellipsoïdes ayant un rapport d'axe voisin de 1, elle est de 10 pour 100 pour des ellipsoïdes infiniment plats et encore plus considérable pour des ellipsoïdes très allongés.

c. CAS DE PARTICULES QUELCONQUES. — Considérons des particules d'une certaine forme dont le rayon de giration est ρ . L'intensité diffusée sous l'angle ε est une fonction de ρ et ε

$$i = i(\varepsilon, \rho),$$

mais, dans toutes les formules ρ et ε n'interviennent que par leur produit [1]. Donc i est en réalité une fonction de $z = \varepsilon \rho$. Le développement de $\log_e i(\varepsilon)$

s'écrit

$$\log_e i(\varepsilon) = \log i_0 - \frac{4\pi^2}{3\lambda^2} \varepsilon^2 + \dots$$

sera

$$I(\varepsilon) = 2C \int_0^\infty i \left(\rho \sqrt{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}} \right) dt.$$

L'intensité observée pour des fentes infinies

Développons $I(\varepsilon)$ par rapport à ε

$$I(\varepsilon) = 2C \int_0^\infty \left\{ \left[i \left(\rho \sqrt{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}} \right) \right]_{\varepsilon=0} + \frac{\varepsilon}{1} \left[i' \left(\rho \sqrt{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}} \right) \frac{\frac{\varepsilon}{\rho}}{\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}}} \right]_{\varepsilon=0} + \dots \right. \\ \left. + \frac{\varepsilon^2}{2} \left[i'' \left(\rho \sqrt{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}} \right) \frac{\frac{\rho}{2} \sqrt{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}} - \rho \varepsilon}{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}} + i'' \left(\rho \sqrt{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}} \right) \frac{\frac{\rho^2 \varepsilon^2}{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}}}{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}} \right]_{\varepsilon=0} + \dots \right\} dt.$$

Soit

$$I(\varepsilon) = 2C \int_0^\infty \left\{ i \left(\rho \frac{t}{D} \right) + \frac{\varepsilon^2}{2} i' \left(\rho \frac{t}{D} \right) \frac{\frac{\rho}{2} \frac{t}{D}}{\frac{t^2}{D^2}} + \dots \right\} dt.$$

En posant $u = \rho \frac{t}{D}$, nous obtenons

$$I(\varepsilon) = 2C \int_0^\infty \frac{D}{\rho} i(u) du + 2C \frac{\varepsilon^2}{2} \int_0^\infty i'(u) \frac{\frac{\rho}{2} D}{u} du + \dots,$$

$$I(\varepsilon) = \frac{2CD}{\rho} \int_0^\infty i(u) du \left[1 + \frac{\frac{\rho^2 \varepsilon^2}{2}}{\int_0^\infty i(u) du} + \dots \right].$$

En prenant le logarithme de ce produit nous écrirons

$$\log_e I(\varepsilon) = \log_e I_0 - \frac{\rho^2 \varepsilon^2}{2} \frac{\left| \int_0^\infty i'(u) \frac{du}{u} \right|}{\int_0^\infty i(u) du} + \dots$$

Remarquons que la valeur de l'intégrale

$$\int_0^\infty i'(u) \frac{du}{u}$$

est toujours négative.

Nous voyons ici apparaître d'une façon générale ce que nous avons démontré pour les particules ellipsoïdales : la pente à l'origine de la courbe ($\log_e I, \varepsilon^2$) ne dépend pas seulement du rayon de giration ρ , mais aussi la forme de la particule par l'intermédiaire du facteur

$$\frac{\int_0^\infty i'(u) \frac{du}{u}}{\int_0^\infty i(u) du}.$$

d. CAS DES MÉLANGES DE PARTICULES. — Un

autre cas où la hauteur du faisceau influence la forme de la courbe de l'intensité mesurée est celui où l'échantillon est un mélange de particules de rayons de giration variés.

Si l'on emploie la loi approchée, I et i seront des sommes d'exponentielles dont les coefficients homologues sont différents, puisque d'après (3), $\frac{I}{i}$ fait intervenir ρ .

D'une façon générale, considérons une famille de particules de même forme, mais de rayons de giration ρ différents. Dans l'intensité totale, la contribution de chaque type de particules est proportionnelle à Mn^2 [1], M étant le nombre de particules du type considéré et n le nombre d'électrons contenus dans chacune de ces particules. Si l'on désigne par $p(\rho) d\rho$ la masse des particules dont le rayon de giration est compris entre ρ et $\rho + d\rho$ le nombre $M(\rho) d\rho$ de ces particules sera

$$M(\rho) d\rho = \frac{p(\rho) d\rho}{\text{volume} \times \text{masse spécifique}} = k_1 \frac{p(\rho) d\rho}{\rho^3},$$

de même le nombre d'électrons

$$n(\rho) = k_2 \text{ volume} = k_2 \rho^3.$$

L'intensité globale prend alors la forme

$$i_M(\varepsilon) = k_3 \int_0^\infty M(\rho) n^2(\rho) i(\varepsilon \rho) d\rho,$$

$$i_M(\varepsilon) = k_4 \int_0^\infty p(\rho) \rho^3 i(\varepsilon \rho) d\rho.$$

Le développement du logarithme de cette fonction nous donne

$$\log_e i_M(\varepsilon) = \log_e i_0 - \frac{4\pi^2}{3\lambda^2} \frac{\int_0^\infty p(\rho) \rho^5 d\rho}{\int_0^\infty p(\rho) \rho^3 d\rho} \varepsilon^2 + \dots$$

Par le procédé employé dans le paragraphe précédent nous avons calculé la fonction $I_M(\varepsilon)$ et le dévelop-

pement de son logarithme

$$\log_e I_M(\varepsilon) = \log_e I_{0M} - \frac{\left| \int_0^\infty i'(u) \frac{du}{u} \right| \int_0^\infty p(\rho) \rho^4 d\rho}{\int_0^\infty i(u) du \int_0^\infty p(\rho) \rho^2 d\rho} \varepsilon^2 + \dots$$

Nous voyons ici apparaître l'influence de la forme des particules. Le rayon de giration « moyen » n'est même plus le même pour i et I .

Méthode de correction de la courbe expérimentale. — Ces divers exemples montrent que si l'on veut exploiter les données de la diffusion aux petits angles avec précision, il est nécessaire de tenir compte de l'influence de la hauteur du faisceau. C'est ce qu'ont déjà signalé Shull et Roess [3], qui ont indiqué une méthode de correction. Ces auteurs utilisent les propriétés de la fonction exponentielle vis-à-vis de l'intégrale (1). Ils décomposent empiriquement la courbe exponentielle en une somme d'exponentielles

$$I(\varepsilon) = \sum_i T_i e^{-l_i^2 \varepsilon^2}. \quad (6)$$

D'après les égalités (2) et (3) $i(\varepsilon)$ sera aussi une somme des mêmes exponentielles

$$i(\varepsilon) = \sum_i T'_i e^{-l_i^2 \varepsilon^2}.$$

Le problème est ramené à trouver T'_i en fonction de T_i . Dans les hypothèses que nous avons adoptées, et avec nos notations, on trouve

$$T'_i = T_i \frac{l_i}{\sqrt{\pi} D}.$$

Mais l'inconvénient de la méthode est que la décomposition en sommes d'exponentielles n'est pas possible pour une fonction arbitraire. Elle peut être réalisée avec une bonne approximation avec beaucoup de courbes trouvées expérimentalement; il existe néanmoins des cas où la méthode est en défaut: par exemple quand la courbe présente des maxima (anneaux de petits diamètres plus ou moins nets) ou simplement des irrégularités (bosses). Nous avons donc cherché une méthode d'emploi plus général [5].

Il s'agit de résoudre l'équation intégrale (1 bis)

$$I(\varepsilon) = 2C \int_0^\infty i \left(\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}} \right) dt;$$

en dérivant par rapport à ε , nous obtenons

$$I'(\varepsilon) = 2C \int_0^\infty i' \left(\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}} \right) \frac{\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}}} dt,$$

d'où

$$\frac{I'(\varepsilon)}{\varepsilon} = 2C \int_0^\infty i' \left(\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}} \right) \frac{dt}{\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}}}.$$

Le changement de variable de ε^2 en $\varepsilon^2 + \frac{s^2}{D^2}$ donne

$$\frac{I' \left(\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{s^2}{D^2}} \right)}{\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{s^2}{D^2}}} = 2C \int_0^\infty \frac{i' \left(\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{s^2}{D^2} + \frac{t^2}{D^2}} \right)}{\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{s^2}{D^2} + \frac{t^2}{D^2}}} dt.$$

Intégrons maintenant par rapport à s^2

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{I' \left(\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{s^2}{D^2}} \right)}{\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{s^2}{D^2}}} ds \\ = 2C \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{i' \left(\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{s^2}{D^2} + \frac{t^2}{D^2}} \right)}{\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{s^2}{D^2} + \frac{t^2}{D^2}}} ds dt. \end{aligned}$$

Soit en passant en coordonnées polaires $s = r \cos \theta$, $t = r \sin \theta$

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{I' \left(\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{s^2}{D^2}} \right)}{\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{s^2}{D^2}}} ds \\ = 2C \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^\infty \frac{i' \left(\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{r^2}{D^2}} \right)}{\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{r^2}{D^2}}} |r| dr d\theta \\ = 2CD^2 \frac{\pi}{2} \left[i \sqrt{\varepsilon^2 + \frac{r^2}{D^2}} \right]_0^\infty = -2CD^2 \frac{\pi}{2} i(\varepsilon). \end{aligned}$$

Pour que l'intégrale (1 bis) ait un sens il faut que $i(\varepsilon)$ tende vers zéro quand ε tend vers l'infini, d'où les résultats ci-dessus. Nous obtenons donc

$$i(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi D^2 C} \int_0^\infty \frac{I' \left(\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{s^2}{D^2}} \right)}{\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{s^2}{D^2}}} ds. \quad (7)$$

Telle est la formule de correction qui est valable pour toute fonction $i(\varepsilon)$ (2). Elle appelle les remarques suivantes :

1° Le calcul de $i(\varepsilon_0)$ ne fait intervenir les valeurs de $I(\varepsilon)$ que pour $\varepsilon > \varepsilon_0$. Or l'on sait qu'expérimentalement la partie centrale de $I(\varepsilon)$ est inconnue, mais on pourra calculer i par la formule (7) pour tout angle accessible par l'expérience.

(*) La solution mathématique est due à MM. Bouzitat et Germain (O. N. E. R. A.). Le problème a été résolu simultanément par J. M. W. du Mond. (*Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 83).

2° La formule (7) fait intervenir la dérivée d'une fonction déterminée expérimentalement. C'est là une source d'erreurs qui peut être importante. Pour nous rendre compte de la précision qu'on peut

Fig. 4.

espérer nous avons traité l'exemple numérique suivant. Nous nous donnons une fonction $i(\varepsilon)$ (fig. 4), elle correspond à un diagramme comportant un anneau d'une certaine largeur. A l'aide de la for-

Fig. 5.

mule (1 bis) nous avons calculé numériquement la courbe $I(\varepsilon)$ (fig. 5), qui aurait été obtenue avec des fentes infiniment hautes. Partant de cette dernière courbe, nous avons alors utilisé la formule (7) en

Fig. 6.

déterminant graphiquement la dérivée $I'(\varepsilon)$. On obtient une courbe corrigée (fig. 4) qui, évidemment, devrait coïncider avec la courbe $i(\varepsilon)$. On voit que le résultat obtenu est en bon accord avec $i(\varepsilon)$.

Voici un autre exemple de l'emploi de la méthode

précédente. Les solutions d'hémoglobine donnent naissance à une tache de diffusion centrale [4]. L'hémoglobine à l'état de cristaux donne des raies correspondant à de grands espacements (50 Å). Mais à l'intérieur du premier anneau on remarque encore de la diffusion (fig. 6). Ce cliché est pris avec une fente haute, il importe de savoir si la diffusion aux petits angles est due au montage ou si même à l'état cristallisé, l'hémoglobine produit de la diffusion

Fig. 7.

se superposant à la diffraction. Nous avons donc appliqué à la courbe la correction de hauteur de fente; la courbe obtenue (fig. 7) montre que la diffusion s'annule nettement avant l'anneau de diffraction.

Correction de la courbe expérimentale obtenue avec des faisceaux de faible hauteur.

La solution donnée plus haut est valable pour des faisceaux de hauteur infinie, cas auquel on peut toujours se ramener expérimentalement en augmentant suffisamment la hauteur de fentes.

La méthode employée ne peut pas s'appliquer pour résoudre l'équation intégrale

$$I(\varepsilon) = 2C \int_0^A i\left(\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}}\right) dt. \quad (8)$$

Quand A est assez petit pour que l'on ne puisse plus considérer les fentes comme infinies, on peut chercher à trouver $i(\varepsilon)$ par développement limité.

On sait que

$$\begin{aligned} i\left(\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}}\right) &= i\left(\varepsilon + \frac{t^2}{2D^2\varepsilon} + \dots t^4 + \dots\right) \\ &= i(\varepsilon) + \frac{t^2}{2D^2\varepsilon} i'(\varepsilon) + \dots t^4 + \dots \end{aligned}$$

D'où

$$\begin{aligned} I(\varepsilon) &= 2C \int_0^A \left[i(\varepsilon) + \frac{t^2}{2D^2\varepsilon} i'(\varepsilon) + \dots t^4 + \dots \right] dt \\ &= 2CA i(\varepsilon) + 2C \int_0^A \frac{t^2}{2D^2\varepsilon} i'(\varepsilon) dt + \dots \end{aligned}$$

Il faut maintenant exprimer $i'(\varepsilon)$ en fonction

de $I(\varepsilon)$. La dérivation de (8) nous fournit

$$\begin{aligned} I'(\varepsilon) &= 2C \int_0^A i' \left(\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}} \right) \frac{\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}}} dt \\ &= 2C \int_0^A [i'(\varepsilon) + \dots t^2 + \dots] [1 + \dots t^2 + \dots] dt \\ &= {}_2CA i'(\varepsilon) + \dots \left(\frac{A}{D\varepsilon} \right)^3 + \dots \end{aligned}$$

Nous pouvons maintenant écrire

$$\begin{aligned} I(\varepsilon) &= {}_2CA i(\varepsilon) + 2C \int_0^A \frac{t^2}{2D^2\varepsilon} \frac{I'(\varepsilon)}{{}_2CA} dt + \dots \\ &= {}_2CA i(\varepsilon) + \frac{A^2}{6D^2\varepsilon} I'(\varepsilon) + \dots \end{aligned}$$

Soit

$${}_2CA i(\varepsilon) = I(\varepsilon) - \frac{1}{6} \left(\frac{A}{D\varepsilon} \right)^2 \varepsilon I'(\varepsilon) + \dots$$

Par le même procédé on peut montrer que

$$\begin{aligned} {}_2CA i(\varepsilon) &= I(\varepsilon) - \frac{1}{6} \left(\frac{A}{D\varepsilon} \right)^2 \varepsilon I'(\varepsilon) \\ &\quad - \frac{1}{360} \left(\frac{A}{D\varepsilon} \right)^4 [\varepsilon I'(\varepsilon) - \varepsilon^2 I''(\varepsilon)] + \dots, \end{aligned}$$

ou bien encore

$${}_2CA i(\varepsilon) = I \left(\sqrt{\varepsilon^2 - \frac{A^2}{3D^2}} \right) + \alpha \left(\frac{A}{D\varepsilon} \right)^4 + \dots$$

L'élément petit est $\frac{A}{D\varepsilon}$.

Nous utiliserons cette formule lorsque $D\varepsilon$ sera

grand devant A . Nous voyons qu'il faudra encore calculer les dérivés de $I(\varepsilon)$. Mais ces derniers n'interviennent que sur les termes correctifs et non sur le terme principal.

Conclusion. — Les difficultés de l'interprétation théorique des courbes de diffusion centrale sont grandes.

En fait, il n'existe à l'heure actuelle de théories sûres que dans le cas très rarement réalisé d'un ensemble de particules de taille homogène et très peu serrée.

Il reste encore à étudier expérimentalement et théoriquement de façon systématique le rôle du rapprochement des particules entre elles, ainsi que l'effet de l'hétérogénéité de leurs dimensions.

Mais il est indispensable, pour que ces études aient un sens, de partir de courbes expérimentales aussi exactes que possible. C'est pourquoi il était nécessaire de s'assurer des effets sur les mesures de la hauteur du faisceau.

L'étude précédente a montré que c'était là un facteur qu'il n'était pas possible de négliger dans certains cas, et la méthode de correction indiquée, certes assez pénible, devra être utilisée dans les cas où l'on recherche des résultats précis.

Ce travail a été exécuté en collaboration par l'Office national d'Études et de Recherches aéronautiques et le Laboratoire d'Essais du Conservatoire national des Arts et Métiers.

Manuscrit reçu le 10 octobre 1947.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] A. GUINIER, *Ann. de Physique*, 1939, **12**, p. 161; *J. de Chim. phys.*, 1943, **40**, p. 133.
- [2] R. HOSEMAN, *Z. Physik*, 1939, **113**, p. 751 et 1939, **114**, p. 133; *Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, p. 535.
- [3] C. G. SHULL et L. C. ROES, *J. App. Phys.*, 1947, **18**, p. 295; *J. App. Phys.*, 1947, **18**, p. 308.
- [4] D. G. DERVICHIAN, G. FOURNET et A. GUINIER, *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **224**, p. 1848.
- [5] A. GUINIER et G. FOURNET, *Nature*, 1947, 160 p. 50.