J. Phys. IV France **103** (2003)

© EDP Sciences, Les Ulis
DOI: 10.1051/jp4:200300010

Introduction à la diffusion de neutrons aux petits angles

D. Lairez

Laboratoire Léon Brillouin, CEA-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette cedex, France

INTRODUCTION

1 LES PRINCIPES DE BASES

1.1 Diffusion par un atome, longueur de diffusion

1.2 Interférences des ondes diffusées, vecteur de diffusion

1.3 Diffusion par un ensemble d 'atomes

1.4 Atomes, molécules et diffuseurs élémentaires

1.5 Diffusion par un milieu homogène, différence entre diffusion et diffraction

1.6 Diffusion par un gaz de diffuseurs élémentaires ponctuels, limite $q \to 0$

1.7 Diffusion par un ensemble d'objets non ponctuels, facteur de forme

1.8 Facteur de forme et facteur de structure

2 MELANGES D'ATOMES DE LONGUEURS DE DIFFUSION DIFFERENTES : CONTRASTE

2.1 Diffusion incohérente

2.2 Mélange incompressible de deux espèces et notion de contraste

2.3 Mélange de deux espèces identiques, marquage isotopique

2.4 Mélange de trois espèces, contraste moyen nul

2.5 Mélange de trois espèces, variation de contraste

3 FACTEUR DE FORME

3.1 Facteur de forme d'objets ayant des orientations aléatoires

3.2 Domaine de Guinier, rayon de giration

3.3 Facteur de forme d'objets à symétrie sphérique

3.4 Objets autosimilaires et loi d'échelle pour l'intensité diffusée

3.5 Diffusion par une interface, loi de Porod

3.6 Effets de la polydispersité

4 EXEMPLES D'APPLICATION

4.1 Chaînes idéales de polymères

4.2 Conformation d'une chaîne de polymère cristal-liquide en peigne

4.3 Structure des amas de percolation

4.4 Transition globule-pelote d'une protéine

4.5 Une protéine non-globulaire : la fibronectine

4.6 Particules solides et polymère greffés

4.7 Structure fractale de la surface des pores du lignite

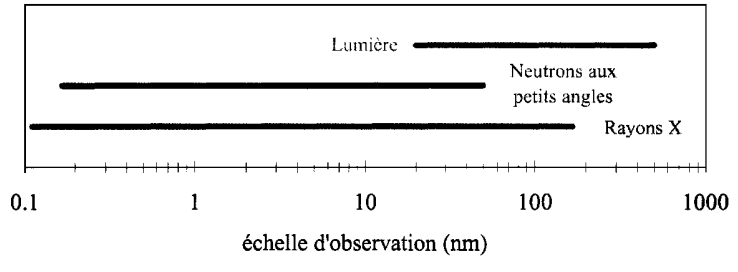
4.8 Chaînes confinées dans un matériau poreux

CONCLUSION

REFERENCES

INTRODUCTION

Les techniques de diffusion élastique de rayonnement permettent d'obtenir des informations concernant les propriétés statiques de la matière, la façon dont les objets qui la constituent occupent l'espace, s'organisent et interagissent. Très souvent le terme de diffusion concerne des techniques qui permettent de sonder ces propriétés à une échelle plus grande celle des distances interatomiques qui sont le domaine de la diffraction. Les techniques de diffusion concernent donc des objets de grande taille. Contrairement aux différentes techniques de microscopie, les informations obtenues sont des grandeurs statistiques moyennes sur des échantillons de taille macroscopique. Les différentes techniques de diffusion de rayonnement, à savoir: diffusion de lumière, diffusion de rayons X et diffusion de neutrons aux petits angles, sont complémentaires du point de vue des échelles d'observation qu'elles couvrent mais surtout du point de vue de la nature de l'interaction du rayonnement avec la matière.



Typiquement la diffusion de neutrons aux petits angles permet d'accéder à des échelles d'observation allant de quelques dixièmes de nanomètre (la taille de petites molécules) jusqu'à quelques dizaines de nanomètre (la taille de macromolécules). Toutefois sa grande spécificité vient d'une part du spin des neutrons et d'autre part de l'interaction du neutron avec les atomes qui est nucléaire. La première conséquence est une sensibilité au moment magnétique des atomes permettant ainsi l'étude des structures magnétiques. La deuxième conséquence est une transparence

de la matière aux neutrons très différente de ce qu'elle est pour les deux autres rayonnements qui sont électromagnétiques. La troisième conséquence est qu'il existe pour les neutrons un fort contraste entre éléments voisins dans le tableau périodique et même entre isotopes du même élément. Cette dernière caractéristique de la diffusion de neutrons a ouvert de très grandes possibilités pour l'étude détaillées de nombreux systèmes physico-chimiques, notamment dans le domaine de la matière molle.

Il existe de nombreux ouvrages[1,2,3], dont certains en français[4,5,6], traitant de diffusion de rayonnement de façon beaucoup plus détaillée et complète que ce texte, dont la rédaction s'est d'ailleurs largement inspirée. Ce texte se veut donc uniquement une introduction. Dans la première partie seront exposés les principes de base propres à toutes les techniques de diffusion de rayonnement. On montrera de quelle façon l'intensité diffusée est reliée à la fois aux formes et aux interactions entre objets constituant un matériau. La deuxième partie traite d'un aspect qui théoriquement s'applique à l'ensemble des techniques de diffusion mais qui dans la pratique est plus spécifique de la diffusion de neutrons. Il s'agit de la notion de contraste, que les autres techniques subissent mais avec laquelle il est possible de jouer en diffusion de neutrons pour extraire l'information souhaitée et distinguer les différentes contributions à l'intensité diffusée. La troisième partie donne des exemples classiques de fonction de diffusion auxquelles on peut s'attendre. Enfin dans la dernière partie, des exemples expérimentaux viendront illustrer les différentes possibilités entrevues dans les parties précédentes.

1 LES PRINCIPES DE BASES

1.1 Diffusion par un atome, longueur de diffusion

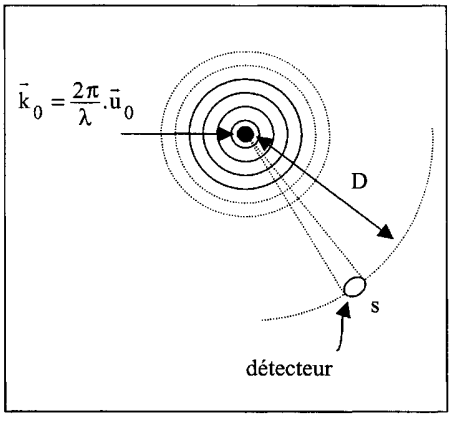
On considère une onde plane, monochromatique de longueur d 'onde λ, dont l'équation de propagation s 'écrit $\psi(x,t) = \psi_0 \cdot e^{i(\omega t - k_0 x)}$, où $\omega=2\pi f$ est la pulsation et $k_0=2\pi/\lambda$ la norme du vecteur d'onde. Cette onde peut être vue comme un ensemble de particules (faisceau de photons ou de neutrons) se déplaçant à la même vitesse et dans des directions parallèles. Lorsque cette onde interagit avec un atome, elle est diffusée dans toutes les directions. L'onde diffusée est sphérique. L'hypothèse de la diffusion élastique suppose que les particules n'échangent pas d'énergie lorsqu'elles sont diffusées, l'onde diffusée ayant la même longueur d'onde que celle incidente. La probabilité qu'une particule soit diffusée est proportionnelle à l 'aire σ d'une surface caractéristique de l'interaction entre l'atome et le rayonnement considéré. Cette aire est appelée "section efficace de diffusion" et elle quantifie en quelque sorte la surface de l'atome "vue" par ce rayonnement.

$$\sigma = \frac{\text{Nb. particules diffusées}}{\text{Nb. particules incidentes}} = \frac{I_{\text{diffusée totale}}}{\Phi} \qquad [1]$$

où $I_{diffusée\ totale}$ est l'intensité de l'onde diffusée sur 4π stéradians (nombre total de particules diffusées par unité de temps) et Φ le flux de particules incidentes (nombre de particules incidentes par unité de temps et de surface). La section efficace peut s'écrire $\sigma=4\pi b^2$, où b appelé longueur de diffusion de l'atome caractérise la portée des interactions entre les particules et l'atome.

Imaginons un détecteur d'aire s situé à une distance D de l'atome diffuseur. L'intensité totale diffusée dans toutes les directions est indépendante de D. Par contre l'intensité I recueillie par le détecteur est proportionnelle au rapport des aires $\Omega=s/4\pi D^2$, c'est à dire à l'angle solide formé par le détecteur vu depuis le centre diffuseur:

$$I = \Phi \times \sigma \times \Omega = \Phi \times \left(\frac{b}{D}\right)^2 \times s$$



On obtient pour l'amplitude de l'onde diffusée, dont l'intensité est le carré:

$$\psi(D,t) = \psi_0 \frac{b}{D} e^{i(\omega t - kD)} \qquad [2]$$

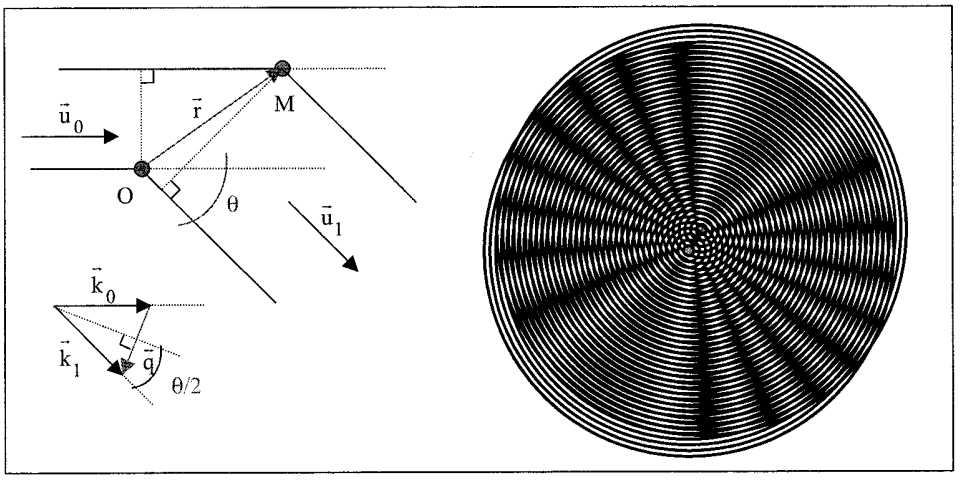
Dans le cas de la diffusion de lumière où des rayons X, la longueur de diffusion est une propriété du cortège électronique des atomes. Par exemple dans le cas des rayons X, $b=Z\times r_e$, où Z est le numéro atomique et r_e le rayon de l'électron. Les atomes lourds diffusent donc plus que les atomes légers. Par contre dans le cas des neutrons, l'interaction est nucléaire. Le calcul de b n'est pas résolu, il s'agit d'une grandeur que l'on mesure et qui dans la pratique se trouve tabulée. La longueur de diffusion dépend de l'isotope que l'on considère et c'est là un des avantages de la diffusion de neutrons par rapport à d'autres techniques (voir partie 2).

1.2 Interférences des ondes diffusées, vecteur de diffusion

Les ondes diffusées par différents atomes vont interférer. Pour calculer ces interférences, il faut calculer les différences de marche des ondes diffusées dans une direction donnée définie par un vecteur unitaire $\vec{u}_1$. Imaginons deux atomes dont l'un, O, est pris pour origine et l'autre, M, tel que $\overrightarrow{OM} = \vec{r}$. La différence de marche des ondes diffusées par M et O sera $\Delta x = \vec{r}.\vec{u}_0 - \vec{r}.\vec{u}_1 = \vec{r}.(\vec{u}_0 - \vec{u}_1)$, à laquelle il correspond une différence de phase $\Delta\varphi = -k.\Delta x = \vec{r}.(\vec{k}_1 - \vec{k}_0) = \vec{r}.\vec{q}$, avec $k = k_0 = k_1 = 2\pi/\lambda$. Le vecteur $\vec{q} = \vec{k}_1 - \vec{k}_0$ est le vecteur de diffusion, sa norme est telle que $\sin(\theta/2) = (q/2)/k$ d'où :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \qquad [3]$$

Finalement, si $\psi(0,x,t)$ est l'onde diffusée par une origine O, l'onde diffusée par le point M est $\psi(r,x,t) = \psi(0,x,t)\cdot e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$. Le vecteur de diffusion, dont la norme est homogène à l'inverse d'une longueur, permet de superposer des figures d'interférence obtenues à des angles ou à des longueurs d'onde différents.



1.3 Diffusion par un ensemble d 'atomes

On considère le cas général de la diffusion par un échantillon constitué de n atomes identiques. L'onde diffusée ψ est la somme des ondes diffusées par chaque atome. Si le détecteur est situé à une distance D beaucoup plus grande que la taille de l'échantillon et si ψ_0 est l'onde incidente, on écrira:

$$\psi = \frac{\psi_0}{D} \times \sum_i^n b_i e^{iqr_i} \qquad [4]$$

L'intensité diffusée est égale au carré du module de l'onde : $I = \psi^2 = \psi.\psi^*$, soit:

$$I(q) = \frac{I_0}{D^2} \times \left(\sum_i^n b_i e^{iqr_i} \times \sum_j^n b_j e^{-iqr_j} \right) = \frac{I_0}{D^2} \times \left(\sum_i^n \sum_j^n b_i b_j e^{iq(r_i - r_j)} \right) \qquad [5]$$

où I_0 est l'intensité de l'onde incidente. Pour s'affranchir des dépendances triviales en I_0 et D^2, on définit la "section efficace différentielle de diffusion" de l'échantillon $\Sigma(q) = I(q) \times D^2 / I_0$, soit:

$$\Sigma(q) = \sum_i^n \sum_j^n b_i b_j e^{iq(r_i - r_j)} \qquad [6]$$

1.4 Atomes, molécules et diffuseurs élémentaires

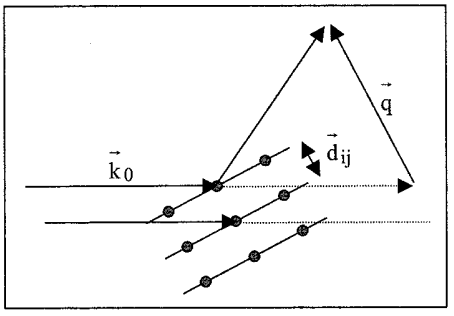
Lorsque les atomes sont groupés en molécules de petite taille comparée à q^{-1}, les ondes diffusées par les différents atomes d'une molécule sont en phase et leurs amplitudes s'ajoutent (la molécule est vue comme un point). Une telle molécule se comporte donc comme un diffuseur élémentaire dont la longueur de diffusion, b_{de}, est la somme des longueurs de diffusion des atomes qui la constituent.

$$b_{de} = \sum_{\text{atome}} b_i \qquad [7]$$

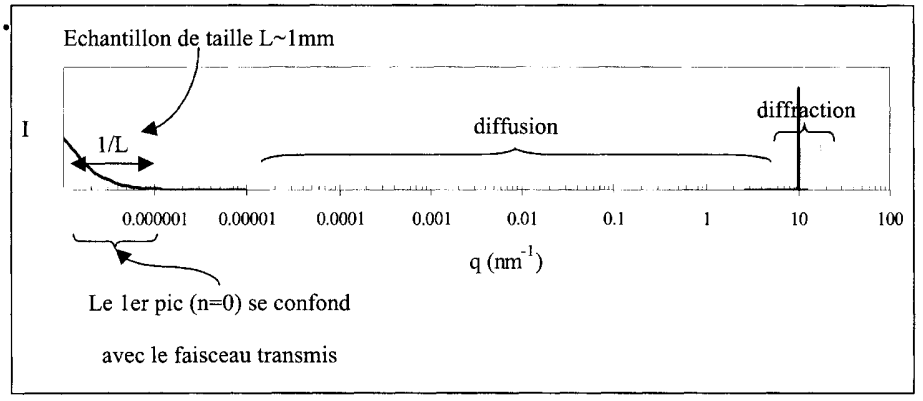
Dans la suite, nous considérerons les interférences entre les ondes diffusées par ces diffuseurs élémentaires. Dans la pratique ce sont par exemple les petites molécules constituant un liquide ou les monomères d'une chaîne polymère.

1.5 Diffusion par un milieu homogène, différence entre diffusion et diffraction

On considère la diffusion par les éléments de volume d'un échantillon. Le milieu est homogène, c'est à dire que la longueur de diffusion b d'un volume v est constante dans tout l'échantillon et que le rapport b/v est constant aussi petit que soit v jusqu'au volume atomique. L'échantillon est un cristal parfait. Dans ce cas, il existe des directions privilégiées (correspondant à une famille de vecteurs de diffusion $\vec{q}^*$), pour lesquelles les ondes diffusées par deux plans réticulaires voisins distants de d_{ij} sont en phase : $\vec{q}^* \cdot \vec{d}_{ij} = n \times 2\pi$. Cette relation est la loi de Bragg. Elle donne les directions des maximums d'interférence (pics de Bragg). Du fait de la périodicité du cristal et si celui-ci a une taille infinie, les ondes diffusées par une infinité de plans réticulaires sont en phase et contribuent de façon constructive à l'intensité mesurée pour ces vecteurs de diffusion. Regardons ce qu'il se passe pour un vecteur de diffusion très proche d'une des valeurs particulières q*. Il existe alors une petite différence de phase entre les ondes diffusées par deux plans réticulaires voisins. Différence de phase qui augmente de proche en proche pour des plans de plus en plus éloignés. Finalement il existe un plan réticulaire dont l'onde diffusée est en opposition de phase avec celle diffusée par le premier. L'onde résultante s'annule totalement par interférence. Par contre, si le cristal a une taille finie, ses dimensions L limiteront la possibilité précédente. C'est ce qui conditionne la largeur Δq d'un pic de Bragg pour un cristal parfait. Si pour $q \cdot L = n \times 2\pi$ les ondes

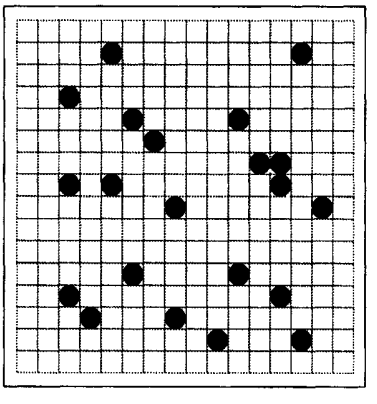


diffusées sont en phase (maximum d'interférence), alors pour $(q+\Delta q)\cdot L=\left(n+\frac{1}{2}\right)\times 2\pi$ elles sont en opposition de phase (intensité nulle), d'où la largeur du pic $\Delta q = \pi/L$. L'intensité mesurée en fonction du vecteur de diffusion se résume donc à des pics dont la largeur est inversement proportionnelle à la dimension du cristal. C'est le domaine de la diffraction. Entre ces pics l'intensité est nulle. C'est le domaine de la diffusion.



Un milieu homogène ne diffuse pas. Il diffracte à q=0, mais cette diffraction n'est pas mesurable car elle se confond avec le faisceau transmis à travers l'échantillon. Il diffracte pour des grandes valeurs du vecteur de diffusion (q^{-1} de l'ordre de grandeur des distances inter atomiques), mais à cette échelle il ne peut plus être considéré comme homogène. Diffusion et diffraction relèvent du même phénomène d'interférence entre les ondes diffusées (ou diffractées), mais traditionnellement ces termes sont employés pour des domaines différents de la physique.

1.6 Diffusion par un gaz de diffuseurs élémentaires ponctuels, limite q→0



On imagine maintenant un gaz de n diffuseurs élémentaires de longueur de diffusion b_0. Le volume de l'échantillon est divisé en V volumes élémentaires, l'unité de volume correspondant au volume d'un diffuseur. Sur la figure ci-contre, les éléments de volume sont symbolisés par les cellules (notées i et j) d'un réseau. A un instant donné, certaines cellules sont vides (leur longueur de diffusion est nulle, $b_i=0$) et ne contribuent donc pas à l'intensité diffusée. Mais du fait des fluctuations de densité du gaz, ces cellules sont susceptibles de contenir un diffuseur à un autre instant ($b_i=b_0$). La section efficace différentielle est une moyenne sur tous ces états microscopiques

possibles. Chaque élément de volume étant susceptible de diffuser à un moment donné, les interférences sont calculées en effectuant une double somme sur tout le volume V plutôt que sur le nombre n de diffuseurs:

$$\Sigma(q) = \left\langle \sum_i^V \sum_j^V b_i b_j e^{iq(r_i - r_j)} \right\rangle = \sum_i^V \sum_j^V \left\langle b_i b_j e^{iq(r_i - r_j)} \right\rangle = \sum_i^V \sum_j^V \left\langle b_i b_j \right\rangle \times e^{iq(r_i - r_j)}$$

$$\Sigma(q) = b_0^2 \sum_i^V \sum_j^V \left\langle \rho_i \rho_j \right\rangle \times e^{iq(r_i - r_j)} \qquad [8]$$

où ρ représente le nombre de diffuseurs dans une cellule soit 0 ou 1, en moyenne $<\rho>=n/V$ est la densité de l'échantillon. Dans cette double somme, V termes sont tels que $i=j$ ($r_i=r_j$) et $V(V-1)$ sont tels que $i \neq j$. On obtient : $\Sigma(q) = b_0^2 \sum_i^V \left\langle \rho_i^2 \right\rangle + b_0^2 \sum_i^V \sum_{j \neq i}^V \left\langle \rho_i \rho_j \right\rangle \times e^{iq(r_i - r_j)}$. Dans le cas d'un gaz sans interaction, la moyenne $< \rho_i \rho_j >$ vaut $< \rho >^2$, car il n'y a pas de corrélation entre les densités de deux éléments de volume quelconques.

$$\Sigma(q) = b_0^2 V < \rho^2 > + b_0^2 < \rho >^2 \sum_i^V \sum_{j \neq i}^V e^{iq(r_i - r_j)} \qquad [9]$$

On peut maintenant s'affranchir de la close $j \neq i$ en ajoutant $b_0^2 V < \rho >^2$ à la double somme et en retranchant la même quantité au terme $b_0^2 V < \rho^2 >$. On obtient finalement:

$$\Sigma(q) = b_0^2 V \left(< \rho^2 > - < \rho >^2 \right) + b_0^2 < \rho >^2 \sum_i^V \sum_j^V e^{iq(r_i - r_j)} \qquad [10]$$

Par ce procédé, nous avons exprimé l'intensité diffusée au moyen de deux termes. Le premier correspond à la contribution des fluctuations et le second (double somme) à la diffusion s'il y avait une répartition homogène de la longueur de diffusion dans tout le milieu ($b_0<\rho>$ par cellule). Or nous avons vu qu'un tel milieu homogène ne diffuse pas et que cette contribution est nulle. Seules les fluctuations sont responsables de la diffusion. On peut donc écrire :

$$\Sigma(q) = b_0^2 V \left(< \rho^2 > - < \rho >^2 \right) \qquad [11]$$

L'intensité diffusée est indépendante de q. Les fluctuations du nombre de diffuseurs par élément de volume sont liées aux fluctuations macroscopiques de la densité de l'échantillon et donc à la compressibilité isotherme $\kappa_T = (\rho \cdot dP/d\rho)^{-1}$:

$$\frac{<\rho^2>-<\rho>^2}{<\rho>^2} = V\left[\frac{<\rho^2>-<\rho>^2}{<\rho>^2}\right]_{\text{macroscopique}} = kT\times\kappa_T \qquad [12]$$

Les diffuseurs élémentaires ont été considérés ici comme ponctuels, la section efficace de diffusion que l'on vient de calculer est donc une grandeur macroscopique (liée à la compressibilité) qui correspond à la limite $q\to 0$, c 'est à dire à des échelles d 'observation q^{-1} très grandes par rapport à la taille des atomes. Finalement on obtient:

$$\Sigma_{q\to 0} = b_0^2\times kT\times V\times\left(\frac{n}{V}\right)^2\times\kappa_T \qquad [13]$$

Pour un gaz parfait, qui correspond à la limite d'une densité nulle, $\kappa_T = 1/(kT\rho)$, d'où

$$\Sigma_{\substack{q\to 0\\ \rho\to 0}} = b_0^2\times n \qquad [14]$$

qui exprime que l'intensité diffusée est la somme des intensités diffusées par les n diffuseurs élémentaires. Pour un gaz réel, on peut utiliser pour de faibles interactions (faible densité) un développement du viriel pour la pression : $P = kT\rho(1+a_2\rho+...)$ où a_2 est le coefficient d'interactions à 2 corps, soit $\kappa_T = \kappa_{T,\rho\to 0}\times(1-2a_2\rho+...)$. Cela conduit à l'expression:

$$\Sigma_{q\to 0}(\rho) = \Sigma_{\substack{q\to 0\\ \rho\to 0}}\times(1-2a_2\rho+...) \qquad [15]$$

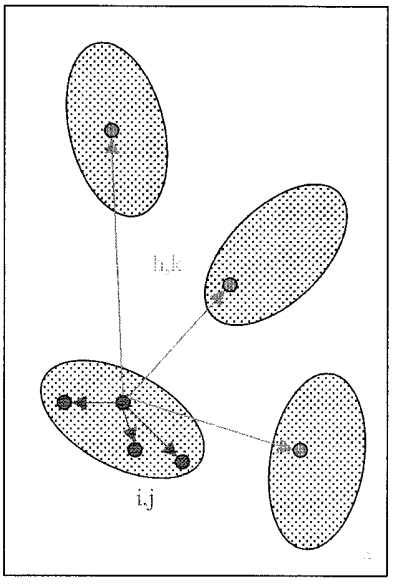
Ce résultat montrant en quoi l'intensité diffusée est liée aux fluctuations est très important, c'est pourquoi il mérite d'être obtenu d'une façon légèrement différente. Pour une cellule donnée, l'écart à la densité moyenne est noté $\Delta\rho_i = \rho_i - \langle\rho\rangle$. Le produit $\langle\rho_i\rho_j\rangle$ est donc égal à $(\Delta\rho_i+\langle\rho\rangle)\cdot(\Delta\rho_j+\langle\rho\rangle) = \langle\Delta\rho_i\Delta\rho_j\rangle + \langle\rho\rangle^2$ car $\Delta\rho_i$ est nul en moyenne. L'équation [8] devient donc $\Sigma(q) = b_0^2\left(\sum_i^V\sum_j^V\langle\Delta\rho_i\Delta\rho_j\rangle e^{iq(r_i-r_j)} + \langle\rho\rangle^2\sum_i^V\sum_j^V e^{iq(r_i-r_j)}\right)$. Comme précédemment, le second terme correspond à un milieu homogène constitué de diffuseurs de longueur de diffusion $b_0<\rho>$ uniformément répartis. Ce terme est nul et on obtient une expression très générale qui sera réutilisée:

$$\Sigma(q) = b_0^2\sum_i^V\sum_j^V\langle\Delta\rho_i\Delta\rho_j\rangle e^{iq(r_i-r_j)} \qquad [16]$$

Pour une cellule i donnée, le produit $\Delta\rho_i \Delta\rho_j$ est nul en moyenne excepté pour i=j. La double somme se résume donc à V termes identiques, soit $\Sigma(q) = b_0^2 V \langle \Delta\rho_i \rangle^2$, ce qui est identique à l'équation [11].

1.7 Diffusion par un ensemble d'objets non ponctuels, facteur de forme

On considère un ensemble de $\mathcal{N}$ diffuseurs élémentaires de longueur de diffusion b, regroupés en n objets identiques de N diffuseurs chacun. Dans l'expression de la section efficace différentielle, on peut séparer les termes concernant les interférences entre diffuseurs appartenant au même objet et ceux concernant les interférences entre diffuseurs d'objet différentes:



$$\Sigma(q) = \sum_i^{\mathcal{N}} \sum_j^{\mathcal{N}} b_i b_j e^{iq(r_i - r_j)}$$

$$= b^2 \sum_h^n \sum_k^n \sum_i^N \sum_j^N e^{iq(r_{h,i} - r_{k,j})}$$

Cette expression comporte n^2N^2 termes dont nN^2 tels que h=k et $n(n-1).N^2 \cong n^2N^2$ en moyenne identiques tels que h≠k : $\frac{\Sigma(q)}{b^2} = n\sum_{i_h}^N \sum_{j_h}^N e^{iq(r_{i_h} - r_{j_h})} + n^2 \sum_{i_h}^N \sum_{j_k}^N e^{iq(r_{i_h} - r_{j_k})}$. On utilise plutôt des grandeurs normalisées:

$$\frac{\Sigma(q)}{b^2} = nN^2 P(q) + n^2 N^2 Q(q) \quad \text{avec} \begin{cases} P(q) = \frac{1}{N^2} \sum_{i_h}^N \sum_{j_h}^N e^{iq(r_{i_h} - r_{j_h})} \\ Q(q) = \frac{1}{N^2} \sum_{i_h}^N \sum_{j_k}^N e^{iq(r_{i_h} - r_{j_k})} \end{cases} \quad [17]$$

La grandeur Q(q) reflète les interférences entre les ondes diffusées par des diffuseurs élémentaires appartenant à des objets différents (terme intermoléculaire ou "inter-objet"), tandis que P(q) concerne les ondes diffusées par les atomes d'un même objet (terme intramoléculaire ou "intra-objet"). Ce terme intra-objet est celui auquel on accède lorsque le nombre d'objets tend vers 0, c'est à dire pour un système très dilué. En effet $\Sigma(q)/\left(b^2 \times nN^2\right) = P(q) + n.Q(q)$, d'où :

$$\left.\frac{\Sigma(q)}{b^2 \times nN^2}\right)_{n\to 0} = P(q) \qquad [18]$$

P(q) est appelé "facteur de forme" des objets et contient l'information concernant les corrélations entre les positions des diffuseurs élémentaires d'un même objet. Dans beaucoup de cas, ce facteur de forme dépend des interactions avec les objets voisins. Par exemple une chaîne polymère seule adopte une conformation "gonflée" due aux interactions répulsives de volume exclu qu'exercent les monomères entre-eux. Par contre, en présence d'autres chaînes ces interactions sont écrantées et la chaîne adopte une conformation aléatoire Gaussienne. On comprend alors que diluer le système pour mesurer P(q) n'a pas de sens. La diffusion de neutrons permet par le biais de la substitution isotopique de modifier le contraste et d'accéder dans certains cas au facteur de forme en évitant cette dilution (voir partie 2).

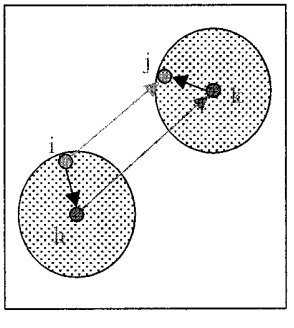
Revenons sur l'équation [18] pour faire une remarque très générale. Elle peut s'écrire sous la forme $\left(\Sigma(q)/b^2\right)_{n\to 0} = n\left(N^2 P(q)\right)$. Cela signifie que lorsqu'il n'y a pas de corrélation entre objets, l'intensité diffusée est la somme des n contributions individuelles de chacun d'eux. Les objets diffusent de façon incohérente. Par contre, la contribution d'un objet est telle que ce sont les amplitudes des ondes diffusées qui s'ajoutent (d'où le facteur N^2) et non pas les intensités. Les diffuseurs élémentaires d'un même objet diffusent de façon cohérente.

Enfin remarquons que souvent les différents objets constituant un échantillon, n'ont pas la même orientation par rapport au vecteur de diffusion. Il est même possible qu'un objet donné soit libre de son orientation (objets en solution par exemple). La facteur de forme auquel est sensible la mesure correspond dans ce cas à une moyenne sur toutes ces orientations (voir partie 3.1).

1.8 Facteur de forme et facteur de structure

De façon générale, la section efficace différentielle de diffusion peut s'écrire en faisant intervenir les centres de gravité (notés ici h et k) des objets :

$$\Sigma(q) = \sum_i^{\mathcal{N}} \sum_j^{\mathcal{N}} b_i b_j e^{iq\vec{ij}} = b^2 \sum_h^n \sum_k^n \sum_i^N \sum_j^N e^{iq\left(\vec{ih}+\vec{kj}\right)} \times e^{iq\vec{hk}}$$



Le terme $e^{iq\vec{hk}}$ indépendant de i et j peut être mis en facteur :

$$\Sigma(q) = b^2 \sum_h^n \sum_k^n \left(e^{iq\vec{hk}} \times \sum_i^N \sum_j^N e^{iq\left(\vec{ih}+\vec{kj}\right)} \right)$$

Considérons le cas d'objets quelconque ayant tous la même orientation, ou d'objets sphériques pour lesquelles la notion d'orientation n'existe pas. Alors pour chaque point j d'un objet de centre de gravité k, il existe un point j' d'un objet de centre de gravité h tel que $\vec{kj} = \vec{hj'}$. D'où :

$$\Sigma(q) = b^2 \sum_h^n \sum_k^n \left(e^{iq\vec{hk}} \times \sum_i^N \sum_{j'}^N e^{iq(\vec{ih}+\vec{hj'})} \right) = b^2 \sum_h^n \sum_k^n \left(e^{iq\vec{hk}} \times \sum_i^N \sum_{j'}^N e^{iq\vec{ij}} \right)$$

Le terme $e^{iq\vec{ij}}$ est indépendant de h et k, donc finalement on peut factoriser la section efficace sous la forme: $\frac{\Sigma(q)}{b^2} = \sum_h^n \sum_k^n e^{iq\vec{hk}} \times \sum_i^N \sum_{j'}^N e^{iq\vec{ij}}$, soit:

$$\frac{\Sigma(q)}{b^2 \times nN^2} = S(q) \times P(q) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} P(q) = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_{j'}^N e^{iq\vec{ij}} \\ S(q) = \frac{1}{n} \sum_h^n \sum_k^n e^{iq\vec{hk}} \end{cases} \qquad [19]$$

Expression dans laquelle on retrouve le facteur de forme P(q) qui reflète les interférences entre diffuseur d'un même objet. Le facteur S(q) est appelé "facteur de structure" et contient l'information concernant les corrélations de position entre les centres de gravité des objets. Réécrivons le facteur de structure en isolant le terme h=k pour lequel $e^{iq\vec{hk}} = 1$, on a $S(q) = \frac{1}{n} \sum_h^n \left(1 + \sum_{h \neq k}^n e^{iq\vec{hk}} \right) = 1 + \sum_h^n \sum_{h \neq k}^n e^{iq\vec{hk}}$, d'où:

$$S(q \to \infty) = 1 \qquad [20]$$

Dans la pratique cette limite est atteinte pour des valeurs du vecteur de diffusion suffisamment grandes comparées à la taille caractéristique, R, des objets. Il s'ensuit que dans ce domaine de vecteur de diffusion, la mesure n'est sensible qu'au facteur de forme:

$$\left. \frac{\Sigma(q)}{b^2 \times nN^2} \right)_{qR>>1} = P(q) \qquad [21]$$

Au contraire pour la limite q→0, $P(q \to 0) = 1$, la section efficace différentielle s'écrit alors :

$$\Sigma(q \to 0) = (bN)^2 \times nS(q) \qquad [22]$$

ce qui correspond à la diffusion par un ensemble de n objets ponctuels de longueur de diffusion bN. Par identification avec l'équation [13], on obtient la relation

$$S(q \to 0) = \frac{n}{V} \times kT\kappa_T \qquad [23]$$

qui relie le facteur de structure à une propriété macroscopique.

2 MELANGES D'ATOMES DE LONGUEURS DE DIFFUSION DIFFERENTES : CONTRASTE

2.1 Diffusion incohérente

Implicitement nous avons considéré jusqu'ici le cas d'un ensemble d'atomes de longueur de diffusion identique, dans la réalité c'est rarement le cas. Le fait que les neutrons aient un spin et que l'interaction neutron-matière soit nucléaire impliquent que la longueur de diffusion d'un atome dépend de son état de spin. Ainsi, même lorsque les atomes sont tous identiques (même isotope) mais ont un spin, les neutrons voient néanmoins un mélange de diffuseurs ayant des longueurs de diffusion différentes et dont les positions dans l'espace ne sont pas corrélées. Un milieu de densité homogène constitué d'atomes ayant un spin, connaît donc des fluctuations de densité de longueur de diffusion qui contribuent à l'intensité diffusée de la même façon que les fluctuations de densité de la partie 1.6. La section efficace différentielle de diffusion $\Sigma(q) = \sum_i^n \sum_j^n \left\langle b_i b_j \right\rangle e^{iq(r_i - r_j)}$ s'écrit de façon analogue à l'équation [10]:

$$\Sigma(q) = n\left(< b^2 > - \langle b \rangle^2 \right) + < b >^2 \sum_i^n \sum_j^n e^{iq(r_i - r_j)} \qquad [24]$$

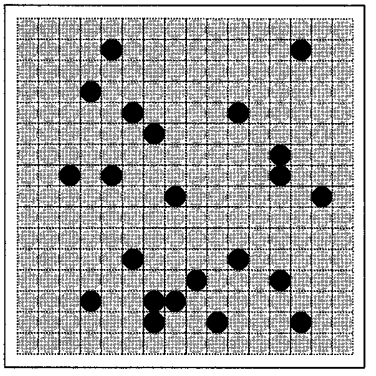
La grandeur $b_{coh}^2 = < b >^2$ est appelée section efficace de diffusion cohérente et $b_{inc}^2 = < b^2 > - \langle b \rangle^2$ section efficace de diffusion incohérente. Cette dernière contribution à l'intensité diffusée est indépendante de q.

Par extension on appelle "diffusion incohérente" d'autres contributions à l'intensité diffusée dues à des fluctuations de longueur de corrélation très courte comparée aux longueurs q^{-1} de la diffusion aux petits angles. C'est par exemple les fluctuations de composition isotopique (un ensemble d'atomes d'une seule espèce chimique peut être un mélange d'isotopes de longueurs de diffusion différentes), ou les fluctuations de densité du solvant (liées à sa compressibilité) dans le cas d'un mélange soluté-solvant. La soustraction de l'ensemble de ces contributions conduit à la section efficace différentielle de diffusion cohérente:

$$\Sigma_{coh}(q) = < b >^2 \sum_i^n \sum_j^n e^{iq(r_i - r_j)} \qquad [25]$$

2.2 Mélange incompressible de deux espèces et notion de contraste

On considère, comme dans la partie 1.6, la diffusion par les V éléments de volume d'un échantillon symbolisé dans la figure ci-contre par un réseau. Le milieu est incompressible (il n'y a pas de fluctuations de densité). Cela signifie pour notre modèle, que chacun des éléments de volume du réseau contient un et un seul diffuseur élémentaire. La section efficace différentielle de diffusion cohérente s'écrit de façon analogue à l'équation [16]:



$$\Sigma_{coh}(q) = \sum_i^V \sum_j^V \left\langle \Delta b_i \cdot \Delta b_j \right\rangle \times e^{iq(r_i - r_j)} \qquad [26]$$

où $\Delta b_i = b_i - \langle b \rangle$, b_i représente la longueur de diffusion cohérente d'une cellule et $\langle b \rangle$ la moyenne sur l'ensemble des cellules. Si tous les éléments de volume à un instant donné ont la même longueur de diffusion, le milieu ne diffuse pas car le produit $\Delta b_i \cdot \Delta b_j$ est toujours nul quels que soient i et j. Pour qu'il y ait diffusion, il faut donc introduire un contraste entre les différents éléments de volume ($\Delta b_i \cdot \Delta b_j$ est nul en moyenne mais différent de zéro pour certaines valeurs de i et j). Si dans notre exemple, une fraction ρ_A de cellules contient des diffuseurs élémentaires A de longueur de diffusion b_A et une fraction ρ_B des diffuseurs B de longueur de diffusion b_B, la longueur de diffusion moyenne d'une cellule est $\langle b \rangle = \rho_A b_A + \rho_B b_B$ d'où $\Delta b_i = b_A \Delta\rho_{A,i} + b_B \Delta\rho_{B,i}$. On obtient :

$$\begin{aligned}\Sigma_{coh}(q) = \sum_i^V \sum_j^V \left\langle \Delta b_i \cdot \Delta b_j \right\rangle \times e^{iq(r_i - r_j)} &= b_A^2 \sum_i^V \sum_j^V \left\langle \Delta\rho_{A,i} \cdot \Delta\rho_{A,j} \right\rangle \times e^{iq(r_i - r_j)} \\ &+ b_B^2 \sum_i^V \sum_j^V \left\langle \Delta\rho_{B,i} \cdot \Delta\rho_{B,j} \right\rangle \times e^{iq(r_i - r_j)} \\ &+ 2 b_A b_B \sum_i^V \sum_j^V \left\langle \Delta\rho_{A,i} \cdot \Delta\rho_{B,j} \right\rangle \times e^{iq(r_i - r_j)}\end{aligned}$$

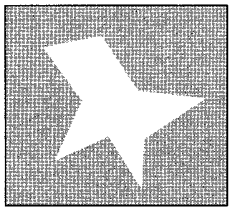
que l'on note en faisant intervenir les fonctions de diffusion partielles, S_{AA}, S_{BB} et S_{AB} :

$$\Sigma_{coh}(q) = b_A^2 S_{AA} + b_B^2 S_{BB} + 2b_A b_B S_{AB} \qquad [27]$$

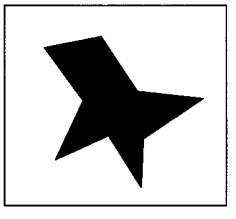
Par ailleurs dans notre cas $\rho_B = 1-\rho_A$, d'où $\Delta b_i = (b_A - b_B)\Delta\rho_{A,i}$. En reprenant l'équation [26], la section efficace différentielle s'écrit alors plus simplement :

$$\Sigma_{coh}(q) = (b_A - b_B)^2 \sum_i^V \sum_j^V \left\langle \Delta\rho_{A,i} \cdot \Delta\rho_{A,j} \right\rangle \times e^{iq(r_i - r_j)} = (b_A - b_B)^2 \times S_{AA} \qquad [28]$$

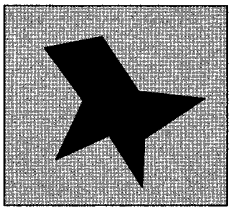
La diffusion est proportionnelle au carré de la différence des longueurs de diffusion des deux espèces et n'est liée qu'aux corrélations des fluctuations de concentration d'une espèce donnée.



$\Sigma_{coh}(q) = b_B^2 \times S_{BB}$



$\Sigma_{coh}(q) = b_A^2 \times S_{AA}$



$\Sigma_{coh}(q) = \left(b_A - b_B\right)^2 \times S_{AA}$

Nous aurions également pu écrire $\Sigma_{coh}(q) = (b_A - b_B)^2 \times S_{BB}$. La comparaison avec les équations [27] et [28] fournit les égalités :

$$S_{AA} = S_{BB} = -2S_{AB} \qquad [29]$$

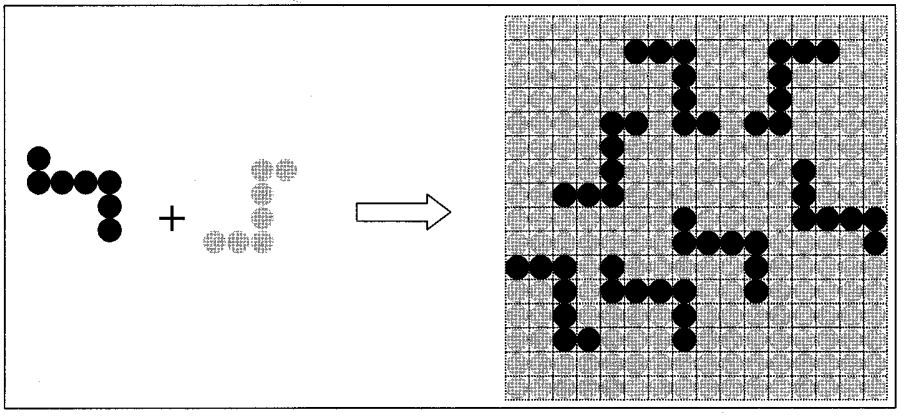
Dans cet exemple, les deux espèces de diffuseur constituant le milieu ont le même volume élémentaire (1 par cellule). Si ce n'est pas le cas et que l'on note v_A et v_B les volumes élémentaires de chacune des espèces. On peut toujours se ramener au cas précédant en considérant v_A/v_B diffuseurs de l'espèce B. On obtient :

$$\Sigma_{coh}(q) = \left(b_A - b_B \frac{v_A}{v_B}\right)^2 \times S_{AA} = \left(b_A - b_B \frac{v_A}{v_B}\right)^2 \times \sum_i^V \sum_j^V \left\langle \Delta\rho_{A,i} \cdot \Delta\rho_{A,j} \right\rangle \times e^{iq(r_i - r_j)} \qquad [30]$$

Le facteur $(b_A - b_B v_A / v_B)^2$ est appelé facteur de contraste entre les deux espèces. Cette expression est tout à fait analogue à l'équation [16] à ceci près que les fluctuations de densité sont remplacées par les fluctuations de concentration de l'espèce A. Par exemple dans le cas d'un mélange solvant-soluté, la section efficace différentielle de diffusion cohérente à $q \to 0$ sera proportionnelle à la compressibilité osmotique.

2.3 Mélange de deux espèces identiques, marquage isotopique

Nous avons vu qu'un mélange incompressible d'objets identiques ne diffuse pas. Un des intérêts de la diffusion de neutrons est que même dans ce cas, il est possible de créer un contraste par le biais de la substitution isotopique. Imaginons un mélange de molécules chimiquement identiques, mais dont une fraction ρ_D, de la population aurait subi la substitution de ses atomes d'hydrogènes par du deutérium par une synthèse chimique appropriée, ces objets sont dits "marqués".



Soit b_D et b_H les longueurs de diffusion respectives des diffuseurs élémentaires appartenant aux molécules marquées ou non. La section efficace de diffusion cohérente est $\Sigma_{coh}(q) = (b_H - b_D)^2 \times S_{DD}$. Comme dans le cas d'un milieu constitué d'une seule espèce d'objet, la fonction de diffusion partielle, S_{DD}, des objets marqués s'écrit de façon similaire à l'équation [17] à l'aide d'un terme d'interférence "intra-objet", P(q), et d'un terme "inter-objet", Q(q). Si n est le nombre total d'objets et N le nombre de diffuseurs élémentaires par objet (nombre identique pour les objets marqués ou non), on obtient :

$$\Sigma_{coh}(q) = (b_H - b_D)^2 \times \left(\rho_D nN^2 P(q) + \rho_D^2 n^2 N^2 Q(q)\right) \qquad [31]$$

En supposant que P(q) et Q(q) ne dépendent pas du marquage, on peut écrire la même relation en considérant la fraction $(1-\rho_D)$ d'objets non marqués : $\Sigma_{coh}(q) = (b_H - b_D)^2 \times S_{HH}$. L'égalité avec l'équation [31] donne :

$$P(q) = -nQ(q) \qquad [32]$$

relation qui permet de simplifier l'équation [31] qui devient :

$$\Sigma_{coh}(q) = (b_H - b_D)^2 \times \rho_D (1-\rho_D) \times nN^2 \times P(q) \qquad [33]$$

Dans ce cas, par le marquage des molécules on accède directement au facteur de forme des objets, quelle que soit la fraction d'objets marqués (contrairement à la méthode de dilution proposée dans la partie 1.7, Eq. [18]). L'intensité diffusée est maximale pour ρ_D=0.5. Cette technique est utilisée par exemple pour mesurer le facteur de forme de chaînes polymères en l'absence de solvant à l'état liquide ("fondu") ou vitreux.

2.4 Mélange de trois espèces, contraste moyen nul

On imagine comme précédemment un mélange d'objets identiques dont une certaine fraction ρ_D est marquée, mais on introduit maintenant un solvant. Si l'on considère un élément de volume, sa longueur de diffusion peut fluctuer de deux façons différentes qui n'ont aucune corrélation entre-elles et qui par conséquent ont des contributions à l'intensité diffusée qui s'ajoutent. Pour une concentration donnée en objet, la fraction d'objets marqués peut varier. Par ailleurs, pour une fraction donnée d'objets marqués, la concentration totale en objet peut varier. La première contribution est identique au cas envisagé dans la partie 2.3 (Eq.[33]), tandis que la seconde correspond au cas général d'une fluctuation de concentration d'objet (cf. partie 2.2, Eq.[30]) dont la longueur de diffusion moyenne est $\langle b \rangle = \rho_D b_D + (1-\rho_D) b_H$. On peut écrire :

$$\Sigma_{coh}(q) = \left[(b_D - b_H)^2 \rho_D (1-\rho_D) nN^2 P(q) \right] + \left(\langle b \rangle - b_0 \right)^2 \left[nN^2 P(q) + n^2 N^2 Q(q) \right] \qquad [34]$$

Il est donc possible de trouver des conditions de contraste telles que $\langle b \rangle - b_0$ soit nul, notamment en utilisant un mélange de solvant marqué et de solvant non marqué. Cette méthode permet d'accéder directement au facteur de forme des objets sans avoir à les diluer. Des mesures dans d'autres conditions de contraste permettent alors d'accéder à la fonction de diffusion inter-objet Q(q) ou éventuellement au facteur de structure S(q).

2.5 Mélange de trois espèces, variation de contraste

Imaginons un milieu continu (solvant), dont les diffuseurs élémentaires ont une longueur de diffusion b_0, contenant des objets constitués de diffuseurs élémentaires A et B appartenant à deux espèces différentes. En toute généralité, ces objets peuvent avoir des structures ou des formes très différentes contrairement au cas précédant (partie 2.4). De façon analogue à l'équation [27], on peut écrire :

$$\Sigma_{coh}(q) = \left(b_A - b_0 \frac{v_A}{v_0} \right)^2 S_{AA} + \left(b_B - b_0 \frac{v_A}{v_0} \right)^2 S_{BB} + 2 \left(b_A - b_0 \frac{v_A}{v_0} \right) \left(b_B - b_0 \frac{v_A}{v_0} \right) S_{AB} \qquad [35]$$

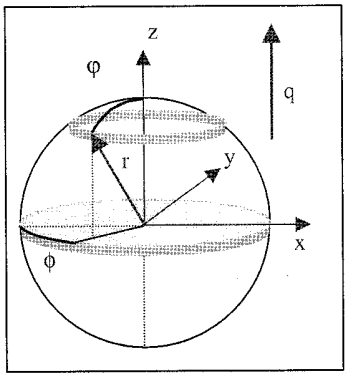
Il est possible de faire varier b_0 en utilisant un mélange de solvant marqué et non marqué dans différentes proportions. Trois mesures réalisées avec des contrastes différents permettent alors de déduire les fonctions de diffusion S_{AA}, S_{BB} et S_{AB}. Dans la pratique, une solution intéressante consiste à éteindre complètement le contraste, alternativement, pour chacune des deux espèces. Par exemple si un mélange de solvant permet d'obtenir $\left(b_B - b_0 v_B / v_0\right)^2 = 0$, la section efficace différentielle de diffusion n'est sensible qu'à la fonction de diffusion de l'espèce A.

Beaucoup d'autres possibilités sont envisageables sur ce thème général de la variation du contraste entre les différents constituant de systèmes complexes. Une revue plus détaillée de ces possibilités et donnée ref.7.

3 FACTEUR DE FORME

3.1 Facteur de forme d'objets ayant des orientations aléatoires

Souvent les objets sont libres de tourner autour de leur centre de masse. Le facteur de forme que l'on mesure correspond alors à une moyenne sur toutes les orientations possibles du vecteur r. Du fait de la symétrie centrale, à chaque vecteur r lui correspond son opposé. La partie imaginaire de $e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$ est donc nulle en moyenne, d 'où $\left\langle e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \right\rangle = \left\langle \cos(\vec{q}\cdot\vec{r}) \right\rangle$. La densité de probabilité d'une orientation φ donnée pour le vecteur $\vec{r}$ est



$p(\varphi) = (2\pi \cdot \sin(\varphi) \cdot d\varphi)/4\pi = \sin(\varphi) \cdot d\varphi/2$, d'où:

$$\left\langle \cos(\vec{q}\cdot\vec{r}) \right\rangle = \int \cos(\vec{q}\cdot\vec{r}) p(\vec{r}) d\vec{r} = \int_0^{\pi/2} \cos\left(qr \cdot \cos(\varphi)\right) \sin(\varphi) d\varphi$$

La variable $u = qr \cdot \cos(\varphi)$ conduit à

$$\left\langle e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \right\rangle = \left\langle \cos(\vec{q}\cdot\vec{r}) \right\rangle = -\frac{1}{qr} \int_{qr}^{0} \cos(u) \cdot d(u) = \frac{\sin(qr)}{qr}$$

On obtient finalement pour le facteur de forme :

$$P(q) = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \left\langle e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_{ij}} \right\rangle = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \frac{\sin\left(qr_{ij}\right)}{qr_{ij}} \qquad [36]$$

Il faut insister ici sur le fait que r_{ij} désigne la norme du vecteur. Le produit qr_{ij} ne dépend donc que de la distance entre i et j et non de leur orientation.

3.2 Domaine de Guinier, rayon de giration

On considère la limite des petites valeurs de q, telles que q^{-1} soit beaucoup plus grand que la taille des objets. On utilise alors le développement limité $\sin(qr)/qr = 1 - (qr)^2/6 + \ldots$. Dans le cas précédant pour lequel le facteur de forme est une moyenne sur toutes les orientations possibles, on obtient :

$$P(q) = \frac{1}{N^2}\sum_i^N\sum_j^N\left(1 - \frac{q^2 r_{ij}^2}{6} + \ldots\right) = 1 - \frac{q^2}{3}\left(\frac{1}{2N^2}\sum_i^N\sum_j^N r_{ij}^2\right) + \ldots \qquad [37]$$

Finalement, quelle que soit la forme des objets et dans un domaine de vecteur de diffusion, appelé domaine de Guinier, tel que $qR_g<1$, le facteur de forme décroît linéairement en q^2 comme :

$$P(q) = 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} + \ldots \qquad [38]$$

avec

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2}\sum_i^N\sum_j^N r_{ij}^2$$

La longueur R_g est appelée rayon de giration des objets. Il est plus commode de l'exprimer en fonction des distances au centre de gravité O (sur lequel on place l'origine du repère).

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2}\sum_i^N\sum_j^N r_{ij}^2 = \frac{1}{2N^2}\sum_i^N\sum_j^N\left(r_i^2 + r_j^2 - 2\vec{r}_i\vec{r}_j\right) = \frac{1}{2N^2}\left(N\sum_i^N r_i^2 + N\sum_j^N r_j^2 - 2\left(\sum_i^N \vec{r}_i\right)\cdot\left(\sum_j^N \vec{r}_j\right)\right)$$

or $\sum_i^N \vec{r}_i = 0$, on obtient finalement :

$$R_g^2 = \frac{1}{N}\sum_i^N r_i^2 = \left\langle r_i^2 \right\rangle \qquad [39]$$

Le rayon de giration d'un objet est le rayon de la sphère (creuse) qui aurait le même moment d 'inertie. Par exemple, dans le cas d'objets "pleins" dont la forme est une sphère de rayon R, les diffuseurs élémentaires ne sont pas uniquement situés à la périphérie mais également à des distances plus petites. Le rayon de giration, qui correspond à la moyenne quadratique des r_i, est donc plus

petit que R. En remplaçant la somme par une intégrale, on obtient $R_g^2 = \left(\int_0^R 4\pi r^2 \times r^2 \times dr \right) \Big/ \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{3}{5} R^2$ d'où $R_g = \sqrt{\frac{3}{5}} \times R$.

3.3 Facteur de forme d'objets à symétrie sphérique

Pour un objet à symétrie sphérique, ses différentes orientations ne modifient pas la moyenne $\left\langle e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \right\rangle$, d'où $P(q) = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \left\langle e^{i\vec{q}\vec{r}_{ij}} \right\rangle = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N e^{i\vec{q}\vec{r}_{ij}} = \left[A(q)\right]^2$, avec $A(q) = \frac{1}{N} \sum_i^N e^{i\vec{q}\vec{r}_i}$. Le calcul de A(q) s'effectue en coordonnées sphériques en utilisant une distribution continue des diffuseurs élémentaires dont la densité à une distance r du centre de gravité est ρ(r). Si R représente la distance au centre de gravité du diffuseur le plus éloigné (rayon extérieur de la sphère), on a:

$$A(q) = \frac{1}{V} \int_{r=0}^{R} \left[\frac{1}{4\pi} \int_{\varphi=0}^{\pi} \left[\int_{\phi=0}^{2\pi} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \cdot d\phi \right] \sin(\varphi) \cdot d\varphi \right] \cdot \rho(r) \cdot 4\pi r^2 \cdot dr \qquad [40]$$

or à la suite de la partie 3.2, on a $\frac{1}{4\pi} \int_{\varphi=0}^{\pi} \left[\int_{\phi=0}^{2\pi} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \cdot d\phi \right] \sin(\varphi) \cdot d\varphi = \frac{\sin(qr)}{qr}$, soit finalement:

$$P(q) = \left[\frac{1}{V} \int_0^R \frac{\sin(qr)}{qr} \rho(r) \cdot 4\pi r^2 \cdot dr \right]^2 \qquad [41]$$

avec $$V = \int_0^R \rho(r) \cdot 4\pi r^2 \cdot dr$$

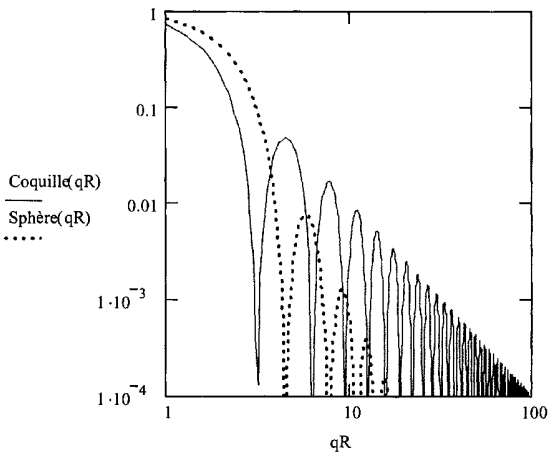
Ainsi pour une coquille (creuse) sphérique ρ(R) = 1 et ρ(r<R) = 0 d'où :

$$P_{coquille}(q) = \left[\frac{\sin(qR)}{qR} \right]^2 \qquad [42]$$

Pour une sphère (pleine) ρ(r<R) = 1, on obtient :

$$P_{sphère}(q) = \left[3 \frac{\sin(qR) - qR.\cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 \qquad [43]$$

Ces deux exemples de facteur de forme présentent des oscillations dont la période est fonction de qR. A grand q, l'enveloppe de ces oscillations décroît comme q^{-2} pour la coquille et q^{-4} pour la sphère. Dans la pratique, la résolution finie de l'appareil de mesure ou une polydispersité des tailles font que seule cette enveloppe est mesurée lorsque ces oscillations sont très resserrées (qR>>1). Lorsque ces oscillations sont visibles et que la forme des objets est par ailleurs connue, la taille des objets peut ainsi être mesurée sans avoir la contrainte de faire des mesures dans le domaine de Guinier (qR<1).



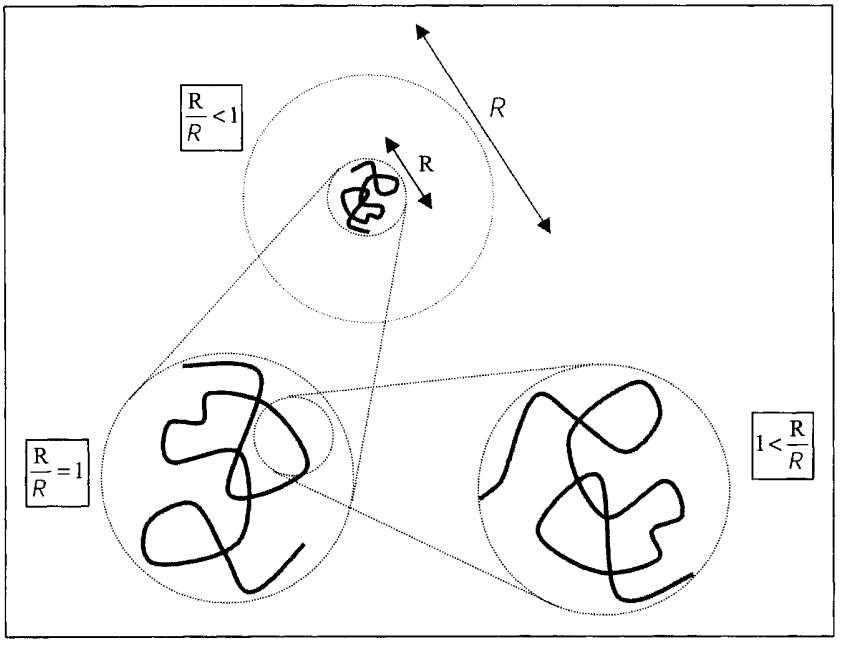
3.4 Objets autosimilaires et loi d'échelle pour l'intensité diffusée

Les objets dont la forme est euclidienne, comme un segment de droite, la portion d'un plan ou d'un volume, sont constitués d'une certaine quantité de matière (masse), qui varie respectivement comme la puissance 1, 2 ou 3 de leur taille (caractérisée par une grandeur moyenne comme par exemple le rayon de giration). Pour les objets fractals constitués d'un nombre suffisamment grand d'éléments, cette masse, M, varie comme une puissance qui n'est pas nécessairement entière du rayon, R :

$$M = m_0 \left(\frac{R}{a} \right)^D \qquad [44]$$

où m_0 et a sont respectivement la masse et la taille d'un élément constitutif de l'objet. L'exposant D est appelé dimension fractale de cette famille d 'objets. Il caractérise la façon dont ils remplissent l 'espace. On peut déterminer D en mesurant la masse et le rayon de giration (par diffusion de neutrons en solution diluée à qR<1) d 'objets de la même famille mais de tailles différentes. En traçant les résultats en utilisant des échelles logarithmiques, on obtient une droite dont la pente est D. Par exemple pour un polymère en bon solvant on trouve D=1.7.

Les objets fractals sont le plus souvent autosimilaires, c'est à dire invariant par changement d 'échelle (ou par homothétie). Un fois grossie, une petite partie est statistiquement semblable à l 'objet entier. Observons la pelote que forme une chaîne polymère sous différents grossissements et notons m la quantité de matière appartenant à cet objet et visible sous ce grossissement.



Si R est la taille de la zone que l'on peut observer et R le rayon de giration des chaînes. Pour $R/R < 1$ (faible grossissement), la masse visible est égale à la masse totale M. Par contre pour $R/R > 1$ (fort grossissement) la masse visible décroît. Supposons une loi de comportement du type :

$$m\left(\frac{R}{R}\right) = M \times F\left(\frac{R}{R}\right) \text{ avec } \begin{cases} F(x<1)=1 \\ F(x\geq 1)=x^{-\alpha} \end{cases} \qquad [45]$$

Pour déterminer l'exposant α, on utilise un argument d'échelle qui postule[8]:

1) qu'une seule longueur est pertinente pour décrire l'objet (ici son rayon R)
2) qu'à fort grossissement, tel que $R/R > 1$, la mesure est insensible à M (on ne peut déduire la masse totale de l'objet en n'observant qu'une partie). Soit $m(R/R>1) = M \times (R/R)^{-\alpha} = M^0$.

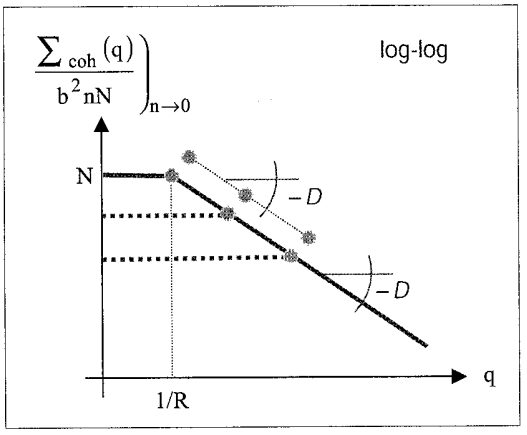
La relation [44] donne immédiatement $\alpha = D$.

$$m\left(\frac{R}{R}>1\right) = M \times \left(\frac{R}{R}\right)^{-D} \qquad [46]$$

Le même argument est utilisé pour décrire le comportement attendu lors d'une expérience de diffusion de rayonnement. En solution très diluée, la section efficace de diffusion cohérente par

diffuseur élémentaire peut s'écrire $\left.\frac{\sum_{coh}(q)}{b^2 nN}\right)_{n\to 0} = N \times P(q)$. A q→0, la chaîne est vue comme un point, les ondes diffusées par les différents diffuseurs él amplitudes s'ajoutent, P(q)=1 et

$$\left.\frac{\sum_{coh}(q)}{b^2 nN}\right)_{q\to 0} = N$$



A qR<1, l'intensité diffusée commence à être sensible à la taille des chaînes. L'approximation de Guinier s'écrit : $\left.\frac{\sum_{coh}(q)}{b^2 nN}\right)_{\substack{n\to 0 \\ qR<1}} = N \times \left(1 - q^2 R^2/3 + \ldots\right)$.

Pour des valeurs plus grandes du vecteur de diffusion telles que qR>1, mais néanmoins suffisamment petites pour qu'un diffuseur élémentaire soit vu comme un point (qa<1), une expérience de diffusion sonde maintenant l'intérieur de l'objet. L'argument d 'échelle postule qu'une seule longueur est pertinente (or R est déjà nécessaire pour décrire le comportement à qR<1) et que l'expérience est insensible à la longueur, N, des chaînes. Soit :

$$\left.\frac{\sum_{coh}(q)}{b^2 nN}\right)_{\substack{n\to 0 \\ 1<qR<a}} = N \times F(qR) \text{ avec } \begin{cases} F(qR=1) \cong 1 \\ F(1<qR) = (qR)^{-\alpha} \end{cases} \qquad [47]$$

et α tel que $\left.\frac{\sum_{coh}(q)}{b^2 nN}\right)_{\substack{n\to 0 \\ 1<qR}} = N^0$.

On obtient :

$$\left.\frac{\sum_{coh}(q)}{b^2 nN}\right)_{\substack{n\to 0 \\ 1<qR<a}} = N \times (qR)^{-D} = (qa)^{-D} = \left(\frac{q^{-1}}{a}\right)^D \qquad [48]$$

Cette relation exprime l'autosimilarité d'un objet seul tandis que la relation [44] exprime celle des chaînes entre-elles.

La dernière formulation de l'équation [48] montre clairement son sens physique si on la compare à l'équation [44]. L'intensité diffusée à qR>1 est proportionnelle au nombre, $g = \left(q^{-1}/a\right)^D$,

de diffuseurs élémentaires d'un segment de chaîne de rayon q^{-1}. Tout se passe donc comme si les diffuseurs élémentaires de la chaîne situés dans un volume de taille q^{-1} diffusaient de façon cohérente tandis que ces volumes entre-eux diffusent de façon incohérente.

Revenons maintenant sur le facteur de forme d'une coquille sphérique (partie 3.3 Eq. [42]). A qR>>1, l'argument que l'on vient de donner pour les objets fractals doit pouvoir s'appliquer et l'on s'attend à un facteur de forme qui varie comme le nombre de diffuseurs élémentaires d'une surface d'aire q^{-2}. Cette décroissance en q^{-2} de l'intensité correspond effectivement à l'enveloppe du facteur de forme d'une coquille, à laquelle s'ajoutent des oscillations dues à la taille finie de la coquille.

3.5 Diffusion par une interface, loi de Porod

Certains matériaux sont essentiellement caractérisés par une interface entre deux milieux homogènes de longueurs de diffusion, b_A et b_B, différentes. C'est typiquement le cas des matériaux poreux, mais c'est également celui de matériaux constitués d'objets denses, homogènes et de grande taille par rapport à l'échelle d'observation. Pour obtenir la fonction de diffusion, utilisons[9] un argument d 'échelle similaire à celui de la partie 3.4. Partageons l'échantillon en éléments de cohérence de taille q^{-1} (cf. partie 3.4). Seuls les éléments de cohérence situés à l'interface contribuent à l'intensité diffusée, car ceux situés dans le volume correspondent à la diffusion d'un milieu homogène. La section efficace différentielle de diffusion cohérente s'écrit donc

$$\frac{\sum_{coh}(q)}{(b_A - b_B)^2} = ng^2 \qquad [49]$$

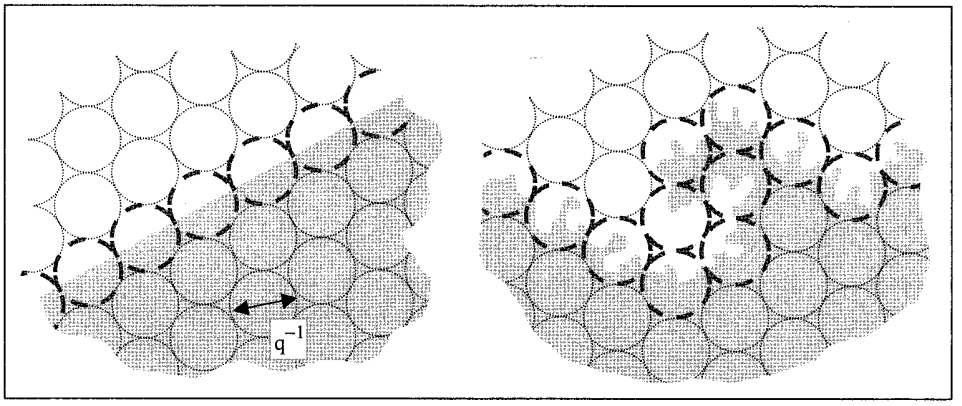
où n est le nombre d'éléments de cohérence situés à l'interface et g le nombre de diffuseurs élémentaires dans l'un de ces éléments de cohérence. Si A est l'aire de l'interface, alors $n \propto \left(A/q^{-2}\right)$. Par ailleurs les deux milieux étant homogènes, g varie comme le volume q^{-3}, $g = \left(q^{-1}/a\right)^3$. On obtient :

$$\frac{\sum_{coh}(q)}{(b_A - b_B)^2} \propto \frac{A}{a^6} \times q^{-4} \qquad [50]$$

Cette relation est connue sous le nom de loi de Porod. Elle se généralise dans le cas où l'interface est rugueuse et peut être décrite par une dimension fractale *D*. L'aire de l'interface dépend alors de l'échelle, q^{-1}, à laquelle on la regarde : $A\left(q^{-1}\right) = n(q^{-1}) \times q^{-2}$ est d'autant plus grand que q^{-1} est petit et pave au plus près les circonvolutions de l'interface : $n(q^{-1}) = \left(A(a)^{1/2}/q^{-1}\right)^D$. On obtient:

$$\frac{\sum_{coh}(q)}{(b_A - b_B)^2} \propto \frac{A(a)^{D/2}}{a^6} \times q^{D-6} \qquad [51]$$

Cette forte décroissance de l'intensité diffusée décrite par la loi de Porod est la signature d'une interface nette entre deux milieux homogènes. On retrouve ce comportement de l'intensité diffusée à qR>>1 pour des sphères (voir partie 3.3), les oscillations étant dues à leur taille finie.



3.6 Effets de la polydispersité

Il arrive qu'un échantillon soit constitué d'objets de formes identiques (ou statistiquement identiques) mais ayant des tailles différentes. A grand q, cette distribution des tailles a pour effet de gommer les oscillations caractéristiques du facteur de forme lorsque celui-ci en présente (cf. partie 3.3), car ces oscillations ont des périodes et des positions différentes pour chacun des objets ayant une taille donnée. De façon beaucoup plus générale et quelle que soit la forme des objets, regardons l'effet d'une telle polydispersité sur les grandeurs caractéristiques que l'on peut déduire de mesures effectuées à de petites valeurs du vecteur de diffusion (régime de Guinier, cf. 3.2).

Soit une population d'objets dont n_i sont constitués de N_i diffuseurs élémentaires. Le nombre total de diffuseurs élémentaires est $\sum_i n_i N_i$. Lorsque les objets sont très dilués, c'est à dire lorsque $n = \sum_i n_i$ tend vers 0, la section efficace différentielle de diffusion est égale à la somme des contributions de chacune des classes de taille (indicées i) :

$$\left.\frac{\sum(q)}{b^2}\right)_{n\to 0} = \sum_i n_i N_i^2 P_i(q) \qquad [52]$$

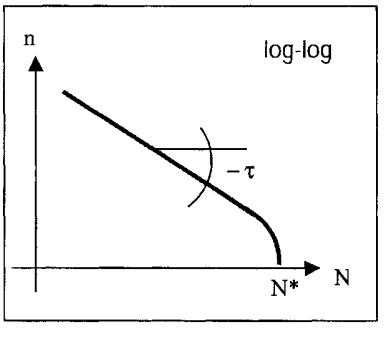
Dans le régime de Guinier, on a $\left.\frac{\sum(q)}{b^2}\right)_{n\to 0} = \sum_i n_i N_i^2 \left(1 - \frac{q^2 R_i^2}{3} + \ldots\right)$ que l'on peut écrire :

$$\left.\frac{\sum(q)}{b^2}\right)_{n\to 0} = \sum_i n_i N_i^2 \times \left(1 - \frac{q^2}{3}\frac{\sum_i n_i N_i^2 R_i^2}{\sum_i n_i N_i^2} + \ldots\right) \qquad [53]$$

A $q\to 0$, pour des objets ayant tous la même "masse" N, la section efficace différentielle par diffuseur élémentaire permet précisément de déterminer cette quantité. Par contre, dans le cas d'une distribution en taille des objets, le fait que la contribution de chaque classe de taille soit pondérée par N_i^2, conduit à une "masse" moyenne pondérée, N_w, différente de la moyenne arithmétique et qui privilégie les plus gros objets. De la même façon, le rayon de giration auquel on accède en analysant la décroissance avec q^2 de l'intensité diffusée est une moyenne, notée R_z, qui privilégie encore plus fortement les gros objets. On peut écrire :

$$\left.\frac{\sum(q)}{b^2\sum_i n_i N_i}\right)_{\substack{n\to 0 \\ qR_z<1}} = N_w \times \left(1 - \frac{q^2 R_z^2}{3} + \ldots\right) \text{ avec } \begin{cases} N_w = \dfrac{\sum_i n_i N_i^2}{\sum_i n_i N_i} \\ R_z^2 = \dfrac{\sum_i n_i N_i^2 R_i^2}{\sum_i n_i N_i^2} \end{cases} \qquad [54]$$

La "masse" et le rayon de giration mesurés correspondent donc à des moyennes pondérées de façons différentes, dans certains cas cela peut avoir une incidence importante. Pour des objets fractals, il peut arrivé que la distribution des tailles soit elle-même autosimilaire et obéisse à une loi du type $n_i \propto N_i^{-\tau}$. Si l'exposant τ est plus grand que 2, c'est à dire pour une loi de distribution suffisamment large, la polydispersité modifie la relation entre la variation de la "masse" et celle de la taille mesurées expérimentalement. Soit N* la "masse" de l'objet le plus grand, en remplaçant la somme discrète par une intégrale, on



trouve $N_w \propto \sum_i n_i N_i^2 \propto \int_0^{N^*} n_i N_i^2 dN_i \propto N^{*(3-\tau)}$. De la même façon, le rayon de giration moyen est tel que $R_z^2 \propto \sum_i n_i N_i^2 R_i^2 \Big/ \sum_i n_i N_i^2 \propto \int_0^{N^*} n_i N_i^2 R_i^2 dN_i \Big/ \int_0^{N^*} n_i N_i^2 dN_i$. Si pour chaque classe de taille, les objets obéissent à une relation du type $N_i \propto R_i^D$, on obtient finalement $R_z^2 \propto \int_0^{N^*} N_i^{2-\tau+2/D} dN_i \Big/ \int_0^{N^*} N_i^{2-\tau} dN_i \propto N^{*2/D}$. La relation entre les deux grandeurs mesurées est donc :

$$N_w = R_z^{D(3-\tau)} \qquad [55]$$

Ce qui comparé à l'équation [44] montre clairement l'effet de la polydispersité sur la dimension fractale apparente des objets. A grand q, on peut montrer par un argument d'échelle similaire à celui utilisé dans la partie 3.4, que l'intensité diffusée à $qR_z > 1$ décroît comme :

$$\left. \frac{\sum(q)}{b^2 \sum_i n_i N_i} \right|_{\substack{n \to 0 \\ 1 < qR_z < a}} = (qa)^{-D(3-\tau)} \qquad [56]$$

Les effets qui viennent d'être mentionnés se rencontrent notamment pour des amas de percolation.

4 EXEMPLES D'APPLICATION

4.1 Chaînes idéales de polymères

Une chaîne idéale est une chaîne dont la fonction de distribution des distances entre deux maillons quelconques obéit à une statistique gaussienne. Pour des raisons différentes, on s'attend à ce résultat pour des polymères linéaires dans le cas d'une chaîne seule (solution diluée) à la température θ et dans le cas d'un liquide de polymères sans solvant (fondu).

Pour décrire la conformation d'une chaîne de polymère réel, il faut tenir compte des interactions entre maillons. Ainsi deux maillons ne peuvent être en même temps au même endroit (répulsion stérique à courte distance, on parle d'interaction de volume exclu). Par ailleurs le nuage électronique des maillons est responsable de forces attractives de van der Waals. Pour des interactions faibles, l'énergie peut s'écrire sous la forme d'un développement limité (développement du viriel) du nombre de particules par unité de volume, dont le premier terme qui

décrit les interactions à deux corps est proportionnel à $B \propto \int \left(1 - e^{-u(r)/kT}\right) d^3r$ où u(r) est le potentiel. En bon solvant, ce coefficient B d'interactions à deux corps est positif et une chaîne seule adopte une conformation gonflée car gouvernée par les interactions répulsives entre maillons. On peut montrer qu'il existe une température θ à laquelle B est nul du fait d'une exacte compensation des interactions de volume exclu et de van der Waals. A cette température, on s'attend à ce qu'une chaîne seule (en solution très diluée) ait une conformation idéale.

Le cas du fondu est un cas particulier où le "solvant" d'une chaîne donnée (que l'on isole par la pensée en la marquant parmi les autres) est constitué des chaînes voisines. La distribution en maillonss $\phi(r)$ appartenant à la chaîne marquée est centrée autour de la position de son centre de gravité et s'étend sur une longueur de l'ordre de R. La concentration en maillons des chaînes voisines présente quant à elle un creux exactement symétrique. Les maillons de la chaîne marquée créent un champ de force qui tend à gonfler la chaîne mais qui est exactement compensé par celui créé par les maillons des chaînes voisines. Les interactions de volume exclu entre maillons de la chaînes marquée sont écrantées par la présence des maillons des chaînes voisines. Là aussi, on s'attend à une conformation gaussienne de chaîne idéale.

En solution diluée, les études expérimentales de la conformation des chaînes, et notamment les effets de la température, peuvent être réalisées par diffusion de la lumière. C'est la raison pour laquelle elles ont été amorcées dès les années 50. Par contre dans le fondu, il a fallu attendre les années 70, la diffusion de neutrons aux petits angles et les possibilités offertes par la substitution isotopique pour créer un contraste et marquer une chaîne parmi les autres. L'exemple ci-dessous est tiré de ces tous premiers travaux[10]. Il s'agit de mesures réalisées sur du polystyrène (PS) à l'état fondu dont une fraction des chaînes a subit la substitution de l'hydrogène par du deutérium. La figure 5 montre le signal brut de diffusion aux petits angles comparé au faisceau transmis mesuré sans échantillon. Une soustraction de ces deux spectres fournit l'intensité diffusée par l'échantillon (figure 6), dont on a montré qu'elle ne dépendait que du facteur de forme (voir partie 2.3). La courbe continue est la fonction de Debye $P(q) = \frac{2}{(qR)^2}\left(e^{-qR} - 1 + qR\right)$ correspondant au facteur de forme d'une chaîne idéale pour qa<<1. A qR>1, cette fonction tend vers un comportement en q^{-2}, caractéristique d'un fractal de dimension 2 (voir partie 3.4). Sur la figure 10, sont représentés les résultats obtenus pour différentes masses de polystyrène (entre 4×10^4 et 4×10^6 g/mol) et celui obtenu dans le cas d'une chaîne seule (4×10^6 g/mol) à la température θ. Dans tous les cas, le produit $I\times q^2$ est constant à qR>1, ce qui est compatible avec une conformation de chaîne idéale.

J.-P. Cotton, D. Decker, H. Benoît, B. Farnoux, J. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Picot, J. des Cloizeaux;
Macromolecules, 7 (1974), 863

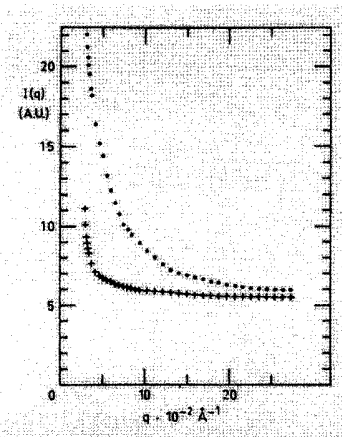


Figure 5. Experimental data obtained in the intermediate momentum range from the scattering by the PSD 1 in the *H* matrix and by the *H* matrix (+). The increase on the left of the lower curve comes from the wing of the direct beam.

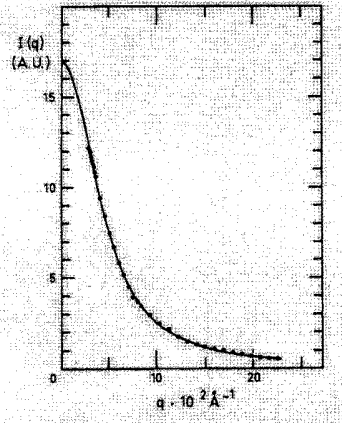


Figure 6. Intensity, in arbitrary units, obtained as a function of q by difference of the curves of Figure 5. The full line is a calculated curve which is explained at the end of this paper.

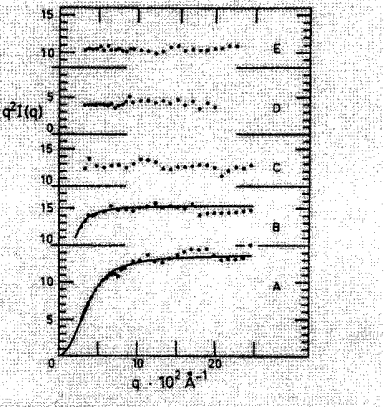


Figure 10. $q^2I(q)$ in arbitrary units is plotted *vs.* q, obtained for different samples in different environments: (A) for PSD 1 in PSH matrix, (B) for a PSH (M_w = 114,000) in a matrix of PSD 4, (C) for PSD 6 in its PSH matrix, (D) for a PSH ($M_w = 3.8 \times 10^6$) in θ solvent (C_6D_{12} 40°), and (E) for PSD 10 in its PSH matrix. The full lines are calculated curves obtained from the Debye function.

4.2 Conformation d'une chaîne de polymère cristal-liquide en peigne

Un polymère cristal-liquide en peigne est constitué d'une chaîne linéaire portant des groupements mésogènes latéraux. Tandis que l'ensemble des groupements mésogènes, toutes chaînes confondues, s'organise en une phase cristal liquide, il se pose la question de la conformation adoptée par une chaîne donnée. La substitution isotopique permet seule d'apporter

une réponse[11]. L'exemple ci-dessous concerne des polyméthacrylates estérifiés par un mésogène. En a) et b) sont représentées les mesures de l'intensité diffusée collectée sur un détecteur XY pour un polymère portant de l'hydrogène et pour un polymère dont le squelette est deutérié. On observe un pic de Bragg correspondant à la phase smectique formée par les mésogènes. La figure c) correspond au résultat obtenue dans le cas d'un mélange des deux polymères (H et D) en quantité égale. Le mélange créé un contraste permettant d'observer la diffusion aux petits angles d'une chaîne seule. Les auteurs ont ainsi pu montrer qu'une chaîne donnée conservait une structure gaussienne malgré l'ordonnancement des mésogènes.

G. Pepy, L. Noirez, P. Keller, M. Lambert, F. Moussa, J.-P. Cotton ;
Makromol. Chem., **191** (1990), 1383

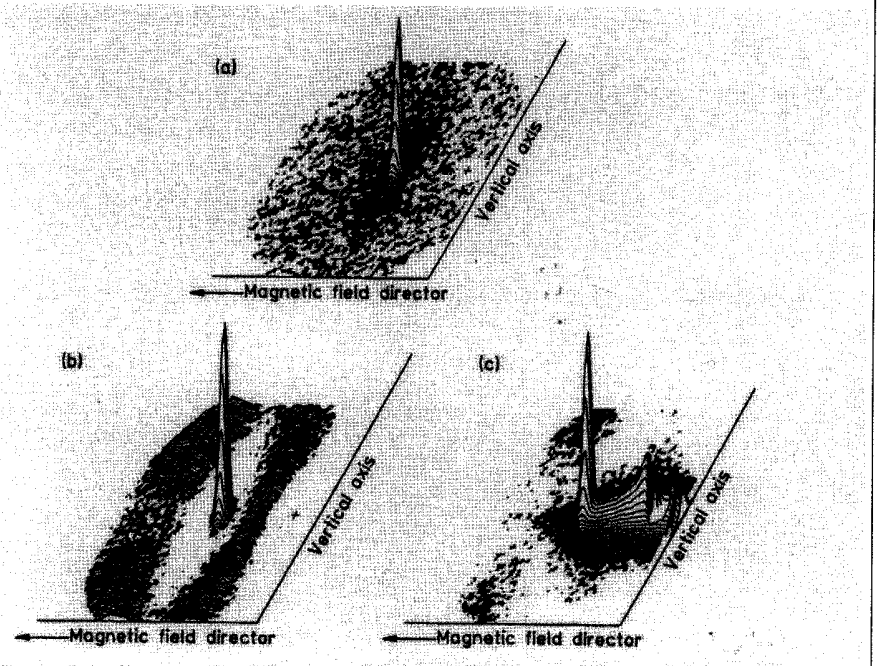


Fig. 1. Intensity scattered by different samples of same chemical structure but of different labelling, aligned in the smectic phase. The magnetic field is horizontal. A cross at the right side of the figure indicates the trajectory of the direct beam. a) Spectrum obtained with (hydrogenated) polymer 1a. b) Spectrum obtained with polymer 2a deuterated in the backbone. In addition to the Bragg peak notice diffusive spots on both sides of the meridian at small angle (around 00$\frac{1}{2}$) and also at large angle (around 002). c) Spectrum obtained with a 1 : 1 mass mixture of (hydrogenated) polymer 1a with polymer 2a deuterated in the backbone. In addition to the diffraction pattern, one observes the signal of small-angle neutron scattering centred on the beam

4.3 Structure des amas de percolation

Un liquide de petites molécules capables de se connecter chimiquement à au moins trois de leurs voisines forment une population d'amas tridimentionnels. La conformation, la fonction de distribution et l'arrangement les uns par rapport aux autres de ces amas sont décrits théoriquement par le modèle de percolation en trois dimensions. Des polyurethanes dont la croissance est stoppées avant le seuil de percolation ont été étudiés en solution diluée[12]. Les auteurs ont pu comparer les mesures réalisées sur une partie de la population des amas, correspondant à une tranche donnée de la fonction de distribution (tranche sélectionnée par chromatographie d'exclusion stérique), aux mesures réalisée sur l'intégralité de la population. L'effet de la polydispersité a ainsi été mis en évidence (voir partie 0). Mais la dimension fractale des amas à laquelle ces mesures ont permis d'accéder correspond à une conformation gonflée. Pour réaliser ces mesures dans des conditions pour lesquelles les amas ont une conformation identique à celle qu'ils ont dans le bain de réaction, il est possible d'utiliser la substitution isotopique[13]. Pour cela, deux échantillons ont été amenés à la même distance du seuil de percolation, l'un contenant de l'hydrogène, l'autre ayant subit une substitution de ces hydrogènes par des deutériums. Ces échantillons ont été dilués, mélangés puis le solvant finalement évaporé. La figure ci-dessus montre l'intensité diffusée par l'échantillon ainsi obtenu. L'intensité diffusée varie comme q^{-2}, en accord avec les valeurs $D = 2.50$ et $\tau = 2.20$ prédites par le modèle de percolation en trois dimensions.

M. Adam, D. Lairez, F. Boué, J.-P. Busnel, D. Durand, T. Nicolaï ; *Phys. Rev. Lett.* (1991), **67**, 3456

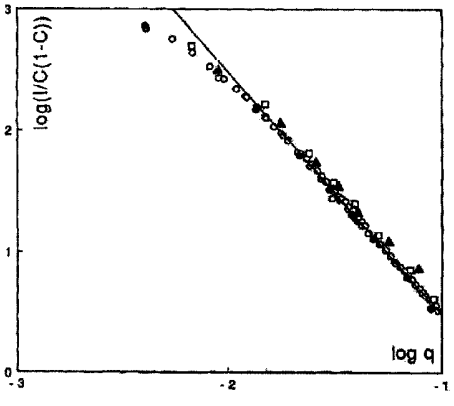


FIG. 1. Log-log plot of the ratio of the scattered intensity in arbitrary units to $C(1-C)$ vs the transfer vector q (in $Å^{-1}$), for the four samples. The straight line corresponds to the mean-square fit of data obtained on sample 4. Its slope, which corresponds to the exponent Y, is 2.00. For clarity's sake, we have kept only one out of nine points in the curves corresponding to samples 1, 2, and 3. ●, sample 1; □, sample 2; ▲, sample 3; ○, sample 4.

TABLE II. Characteristics of the samples and experimental values of the exponent $Y = D_f(3-\tau)$, where C_i = (weight of i)/(total weight).

Sample	$C = C_{PUH}$ (%)	C_{PUD} (%)	$C_{solvent}$ (%)	Y
1	1.516	77.94	20.53	2.04
2	0.8865	76.76	22.35	2.03
3	0.380	72.54	27.07	1.93
4	44.91	49.81	5.27	1.99

4.4 Transition globule-pelote d'une protéine

Les protéines ont une fonction biologique intimement liée à leur conformation. C'est le cas des enzymes qui se présentent le plus souvent sous la forme de globule plus ou moins sphérique très dense (densité supérieure à 1). En présence d'un agent dénaturant comme l'urée, la structure de ce globule est détruite et la protéine se déplie. Elle perd ainsi sa fonction et adopte une conformation statistiquement comparable à celle d'un polymère linéaire. Ce changement de conformation se manifeste nettement par un changement du facteur de forme que l'on peut étudier en solution diluée par diffusion aux petits angles. L'exemple ci-dessous[14] correspond à des mesures de diffusion de rayons X. Il a été choisi en raison de ses qualités didactiques qui illustrent bien les possibilités de la diffusion aux petits angles de façon générale. Des mesures équivalentes auraient put être réalisées sur un spectromètre de diffusion de neutrons mais sans doute avec des temps de comptage plus longs. En présence d'urée (courbe 2), le changement du facteur de forme apparaît nettement dans une représentation Iq^2 en fonction de q (figure de droite, ici q est noté h) : la courbe passe par un maximum dans le cas d'une pelote dense (car $I(qR<1) \cong$ const et $I(qR>1) \cong q^{-4}$) tandis que l'on obtient un plateau dans le cas d'une pelote gaussienne (car $I(qR<1) \cong$ const et $I(qR>1) \cong q^{-2}$).

G.V. Semisotnov, H. Kihara, N.V. Kotova, K. Kimura, Y. Amemiya, K. Wakabayashi, I.N. Serdyuk, A.A. Timchenko, K. Chiba, K. Nikaido, T. Ikura, K. Kuwajima
J. Mol. Biol. (1996) **262**, 559

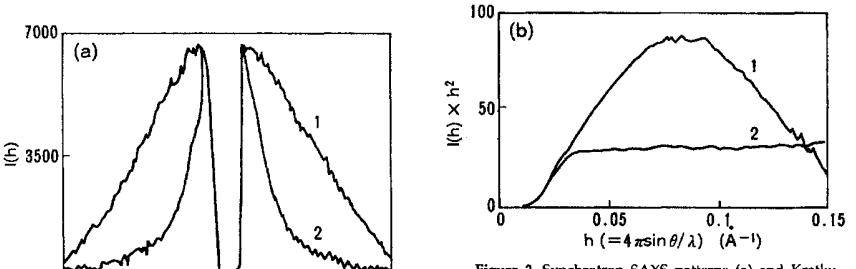


Figure 2. Synchrotron SAXS patterns (a) and Kratky plots (b) for bovine carbonic anhydrase (BCAB) (1) in the native (0.05 M Tris-HCl (pH 8)) and (2) in the coil-like (0.05 M Tris-HCl (pH 8), 8.5 M urea) states. Concentration of the protein was 10 mg/ml, and the X-ray exposure time was 300 seconds.

4.5 Une protéine non-globulaire : la fibronectine

La fibronectine est une protéine de la matrice extracellulaire de masse molaire élevée ($M = 5.8 \times 10^5$ g/mol) qui est très étudiée car elle joue un rôle important dans l'adhésion cellulaire et

dans tous les processus physiologiques liées à cette adhésion. Jusqu'à une période très récente la structure de cette protéine en solution dans des conditions physiologiques de pH et de salinité n'était pas connue. Par contre, il était connu que la fibronectine possède le long de sa séquence 56 sites particulièrement sensibles à l'action des protéases (enzymes hydrolysant la liaison peptidique). Des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles en solution diluée[15] ont montré que le facteur de forme de cette protéine ne correspond ni à celui d'un globule, ni à celui d'une chaîne complètement dépliée. Sans aucun paramètre ajustable ce facteur de forme est bien décrit jusqu'à qR=20 par un modèle de chaîne idéale de 56 globules. Les globules étant supposés sphériques, le facteur de forme peut être factorisé de façon analogue à ce qui est développé dans la partie 1.8 : $P(q) = P_{RW}(q) \times P_{Sphère}(q)$, où P_{RW} est le facteur de forme d'une marche aléatoire de 56 pas de longueur 1 calculée par une méthode de Monte-Carlo et $P_{Sphère}$ est le facteur de forme d'une sphère de rayon ½

J. Pelta, H. Berry, G.C. Fadda, E. Pauthe, D. Lairez; *Biochemistry* (2000), **39**, 5146

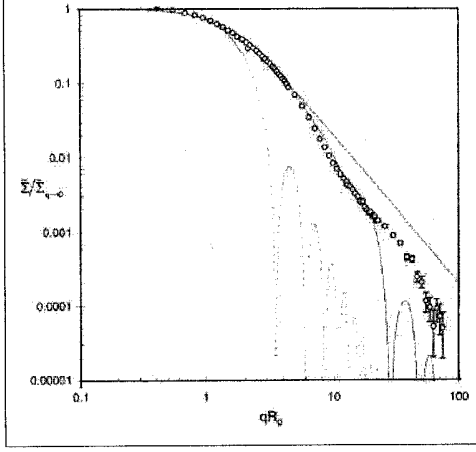


FIGURE 9: Reduced scattering cross-section $\tilde{\Sigma}/\tilde{\Sigma}_{q\to 0}$ of "native" fibronectin (C = 14 mg/cm^3) measured by small-angle neutron scattering as a function of qR_g. Measurement is compared to the form factor of a sphere (lower curve), to the form factor of an ideal chain made of infinitely small monomers [Debye function (upper curve)], and to our calculation of the form factor for a string of 56 beads (intermediate curve).

4.6 Particules solides et polymère greffés

Les possibilités de marquage isotopique offertes par la diffusion de neutrons sont particulièrement intéressantes pour les systèmes présentant de nombreux constituants. C'est le cas par exemple des suspensions colloï dales dont on peut modifier les interactions et la stabilité par greffage d'une couche de polymère à la surface des particules solides. Cet exemple[16] concerne des particules sphériques de silice (R = 160 Å) habillées par des chaînes de polydimethylsiloxane (PDMS, M = 1.6×10^5 g/mol). La méthode de variation de contraste (cf. partie 2.5) permet avec le

même objet d'effectuer des mesures qui ne soient sensibles qu'à la diffusion de la couronne de polymère seule (symboles clairs sur la figure ci-dessous) ou à celle de la particule solide (symboles foncés) en éteignant successivement la contribution de l'autre constituant. En représentant Iq^4 en fonction de q, les mesures oscillent autour d'une valeur constante dans le cas de la diffusion par le cœur (cf. facteur de forme d'une sphère, Eq. [43], dont l'enveloppe varie comme q^{-4}), tandis qu'elles oscillent autour d'une valeur globalement croissante dans le cas de la diffusion par la couronne (cf. facteur de forme d'une coquille, Eq. [42], dont l'enveloppe varie comme q^{-2}). Par ailleurs, les oscillations que présentent ces deux courbes sont en quadrature de phase, comme le laisse prévoir la contribution du cosinus dans le facteur de forme d'une sphère comparé à celui de la coquille.

J.-C. Castaing; Thèse de Doctorat de l'Université de Paris 6, Janvier 1996

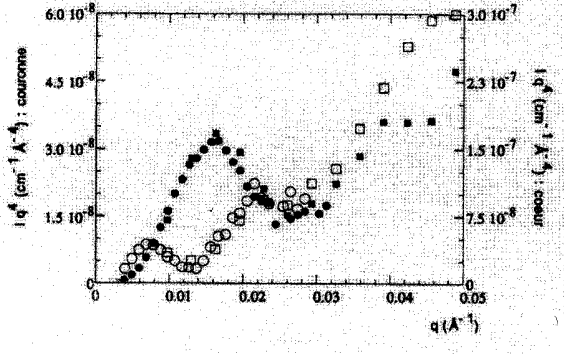


FIG. 3.15 - *Superposition des spectres de diffusion de l'échantillon Sil150Pol8 en représentation de Porod pour le contrate silice et pour le contraste polymère. La position du maximum est décalée vers les petites valeurs de q en contraste polymère. Elle provient de la diffusion du rayon extérieur.*

4.7 Structure fractale de la surface des pores du lignite

Le lignite est une variété de charbon dont la teneur en carbone est intermédiaire entre celle de la tourbe et celle de la houille. C'est un matériau poreux dont la structure fractale a été étudiée[17] par diffusion de neutrons aux petits angles au moyen d'une technique particulière permettant d'accéder à de très petites valeurs du vecteur de diffusion. Etendant ainsi le domaine accessible du vecteur de diffusion, les auteurs ont pu mettre évidence une décroissance de 7 ordres de grandeur de l'intensité diffusée selon une loi de puissance en $q^{-(3.44\pm0.02)}$, caractéristique d'une surface fractale de dimension $D = 2.54$.

H.D. Bale, Schmidt P.W.; *Phys. Rev. Lett.* (1984), **53**, 596

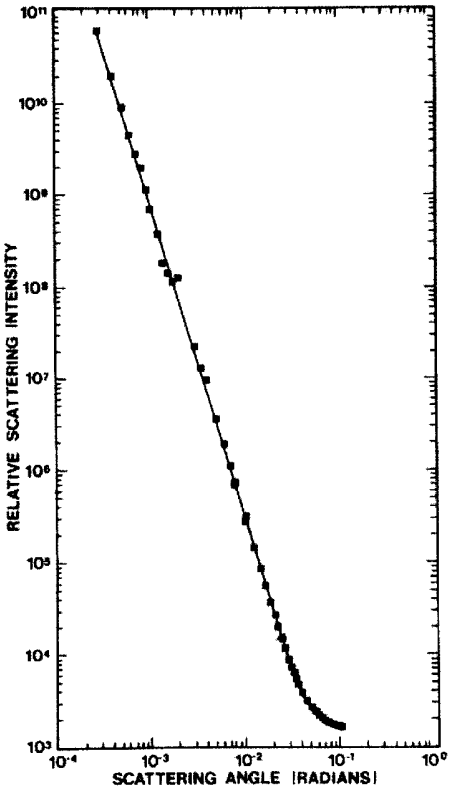


FIG. 1. The scattered intensity for Beulah lignite, measured with Bonse-Hart and Beeman collimation systems, as described in Ref. 1. The points show the corrected scattered intensities, and the curve was drawn by a least-squares fit of Eq. (10). [Reproduced by permission from "Chemistry of Low-Rank Coals," edited by H. D. Schobert, ACS Symposium Series (American Chemical Society, Washington, D.C., to be published).]

$$I(q) = B + Cq^{-\alpha} \qquad (10)$$

4.8 Chaînes confinées dans un matériau poreux

L'étude des solutions de polymères dans des matériaux poreux permet de mieux comprendre les problèmes de filtration ou de chromatographie. Dans cet exemple[18], les auteurs ont étudié par diffusion de neutrons aux petits angles l'effet du confinement sur la structure d'une chaîne en solution semi-diluée. Le polymère étudié est le polystyrène ($M = 3.5\times10^5$ g/mol et $R = 185$ Å pour une fraction volumique de chaînes égale à 20%). Le matériau poreux est un verre de silice (Vycor, pores cylindriques de diamètre 70 Å). La solution de polymères est préparée dans un solvant constitué d'un mélange de molécules deutérées et de molécules non deutérées en proportion permettant d'éteindre la contribution des pores au signal mesuré (cf . partie 2.5). Ce solvant étant donné, les auteurs utilisent un mélange de chaînes deutérées et de chaînes non deutérées en proportion telle que le contraste moyen soit nul (cf. partie 2.4). La mesure de l'intensité diffusée

donne directement accès au facteur de forme d'une chaîne dans le poreux et permet de le comparer au cas de chaînes non confinées. La figure ci-dessous reproduit les résultats obtenus dans les deux cas. Dans le cas du matériau poreux, l'intensité diffusée décroît d'un facteur correspondant à la fraction volumique qu'occupent les pores. Ceci confirme que les chaînes en solution pénètrent bien le matériau. Le profil de l'intensité diffusée montre clairement une longueur caractéristique (rayon de giration) se déplaçant vers les petites valeurs du vecteur de diffusion lorsque les chaînes sont confinées. De façon plus quantitative, ce résultat est en accord avec une structure gaussienne des chaînes dans la direction parallèle aux cylindres et confinée dans la direction perpendiculaire.

J. Lal, S.K. Sinha, L. Auvray; *J. Phys. II France* (1997), **7**, 1597

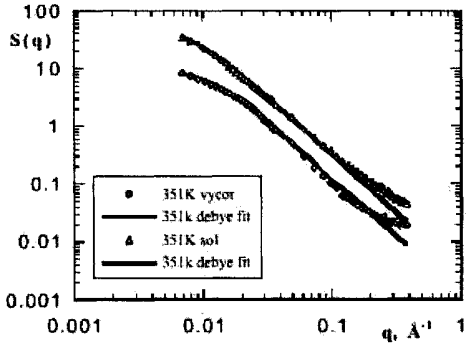


Fig. 4. — Normalized scattering intensities using average matched H and D chains inside Vycor and in the bulk (symbols) and the corresponding Debye fits (full lines) for the molecular weights of (a) 32.7 K, (b) 75 K, (c) 137 K, (d) 351 K and (e) 795 K polystyrene chains in 55% deuterated toluene.

CONCLUSION

L'étude de la structure d'un matériau au sens large (solide, liquide, solution, matériau d'origine biologique...), se résume à la compréhension de la forme des objets qui le constituent et à leurs interactions. Nous avons vu comment une expérience de diffusion de rayonnement est sensible à ces deux aspects et les différentes voies pour tenter de les dissocier. De ce point de vue, la diffusion de neutrons bénéficie des avantages que lui offrent les possibilités liées à la substitution isotopique. Ces avantages sont d'autant plus appréciables que les systèmes étudiés sont complexes et fait d'un grand nombre de constituants.

Beaucoup d'aspects très concrets, concernant les spectromètres de diffusion de neutrons aux petits angles et leur résolution[19], sur la façon dont les mesures doivent être menées et les données traitées[20,21], n'ont pas été abordés mais sont traités dans les articles cités en référence.

REFERENCES

[1] A. Guinier, G. Fournet; *in "Small-angle scattering of X-rays"*, J. Wiley & sons, New-York, 1955

[2] J.S. Higgins, H.C. Benoît; *in "Polymers and neutron scattering"*, Clarendon Press, Oxford, 1994

[3] P. Lindner, Th. Zemb Eds; "Neutron, X-Ray and Light Scattering: introduction to an investigative tool for colloidal and polymeric system ", Elsevier Sci. Pub., Amsterdam, 1991

[4] J. des Cloizeaux, G. Jannink ; *in "Les polymères en solution"*, Les Editions de Physique, les Ulis, 1987

[5] D. Espinat; *in "Application des techniques de diffusion de la lumière, des rayons X et des neutrons à l'étude des systèmes colloidaux"*, Revue de l'Institut Français du Pétrole, vol.46, n° 5 et 6, 1991

[6] J.-P. Cotton, F. Nallet Eds; "Diffusion de neutrons aux petits angles", J. Physique IV, **9**, 1999

[7] J.-P. Cotton; *J. Physique IV* (1999), **9**, 21

[8] P.-G. de Gennes ; *in "Scaling concepts in polymer physics"*, Cornell University Press, Ithaca, 5ième Ed., 1996

[9] L. Auvray, P. Aurroy ; *in "Neutron, X-Ray and Light Scattering: introduction to an investigative tool for colloidal and polymeric system "*; P. Lindner, Th. Zemb Eds; Elsevier Sci. Pub.; Amsterdam, 1991, p 199

[10] J.-P. Cotton, D. Decker, H. Benoît, B. Farnoux, J. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Picot, J. des Cloizeaux; *Macromolecules* (1974), **7**, 863

[11] G. Pepy, L. Noirez, P. Keller, M. Lambert, F. Moussa, J.-P. Cotton ; *Makromol. Chem.* (1990), **191**, 1383

[12] E. Bouchaud, M. Delsanti, M. Adam, M. Daoud, D. Durand ; *J. Physique* (1986) **47**, 1273

[13] M. Adam, D. Lairez, F. Boué, J.-P. Busnel, D. Durand, T. Nicolaï ; *Phys. Rev. Lett.* (1991), **67**, 3456

[14] G.V. Semisotnov, H. Kihara, N.V. Kotova, K. Kimura, Y. Amemiya, K. Wakabayashi, I.N. Serdyuk, A.A. Timchenko, K. Chiba, K. Nikaido, T. Ikura, K. Kuwajima
J. Mol. Biol. (1996) **262**, 559

[15] J. Pelta, H. Berry, G.C. Fadda, E. Pauthe, D. Lairez; *Biochemistry* (2000), **39**, 5146

[16] J.-C. Castaing; Thèse de Doctorat de l'Université de Paris 6, Janvier 1996

[17] H.D. Bale, Schmidt P.W. ; *Phys. Rev. Lett.* (1984), **53**, 596

[18] J. Lal, S.K. Sinha, L. Auvray; *J. Phys. II France* (1997), **7**, 1597

[19] D. Lairez; *J. Physique IV* (1999), **9**, 67

[20] J.-P. Cotton ; *in "Neutron, X-Ray and Light Scattering: introduction to an investigative tool for colloidal and polymeric system "*; P. Lindner, Th. Zemb Eds; Elsevier Sci. Pub.; Amsterdam, 1991, p 19

[21] P. Calmettes ; *J. Physique IV* (1999), **9**, 83