

(see Table 2). Calculations were not performed for aluminium since its rocking curve showed the existence of two peaks in the mosaic block distribution a few minutes of arc apart.

Table 2.

Interfering reflecting planes	$\frac{[(N - N'(0))/N] \times 100}{\text{for copper (111)}}$	
	Measured	Calculated
(115) $(\bar{3}\bar{3}3)$ $(\bar{2}24)$ $(2\bar{2}4)$	14.5	17.5
(113) $(004)$	23.5	21.5 (23.0)
(133) $(\bar{3}13)$	13.0	13.0
$(\bar{2}\bar{2}2)$	9.4	11.4

Calculated values obtained using equation (16). Values in brackets for (113) and (004) obtained by graphical integration of equations (12) and (13).

Finally it should be pointed out that the density of inverted peaks and their magnitude effectively

prohibit the use of the crystal monochromator for precise measurements of neutron spectra. There would appear to be no simple valid method of correcting for these effects. Suitable choice of reflecting plane and plane of reflection could result in a reduction of the number of peaks observed.

## References

- BACON, G. E. & LOWDE, R. D. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 303.  
 BORST, L. B. & SAILOR, V. L. (1953). *Rev. Sci. Instrum.* **24**, 141.  
 DUGGAL, V. P. (1959). *Nuclear Sci. and Eng.* **6**, 76.  
 O'CONNOR, D. A. & SOSNOWSKI, J. Report No. 98/I-B, Institute of Nuclear Research, Warsaw.  
 SPENCER, R. R. & SMITH, J. R. (1959). *Bull. Amer. Phys. Soc. Ser. II*, **4**, 245.  
 ZACHARIASEN, W. H. (1945). *X-ray Diffraction in Crystals*. New York: Wiley.

*Acta Cryst.* (1961). **14**, 297

## Diffusion Centrale des Rayons X par des Particules Filiformes

BY V. LUZZATI ET H. BENOIT

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

(Received 2 April 1960)

The asymptotic form of the intensity scattered by an assembly of filiform particles is determined for large values of  $s$  and the geometrical parameters it depends on are given.

The influence of certain types of configuration on this asymptotic behaviour is discussed.

### Introduction

Le problème mathématique que nous traitons ici nous a été suggéré par l'analyse de données expérimentales, tant de diffusion centrale des rayons X, que de diffusion de la lumière, obtenues avec des solutions de particules longues et rigides, notamment d'acide désoxyribonucléique et de certains polypeptides de synthèse. Bien souvent, en effet, nous avons constaté d'une part que la fonction  $i(s)$  expérimentale a, pour  $s$  grand, la forme typique de bâtonnets:

$$i(s) = Ks^{-1} \quad (1)$$

( $K$  est une constante,  $s = 2 \sin \theta / \lambda$ ,  $2\theta$  étant l'angle de diffusion), mais d'autre part que l'écart entre  $i(s)$  et sa forme asymptotique  $Ks^{-1}$  devient parfois important à mesure que l'on se rapproche des petites valeurs de  $s$ .

Or on sait que si un échantillon est formé de bâtonnets longs et rigides,  $i(s)$  admet un développement asymptotique dont le premier terme, d'ordre  $s^{-1}$ , ne dépend que de leur masse linéaire spécifique (Kratky, 1956; Luzzati, 1960). Nous nous sommes proposé

d'étendre ce développement asymptotique en déterminant les paramètres structuraux dont dépendent les termes d'ordre supérieur à  $s^{-1}$ . Pour cela nous avons choisi un modèle plus général que celui des bâtonnets, mais dans lequel la matière est toujours distribuée uniformément le long d'un fil.

Ce modèle est analogue à la 'worm-like chain' dont Porod (1949) s'est servi pour traiter un problème analogue à celui que nous nous proposons de résoudre ici: nous discuterons plus loin ses résultats.

Bien que le traitement mathématique soit formulé ici dans le cas de la diffusion des rayons X, il s'applique également à la diffusion de la lumière.

### Traitement mathématique

Nous admettons dans la suite que toute la matière de l'échantillon est localisée dans un ou plusieurs filaments de dimensions transversales négligeables, dont la masse spécifique linéaire est partout la même.  $L$  est la longueur totale des filaments de l'échantillon,  $M$  leur masse ( $\mu = M/L$ ). Nous supposons en outre que l'échantillon est isotrope.

$i(s)$  et  $p(r)$  représentent respectivement l'intensité et la fonction de Patterson de l'ensemble de l'échantillon (Luzzati, 1957): ces deux fonctions sont liées par la transformation:

$$si(s) = 2 \int_0^\infty r p(r) \sin 2\pi r s dr. \quad (2)$$

Dans le cas d'un échantillon filiforme on peut exprimer  $p(r)$  en fonction de la longueur moyenne  $\lambda(r)$  des segments de filament contenus à l'intérieur d'une sphère de rayon  $r$ , dont le centre est choisi au hasard sur le filament. En effet (Fig. 1):

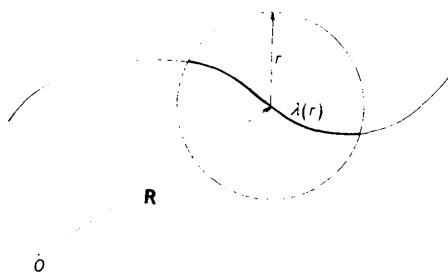


Fig. 1. Construction géométrique relative à l'équation (3).

$$4\pi \int_0^r R^2 p(R) dR = \mu^2 L \bar{\lambda}(r) = \mu^2 A(r) \quad (3)$$

d'où on obtient:

$$4\pi r^2 p(r) = \mu^2 A'(r). \quad (4)$$

Pour calculer  $i(s)$  (2) il convient de développer  $A'(r)$  en série de puissances de  $r$ :

$$A'(r) = A'(0) + r A''(0) + \dots \quad (5)$$

Il est évident (voir 2) que  $A'(0) = 2L$ . On peut ainsi décomposer (5) en deux parties:

$$A'(r) = 2L + r \varepsilon(r) \quad (6)$$

où

$$\varepsilon(r) = A''(0) + \frac{1}{2} r A'''(0) + \dots \quad (7)$$

$si(s)$  (2) devient

$$si(s) = 2 \int_0^\infty (\mu^2 / 4\pi) (A'(r)/r) \sin 2\pi r s dr \\ = \frac{\mu^2}{2\pi} \left\{ \int_0^\infty 2L (\sin 2\pi r s / r) dr + \int_0^\infty \varepsilon(r) \sin 2\pi r s dr \right\}. \quad (8)$$

La première intégrale de (8) est connue:

$$\int_0^\infty (\sin 2\pi r s / r) dr = \frac{1}{2} \pi. \quad (9)$$

On peut développer la deuxième intégrale en série de puissances de  $s^{-1}$  par des intégrations par parties réitérées (Soule, 1957):

$$\int_0^\infty \varepsilon(r) \sin 2\pi r s dr = (\varepsilon(0)/2\pi s) + (\varepsilon''(0)/(2\pi s)^3) + \dots \quad (10)$$

En remplaçant dans (8) les valeurs tirées de (7), (9) et (10) on obtient:

$$\lim_{s \rightarrow \infty} i(s) = \mu^2 \left\{ \frac{L}{2} \frac{1}{s} + \frac{A''(0)}{(2\pi)^2} \frac{1}{s^2} + \frac{A'''(0)}{3(2\pi)^4} \frac{1}{s^4} + \dots \right\}. \quad (11)$$

Le premier terme de ce développement est celui relatif à un bâtonnet long et rigide (voir 1). Les termes suivants sont tous pairs et dépendent chacun de la valeur à l'origine d'une dérivée d'ordre pair de  $A(r)$ : pour n'importe quelle configuration de l'ensemble des filaments on peut ainsi déterminer le développement asymptotique de  $i(s)$  en analysant la forme de  $A(r)$  à l'origine.

Nous effectuons ci-dessous ce calcul dans certains cas simples.

1) *Le filament a une forme sinusoïdale, sans interruptions, articulations, croisements ou autres accidents.*

Si  $C(\mathbf{R})$  est le rayon de courbure au point  $\mathbf{R}$ , la valeur de  $\lambda_{\mathbf{R}}(r)$ , pour  $r$  petit est:

$$\lambda_{\mathbf{R}}(r) = 4C(\mathbf{R}) \arcsin \left[ \frac{r}{2C(\mathbf{R})} \right] = 2 \left[ r + \frac{r^3}{6C^2(\mathbf{R})} + \dots \right] \quad (12)$$

et  $A(r)$  devient:

$$A(r) = 2L \left[ r + \frac{r^3}{6} \left( \frac{1}{C^2} \right) + \dots \right] \quad (13)$$

où les moyennes sont prises pour tous les points du filament.

$A(r)$  (13) est une fonction impaire: toutes ses dérivées d'ordre pair, au point  $r=0$ , sont nulles. Dans ce cas le développement asymptotique de  $i(s)$  (voir 9) s'arrête au premier terme en  $s^{-1}$ .

$$\lim_{s \rightarrow \infty} i(s) = M \mu \frac{1}{2s}. \quad (14)$$

2) *Le filament est brisé en segments séparés et indépendants.*

Si  $A_\infty(r)$  est la fonction  $A(r)$  relative à un filament infiniment long, et si  $A_{ej}(r)$  est la contribution d'une extrémité libre à  $A(r)$ , on a:

$$A(r) = A_\infty(r) + \sum_j A_{ej}(r). \quad (15)$$

Calculons l'expression de  $A_{ej}(r)$  pour  $r$  petit (voir Fig. 2):

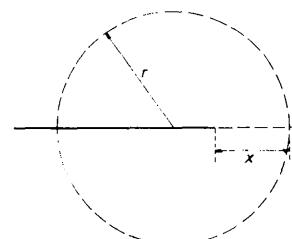


Fig. 2. Construction géométrique relative à l'équation (16).

$$\Lambda_{ej}(r) = - \int_0^r x dx = -r^2/2. \quad (16)$$

Si  $n_e$  est le nombre d'extrémités libres qui existent dans l'échantillon, (15) et (11) deviennent:

$$\Lambda(r) = \Lambda_\infty(r) - n_e r^2/2. \quad (17)$$

$$i(s) = M\mu[(1/2s) - (n_e/L)(1/(2\pi s)^2)]. \quad (18)$$

### 3) Le filament est coudé à des points anguleux:

Si  $\Lambda_{aj}(r)$  est la contribution d'un point anguleux à  $\Lambda(r)$ , on peut écrire (pour  $r$  petit):

$$\Lambda(r) = \Lambda_\infty(r) + \sum_j \Lambda_{aj}(r). \quad (19)$$

On peut décomposer chaque terme  $\Lambda_{aj}(r)$  en une partie négative, due aux interruptions des segments (voir ci-dessus) et en une partie positive, qui tient compte des distances d'un point d'un segment à un point du segment suivant (voir Fig. 3).

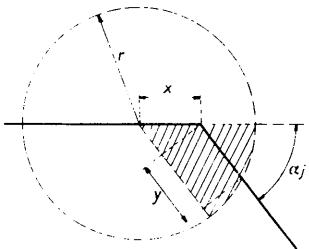


Fig. 3. Construction géométrique relative aux équations (20) et (21).

$$\Lambda_{aj} = -r^2 + 2 \int_{r=0}^r y dx. \quad (20)$$

L'intégrale de (20) est égale à la surface hachurée de la Fig. 3, divisée par  $\sin \alpha_j$ ; on a donc:

$$\Lambda_{aj}(r) = r^2(-1 + (\alpha_j/\sin \alpha_j)) = r^2 \varphi_a(\alpha_j). \quad (21)$$

$$i(s) = M\mu\{(1/2s) + (2/(2\pi s)^2)(1/L) \sum_j \varphi_a(\alpha_j)\}. \quad (22)$$

Si les angles  $\alpha_j$  sont distribués au hasard, on peut remplacer  $\varphi_a(\alpha_j)$  par sa valeur moyenne:

$$\bar{\varphi}_a = \frac{1}{2} \int_0^\pi \varphi_a(\alpha) \sin \alpha d\alpha = (\pi^2/4) - 1 \quad (23)$$

et on obtient:

$$i(s) = M\mu\{(1/2s) + 2n_a \bar{\varphi}_a / [(2\pi s)^2 L]\} \quad (24)$$

où  $n_a$  est le nombre de points anguleux que contient l'échantillon.

### 4) Deux filaments se croisent:

La contribution à  $\Lambda(r)$  des segments qui vont d'un filament à l'autre est (voir Fig. 4):

$$\Lambda_{cj}(r) = 4 \int_{r=0}^r z dx. \quad (25)$$

L'intégrale (25) est égale à la surface hachurée de la Fig. 4, divisée par  $\sin \alpha_j$

$$\Lambda_{cj}(r) = 2r^2 (\pi/\sin \alpha_j) = r^2 \varphi_c(\alpha_j). \quad (26)$$

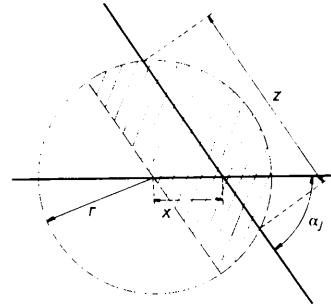


Fig. 4. Construction géométrique relative aux équations (25) et (26).

En admettant que les angles  $\alpha_j$  sont distribués au hasard et que l'échantillon contient  $n_c$  points de croisement, on obtient (voir ci-dessus):

$$\Lambda_c(r) = n_c \bar{\varphi}_c r^2 = n_c \pi^2 r^2. \quad (27)$$

$$i(s) = M\mu\{(1/2s) + (2n_a \bar{\varphi}_a / (2\pi s)^2 L)\}. \quad (28)$$

Pour un échantillon filiforme qui contient  $n_e$  extrémités libres,  $n_a$  points anguleux et  $n_c$  points de croisement, le développement asymptotique de  $i(s)$  a la forme:

$$i(s) = M\mu\{(1/2s) + (1/(2\pi s)^2) [-n_e + 2 \sum_{j=1}^{n_a} \varphi_a(\alpha_j) + 2 \sum_{j=1}^{n_c} \varphi_c(\beta_j)]/L\}. \quad (29)$$

Si  $\alpha$  et  $\beta$  ont toutes les valeurs au hasard:

$$i(s) = M\mu\{(1/2s) + (1/(2\pi s)^2) [-n_e + 2,94n_a + 19,75n_c]/L\}. \quad (30)$$

Toutes les configurations considérées ci-dessus ont une influence seulement sur le terme en  $s^{-2}$ : pour qu'apparaissent des termes d'ordre supérieur, il faudrait envisager des types de configurations plus complexes.

### Remarques et discussion

On peut vérifier les équations obtenues ci-dessus en analysant le développement asymptotique relatif à quelques modèles pour lesquels la fonction  $i(s)$  a une forme mathématique connue.

Un bâtonnet isolé est un des cas les plus simples; si  $m$  est sa masse,  $l$  sa longueur, on a (Guinier & Fournet, 1955, p. 20).

$$i(s) = m\mu[(Si(2\pi ls)/\pi s) - (\sin^2(\pi ls)/l(\pi s)^2)] \quad (31)$$

où

$$Si(x) = \int_0^x \sin t/t dt. \quad (32)$$

Le développement asymptotique de (31)

$$\lim_{s \rightarrow \infty} i(s) = m\mu \left[ (1/2s) - (2/(2\pi s)^2 l) \right] \quad (33)$$

est celui de l'équation (18), où  $n_e = 2$ .

Un modèle plus élaboré est celui d'une chaîne de bâtonnets à articulations libres, pour lequel Hermans & Hermans (1958) ont calculé récemment l'expression exacte de  $i(s)$ .

Si la chaîne est formée de  $N$  bâtonnets identiques dont la masse est  $m$  et la longueur  $l$ , on a ( $x = \pi ls$ ).

$$\begin{aligned} i(x) = m^2 \{ N [ & (Si 2x/x) - (\sin^2 x/x^2) ] \\ & + 2[(Si 2x/2x)]^2 \\ & \times \frac{N[1 - (\sin 2x/2x)] - 1 + [(\sin 2x/2x)]^{N-1}}{[1 - (\sin 2x/2x)]^2} \}. \end{aligned} \quad (34)$$

Si dans (34), on fait tendre  $x$  vers l'infini, on obtient :

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow \infty} i(x) &= m^2 \{ N[(\pi/2x) - (1/2x^2)] + (\pi^2/8x^2)(N-1) \} \\ \lim_{s \rightarrow \infty} i(s) &= M\mu \{ (1/2s) + [-2 + (N-1)(\frac{1}{2}\pi^2 - 2)]/(2\pi s)^2 Nl \}. \end{aligned} \quad (35)$$

(35) est identique à (24), car la chaîne contient  $N-1$  points d'articulation ( $n_a$ ) et 2 extrémités libres.

Il est intéressant de comparer les résultats obtenus par les calculs précédents, aux conclusions que Porod (1949) a tirées de l'étude de la 'worm-like chain'. Cette chaîne est formée par une distribution régulière de matière le long d'un filament, sans interruptions, articulations, ou croisements. Ce filament peut-être caractérisé par sa flexibilité, que Porod a introduite sous forme d'une paramètre, la longueur de persistance.

Porod admet, sans en avoir donné une démonstration rigoureuse, que lorsque  $s$  croît, on passe d'une allure en  $s^{-2}$  caractéristique de la chaîne de Gauss (Benoit & Weill, 1957) à une allure en  $s^{-1}$ , typique d'un bâtonnet rigide, et que la valeur de  $s$  pour laquelle s'effectue la transition entre les comportements en  $s^{-2}$  et  $s^{-1}$  permet de déterminer la largeur de persistance.

En utilisant les paramètres introduits dans ce travail, il convient de caractériser la 'worm-like chain' par la distribution du rayon de courbure  $C(\mathbf{R})$  le long du filament.

Dans la région de  $s$  où le produit  $\bar{C} \cdot s$  est grand devant l'unité, nous avons montré que le comporte-

ment asymptotique de  $i(s)$  est en  $s^{-1}$ , en bon accord avec Porod: il faut cependant que les dimensions transversales du bâtonnet soient négligeables devant  $s^{-1}$ . Nous avons vu, d'autre part, que lorsque la chaîne a une forme sinuuse, le développement asymptotique de  $i(s)$  n'admet pas de terme en  $s^{-2}$ . Un terme de cette forme ne peut être observable expérimentalement que dans la région où  $s^{-1}$  est grand devant le rayon de courbure moyen de la chaîne. En effet, pour que le comportement de la chaîne puisse être considéré comme Gaussien, il est nécessaire que le rayon  $r$  de la sphère que nous avons introduite au début de ce mémoire soit suffisamment grand devant le rayon de courbure moyen de la chaîne, pour que celle-ci puisse s'y replier.

Ces deux conditions ( $\bar{C} \cdot s \gg 1$ ) et ( $\bar{C} \cdot s \ll 1$ ) sont contradictoires: il semble donc peu vraisemblable que la région où l'allure de  $i(s)$  est celle d'un bâtonnet rigide, puisse être contiguë au domaine où  $i(s)$  a le comportement qui correspond à une chaîne de Gauss.

Il est donc possible que les résultats présentés par Kratky et ses collaborateurs (1956) à l'appui du modèle 'worm-like' puissent s'interpréter par des configurations filiformes du type de celles que nous avons considérées dans ce mémoire.

On peut préciser cette discussion en revenant à l'exemple de la chaîne de bâtonnets. Nous avons donné (voir 35) le développement asymptotique de  $i(s)$  dans la région où  $ls \gg 1$ . Dans la région où  $ls \ll 1$ , si l'on admet que  $N$  est grand,  $i(s)$  (34) a la forme :

$$\lim_{s \rightarrow \infty} i(s) = m^2 \{ N + 2[N(2x^2/3) - 1 + (\sin 2x/2x)^{N-1}]/(2x^2/3)^2 \} \quad (36)$$

qui est celle d'une chaîne de Gauss (Hermans & Hermans, 1958), et admet un développement asymptotique en  $s^{-2}$ :

$$\lim_{s \rightarrow \infty} i(s) = (m^2/l^2)N(3/\pi^2 s^2). \quad (37)$$

## Références

- BENOIT, H. & WEILL, G. (1957). *Czechoslov. Commun.* **22**, 35.
- GUINIER, A. & FOURNET, G. (1955). *Small-angle Scattering of X-rays*. New York: Wiley.
- HERMANS, J. & HERMANS, J. J. (1958). *J. Phys. Chem.* **62**, 1543.
- KRATKY, O. (1956). *Zeit. Electrochem.* **60**, 245.
- LUZZATI, V. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 136.
- LUZZATI, V. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 939.
- POROD, G. (1949). *Monatsh. Chem.* **80**, 251.
- SOULE, J. L. (1957). *Suppl. J. Phys. Rad. A*, **18**, 90.