

DNPA : introduction et variations sur le contraste

J.P. Cotton

LLB, CEA-CNRS, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette cedex, France

1. INTRODUCTION

2. SECTION EFFICACE DE DIFFUSION

2.1. L'absorption ou capture

2.2. Diffusion par un ensemble d'atomes

2.3. Cas de la DNPA : notion de contraste

2.4. Comparaison avec la diffusion de lumière et de R.X

3. SYSTÈMES BINAIRES OU SOLUTIONS DE PARTICULES HOMOGENÈS

3.1. Particules homogènes sans interaction

3.2. Solide ou fondu de particules : théorème 50/50

3.3. Exemple : conformation anisotrope d'un polymère nématique

3.4. Particules homogènes en interaction : contraste moyen nul

3.5. Exemple : interactions entre polymères en solution

4. SYSTÈMES COMPLEXES, SYSTÈMES MIXTES ET SOLUTIONS DE PARTICULES HÉTÉROGÈNES

4.1. La méthode de variation de contraste

4.2. La méthode de triangulation

4.3. La méthode de triple substitution isotopique

4.4. Comparaison avec la diffusion de R.X

4.5. Les R.X et la variation de contraste

5. DIFFICULTÉS DE LA SUBSTITUTION ISOTOPIQUE

6. CONCLUSION

RÉFÉRENCES

1. INTRODUCTION

La technique de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) est utilisée pour déterminer la forme et l'organisation de particules dispersées dans un milieu homogène (Fig.1). Les systèmes étudiés sont divers : par exemple, des polymères ou des colloïdes dans un solvant, des pores dans un solide, des amas dans un alliage métallique.

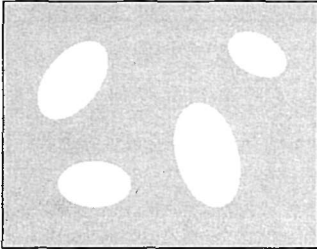


Fig. 1- Exemple naïf d'échantillon.

Pour pouvoir être étudiées avec une chance de succès, les tailles caractéristiques de ces systèmes doivent être comprises entre 0.5 et 50 nm environ. L'expérience consiste à envoyer un faisceau de neutrons de faible divergence angulaire, de longueur d'onde λ , sur l'échantillon à étudier et à mesurer la variation de l'intensité diffusée $I(\theta)$ en fonction de l'angle de diffusion θ (cf. Fig. 2). Le paramètre physique du processus est en fait le vecteur de diffusion q dont le module est

$$q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2) \quad (1)$$

Ce paramètre est le bon car il permet de regrouper sur une même courbe $I(q)$, les données acquises avec différentes valeurs de θ ou de λ . Sa dimension est l'inverse d'une longueur.

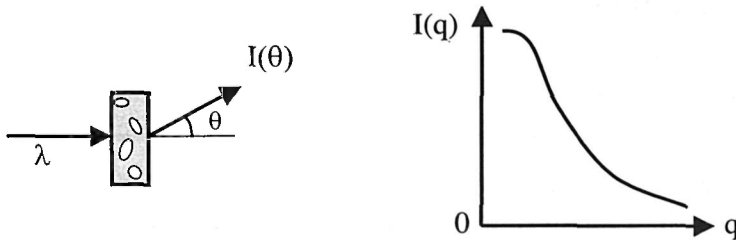


Fig. 2- Schéma de l'expérience de diffusion et courbe type obtenue

Le travail de l'expérimentateur consiste à déduire de la courbe $I(q)$ la forme et, si possible, l'organisation de ces particules. Pour que l'expérience aboutisse, deux conditions essentielles doivent être remplies :

1- le domaine de valeurs du vecteur de diffusion q doit être du même ordre de grandeur que celui de l'inverse des distances à mesurer. Comme les valeurs des longueurs d'onde des neutrons sont comprises entre 0.1 et 2 nm, les valeurs de q intéressantes ne peuvent être obtenues que pour des angles θ inférieurs à 5° environ. C'est l'origine du nom *diffusion aux petits angles*.

2- l'intensité diffusée ne doit pas être négligeable, c'est à dire que le contraste de la particule dans son milieu doit être suffisant.

Ces problèmes sont discutés dans le chapitre 2 où l'expression générale de l'intensité est donnée et où la notion de contraste sera formulée dans le cas des petits angles. Puis ces notions seront appliquées, chapitre 3, aux méthodes de détermination des structures des systèmes binaires simples, particules-solvant au sens large. Enfin, dans le chapitre 4, les extensions possibles de ces méthodes aux systèmes complexes (systèmes mixtes, solutions de particules hétérogènes) sont discutées.

Ici la description des neutrons, de leurs propriétés et de leur usage sera limitée au strict nécessaire indispensable aux expériences de DNPA. Le lecteur curieux pourra compléter ses connaissances en consultant la bibliographie suivante : le livre de J. Byrne¹ est le plus exhaustif, il commence avec la particule élémentaire pour terminer avec les étoiles à neutrons. L'introduction la plus accessible est donnée par G.L. Squires². L'introduction générale, la plus récente, est celle de B. Hennion³, elle est sur le réseau internet. L'ouvrage le plus riche en exemples est une œuvre collective.⁴ Enfin celui de S.W. Lovesey⁵ est le plus complet pour la matière dure car il décrit l'aspect quantique de l'interaction neutron matière en incluant le magnétisme.

2. SECTION EFFICACE DE DIFFUSION

Le neutron est une particule neutre qui, contrairement aux photons X et lumineux, ignore les cortèges électroniques des atomes pour interagir avec les noyaux. Son spin lui permet également d'interagir avec le moment magnétique des atomes qui en sont porteurs. Cette interaction magnétique sera traitée dans un autre chapitre⁶.

Lors d'une collision avec un atome, le neutron est soit absorbé soit diffusé par le noyau. Traitons d'abord le cas de l'absorption qui ne renseigne pas sur la structure nanométrique de l'échantillon.

2.1. L'absorption ou capture

L'absorption a pour inconvénient de diminuer le nombre de neutrons diffusés et d'émettre, par conservation d'énergie, des rayonnements ionisants nuisibles à l'homme, essentiellement des γ . Ils sont à l'origine des protections en plomb ou en béton situées autour des spectromètres. Elle a pour avantage de permettre d'éliminer les neutrons indésirables pour limiter la section des faisceaux ou le bruit de fond.

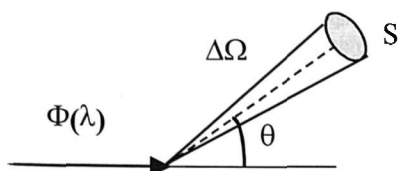
L'absorption est caractérisée par la probabilité $\exp(-\rho\sigma_a(\lambda)e)$ pour qu'un neutron ne soit pas absorbé après une épaisseur traversée e d'échantillon contenant ρ atomes par cm^3 . La capture des neutrons est ainsi caractérisée par une section efficace d'absorption $\sigma_a(\lambda)$, mesurée en barn (10^{-24}cm^2). Le parcours moyen, dans l'absorbant, $\Lambda_a = (\rho\sigma_a)^{-1}$, est un paramètre plus significatif.

Tableau I - Valeurs des sections efficaces d'absorption σ_a et longueurs de parcours moyen Λ_a de quelques corps. Les valeurs notées a sont extraites de la référence 7 celles notées b de la référence 3.

Elément	Naturel ou isotope	$\sigma_a(0.18\text{n m})^a$ 10^{-24}cm^2	$\Lambda_a(0.18\text{n m})$ cm	$\sigma_a(1.8\text{n m})$ 10^{-24}cm^2	$\Lambda_a(1.8\text{n m})$ cm
Bore	B	768	0.01 ^b	7680	0.001
	¹⁰ B	3836			
	¹¹ B	0.006	1280		
Cadmium	Cd	2520	0.0086 ^b	25200	0.00086
	¹¹³ Cd	0.34	64		
	¹¹⁴ Cd	20600			
Gadolinium	Gd	49700	0.00068 ^b	497000	0.000068
Aluminium	Al	0.231	72 ^b	2.31	7.2
Quartz	SiO ₂	0.171	195	1.71	19.5
Eau	H ₂ O	0.666	45	6.66	4.5
	D ₂ O	0.0012	24400	0.00012	2440
Chlore	Cl	33.5		335	
Brome	Br	6.9		69	
Chloroforme	CHCl ₃	101	1.32	1010	0.13

La surface $\sigma_a(\lambda)$ ne dépend que du noyau et même que de l'isotope considéré comme le montrent les exemples donnés Tableau I. Pour les neutrons thermiques et froids, elle est proportionnelle à la longueur d'onde λ , c'est pourquoi les tables spécifient toujours la valeur de λ pour laquelle elle est donnée.

2.2. Diffusion par un ensemble d'atomes



La section efficace différentielle de diffusion de l'échantillon est le paramètre obtenu lorsqu'il reçoit un flux $\Phi(\lambda)$, en $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, de neutrons et qu'il diffuse un nombre de neutrons $I(\theta)$, en s^{-1} , dans un compteur de surface S situé à une distance r (soit dans un angle solide $\Delta\Omega = S/r^2$).

$$I(\theta) = \Phi(\lambda) \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} \Delta\Omega \quad (2)$$

La section efficace différentielle $d\sigma/d\Omega$ a la dimension d'une surface et dépend de petites surfaces que les neutrons attribuent aux atomes et de la répartition moyenne de ces atomes dans l'échantillon. En effet, d'un point de vue théorique, l'amplitude de diffusion $A(\mathbf{q})$ est la transformée de Fourier de la densité^a $\rho(\mathbf{r})$ du système de n atomes, $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$, dont chaque site \mathbf{r}_i est pondéré par la longueur de diffusion a_i du noyau qui l'occupe:

$$A(\mathbf{q}) = \int d_3r e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \sum_i^n a_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (3)$$

Fait caractéristique de la diffusion de neutrons, a_i est une longueur indépendante de θ mais dépend de l'isotope et de l'état de spin du noyau considéré. Fait très surprenant, les valeurs de a peuvent être positive ou négative^b ce qui est un avantage énorme de la diffusion de neutrons.

Pour un ensemble de n noyaux du même isotope, sans spin, ($a_i = a$), la section efficace de diffusion s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \langle A(\mathbf{q})A(-\mathbf{q}) \rangle = \sum_{i,j}^{n,n} a^2 \langle \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \rangle = a^2 \langle \rho(\mathbf{q})\rho(-\mathbf{q}) \rangle = a^2 \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} p(\mathbf{r}) \quad (4)$$

où les crochets dénotent une moyenne sur les états et les positions des noyaux. La fonction $p(\mathbf{r})$ est la fonction de corrélation de paire. C'est la probabilité conditionnelle d'avoir deux atomes à une distance \mathbf{r} .

$$p(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\pi^3} \int \langle \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') \rangle d_3r' = \frac{1}{n} \langle \sum_{i,j}^{n,n} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j) \rangle \quad (5)$$

Pour un ensemble de n atomes du même élément, il faut tenir compte de la probabilité aléatoire qu'à chaque site \mathbf{r}_i d'être occupé par un isotope dans un état de spin donné. Il faut donc faire une moyenne sur les longueurs de diffusion correspondantes :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{i,j}^{n,n} \langle a_i a_j \rangle_{\text{isotopes}} \langle \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \rangle = \sum_{i=j}^n \langle a_i^2 \rangle + \sum_{i,j \neq i}^{n,n} \langle a_i \rangle \langle a_j \rangle \langle \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \rangle \quad (6)$$

Evidemment, $\langle a_i \rangle \langle a_j \rangle = \langle a_i^2 \rangle = a^2$, la valeur moyenne a est appelée la **longueur de diffusion cohérente** de l'atome. Il est pratique de remettre en évidence la fonction de corrélation de paire en ajoutant et en retranchant na^2 à l'Eq. 6, soit :

$$\sum_{i,j}^n \langle a_i^2 \rangle + \sum_{i,j \neq i}^{n,n} \langle a_i \rangle \langle a_j \rangle \langle \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \rangle - \sum_i^n \langle a_i \rangle \langle a_i \rangle + \sum_i^n \langle a_i \rangle \langle a_i \rangle = \sum_{i=j}^n (\langle a_i^2 \rangle - a^2) + a^2 \langle \rho(\mathbf{q})\rho(-\mathbf{q}) \rangle$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = na_{\text{inc}}^2 + a^2 \langle \rho(\mathbf{q})\rho(-\mathbf{q}) \rangle ; \quad a_{\text{inc}}^2 = \langle a_i^2 \rangle - \langle a_i \rangle^2 \quad (7)$$

Cette opération met en évidence l'écart quadratique moyen des longueurs de diffusion, $a_{\text{inc}}^2 \cdot \sigma_{\text{inc}} = 4\pi a_{\text{inc}}^2$ est appelée la **section efficace de diffusion incohérente** car elle provient de l'absence de corrélation entre la position considérée et l'isotope ou l'état de spin du noyau qui l'occupe. En DNPA, diffusion quasi-statique⁸, cette diffusion incohérente est indépendante de q . Elle est considérée comme un bruit de fond plat qu'il faudra soustraire.⁹

Pour résumer, la valeur des longueurs de diffusion cohérente n'est pas corrélée avec le nombre Z d'électrons du noyau comme c'est le cas avec celle, a_X , des R. X, $a_X = 0.282Z10^{-12}$ cm (cf. Tableau II). Ce fait rend déjà ces deux techniques très complémentaires. En outre, les valeurs de a peuvent varier

^a Notons que $\rho(\mathbf{r})$ est un nombre par unité de volume alors que sa transformée de Fourier est un nombre sans dimension : $\rho(\mathbf{q}) = \sum_i \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i)$.

^b L'existence de valeurs négatives de la longueur de diffusion cohérente provient d'une approximation de l'interaction neutron-noyau par un potentiel de cœur dur. Elle donne toute satisfaction car son rayon a a une valeur de l'ordre de 10^{-13} cm, il n'est pas calculé mais mesuré à une échelle de l'ordre de 10^{-10} m échelle à laquelle il est utilisé. Dans le cas des rayons X, la longueur de diffusion cohérente d'un électron est calculée. Il s'agit du rayon classique de l'électron $e^2/m_e c^2 = 2.82 \cdot 10^{-12}$ cm. Ce calcul exact ne conduit pas à des longueurs négatives.

fortement d'un isotope à l'autre et même être positive ou négative comme le montre l'exemple, fameux, de l'hydrogène et du deutérium. Notons enfin que la valeur de a du ^{58}Ni est une des plus élevées.

Tableau II - Exemples de valeurs de longueurs de diffusion pour les neutrons et pour les rayons X à $q=0$.

Numéro atomique Z	Éléments naturels ou isotopes	Neutrons ⁷		Rayons X ¹⁰
		Longueur de diffusion cohérente 10^{-12}cm	Longueur de diffusion incohérente 10^{-12}cm	Longueur de diffusion cohérente 10^{-12}cm
1	H	-0.374	2.53	0.282
	D	+0.667	0.404	0.282
6	C	+0.665	0.005	1.69
	^{13}C	+0.619	0.05	1.69
25	Mn	-0.373	0.179	7.05
28	Ni	1.03	0.64	7.90
	^{58}Ni	1.44	0	
	^{60}Ni	0.28	0	

La longueur de diffusion incohérente est nulle s'il n'y a pas de désordre isotopique ou de spin. C'est le cas du ^{58}Ni ou du ^{60}Ni qui ont un spin nul. Notons la valeur prédominante de celle du proton (80 barns) dont la présence sera source de bruit de fond élevé.

Pour un ensemble d'atomes ne comportant que deux isotopes sans spin, soit x la proportion d'isotopes d'espèce $i=1$ et $1-x$ celle d'espèce $i=2$. Dans ces conditions, on a :

$$\langle a_i \rangle = xa_1 + (1-x)a_2 \quad \langle a_i^2 \rangle = x(a_1)^2 + (1-x)(a_2)^2 \quad (8)$$

et l'Eq. 7 devient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = nx(1-x)(a_1 - a_2)^2 + \langle a \rangle^2 \langle \rho(\mathbf{q})\rho(-\mathbf{q}) \rangle \quad (9)$$

Une forme analogue de l'intensité diffusée sera rencontrée en DNPA lors de l'étude de mélanges de particules marquées et non marquées.

Pour un ensemble d'atomes différents, chaque élément α comportant n_α atomes (a_α , σ_{inc}^α), l'Eq. 7 est généralisée par :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_\alpha n_\alpha \frac{\sigma_{inc}^\alpha}{4\pi} + \sum_{\alpha,\beta} \langle a_\alpha \rangle \langle a_\beta \rangle \sum_{i,j}^{n_\alpha, n_\beta} \langle \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i^\alpha - \mathbf{r}_j^\beta)] \rangle \quad (10)$$

Notons qu'en diffusion incohérente les intensités s'ajoutent alors qu'en diffusion cohérente ce sont les amplitudes de diffusion qui s'ajoutent. Dans ce qui suit, l'absorption et la diffusion incohérente, seront oubliées mais l'expérience devra en tenir compte.⁹

2.3. Cas de la DNPA : notion de contraste

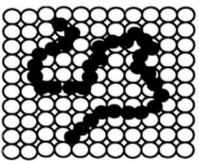


Fig.3- Schéma naïf d'une solution de polymères montrant les deux espèces de diffuseurs élémentaires.

La spécificité de la DNPA provient de l'échelle de distances, au-dessus de 0.5nm, que cette technique explore. A cette échelle, il est pratique de considérer comme diffuseurs non plus les noyaux mais des molécules de tailles plus importantes les **diffuseurs élémentaires (DE)**. La longueur de diffusion cohérente d'un DE est la somme des longueurs de diffusion cohérente des atomes qui le composent. Elle sera également notée a . Comme pour les noyaux, les longueurs de diffusion cohérente des DE peuvent être négatives ou positives. On retrouve ainsi pour l'eau légère et pour l'eau lourde une différence aussi importante que celle rencontrée avec les atomes H et D :

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = -0.168 \cdot 10^{-12}\text{cm} \quad a_{\text{D}_2\text{O}} = +1.92 \cdot 10^{-12}\text{cm}.$$

Mais attention, la notion de diffuseurs élémentaires ne peut être utilisée sans précautions que si leur taille ℓ_{DE} est suffisamment petite, dans le domaine de q considéré ($q\ell_{DE} < 1$), pour que leurs facteurs de forme demeurent égaux à l'unité.

Une deuxième conséquence de l'échelle de q considérée provient du peu d'influence des fluctuations de densité dans ce domaine. C'est ce que montrent les exemples de courbes de diffusion de la Fig. 4. La Fig. 4a montre une courbe de diffusion (diffraction) type d'un monocristal avec ses pics de Bragg. Lorsque la valeur de q est inférieure à la position q^* du pic le plus proche de l'origine, l'intensité est pratiquement nulle. Son niveau est donné par la compressibilité isotherme χ_T du cristal. Pour un liquide, Fig. 4b, cette valeur est plus élevée, mais la courbe de diffusion reste, aussi, pratiquement plate jusqu'à une valeur q^* . La valeur de q^* dépend de la taille des motifs élémentaires mais est d'environ 1 à 5 nm⁻¹.

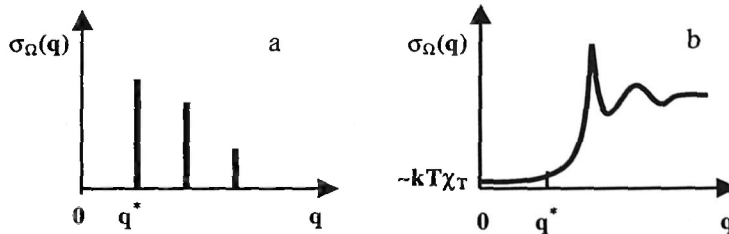


Fig.4 - Représentation schématique de la courbe de diffusion d'un solide (4a) et d'un liquide (4b). Ces figures montrent que dans le domaine $q < q^*$, l'intensité est faible, indépendante de q et peu différente de $\sigma_{\Omega}(0)$.

Considérons **un ensemble de diffuseurs élémentaires de $\alpha = 1..m$ espèces chimiques différentes**. Les paramètres sont le nombre moyen $\langle n_{\alpha} \rangle$, le volume molaire partiel v_{α} et la longueur de diffusion cohérente a_{α} de chaque espèce de DE. La section efficace de diffusion cohérente, $\sigma_{\Omega}(q)$ pour simplifier, s'écrit :

$$\sigma_{\Omega}(q) = \frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{\alpha, \beta} a_{\alpha} a_{\beta} \sum_{i, j}^{n_{\alpha}, n_{\beta}} \langle \exp[iq(\mathbf{r}_i^{\alpha} - \mathbf{r}_j^{\beta})] \rangle = \sum_{\alpha, \beta} a_{\alpha} a_{\beta} S_{\alpha\beta}(q) \quad (11)$$

où $S_{\alpha\beta}(q)$ sont les facteurs de structure partiels des DE. Mais cette relation, quoique correcte, est dangereuse car elle ne rend pas compte du contraste particule-milieu qui est un amplificateur des fluctuations de concentrations. Pour l'introduire, le plus simple¹¹ est de considérer la limite thermodynamique $S_{\alpha\beta}(q)_{q \rightarrow 0} = S_{\alpha\beta}(0)$, qui est directement reliée aux fluctuations de concentrations car $S_{\alpha\beta}(0) = \langle n_{\alpha} n_{\beta} \rangle - \langle n_{\alpha} \rangle \langle n_{\beta} \rangle$. Comme les m équations qui définissent la compressibilité isotherme du système s'écrivent¹² :

$$\langle n_{\beta} \rangle kT\chi_T = \sum_{\alpha} v_{\alpha} (\langle n_{\alpha} n_{\beta} \rangle - \langle n_{\alpha} \rangle \langle n_{\beta} \rangle) \equiv \sum_{\alpha} v_{\alpha} S_{\alpha\beta}(0) \quad (12)$$

Cette règle de somme signifie que les fluctuations de concentrations, aussi importantes soient elles, se compensent pour conserver les fluctuations de densité du système.

La combinaison de l'Eq.11 et des m Eq. 12 permet d'éliminer un composant ($m=1$ par exemple) à $q=0$ et d'écrire :

$$\sigma_{\Omega}(0) = \sum_{\alpha, \beta} b_{\alpha} b_{\beta} S_{\alpha\beta}(0) + AkT\chi_T, \quad b_{\alpha} = a_{\alpha} - a_1(v_{\alpha}/v_1) \quad (13)$$

où A est une constante.[†] La longueur b_{α} est la longueur de contraste du DE α par rapport aux diffuseurs d'espèce 1, « le solvant ».

Par ailleurs dans les solides et les solutions habituels, les intensités provenant des fluctuations de densité sont négligeables dans le domaine des petits angles ($q < q^*$) comme le montre la Fig. 4. Cela permet d'étendre l'Eq. 13 de la valeur $q=0$ aux valeurs de $q < q^*$:

[†] Un exemple numérique de l'intensité diffusée par un solvant, y compris le terme de compressibilité, est donné dans le paragraphe 4.2.

$$\sigma_{\Omega}(q) = \sum_{\alpha, \beta} b_{\alpha} b_{\beta} S_{\alpha\beta}(q) + AkT\chi_T \cong \sum_{\alpha, \beta} b_{\alpha} b_{\beta} S_{\alpha\beta}(q), \quad b_{\alpha} = a_{\alpha} - a_1(v_{\alpha}/v_1) \quad q < q^* \quad (14)$$

L'Eq. 14 admet que : i- le terme $AkT\chi_T$ est indépendant de q , ii- il est négligeable par rapport aux fluctuations de concentrations pondérées ou soustrait avec le bruit de fond ou négligeable par rapport au bruit de fond incohérent délivré par l'échantillon. Ces hypothèses sont connues sous le nom d'**hypothèse d'incompressibilité**. Elle ne peut pas être utilisée si le système comporte de fortes fluctuations de densité à longue portée comme c'est le cas lors d'un changement de phase du système. Cette relation est fondamentale en DNPA car elle permet de réduire d'une unité le nombre de composants du système. Dans la suite nous supposons que ses conditions d'application sont remplies.

Dans le cas d'un système binaire, comme la solution de polymères représentée Fig. 3, l'Eq. 14 devient :

$$\sigma_{\Omega}(q) = b_m^2 S_{mm}(q) \quad b_m = a_m - a_s(v_m/v_s) \quad (15)$$

L'indice m caractérise le DE (monomère) du soluté et s celui du solvant. La difficulté du calcul de la longueur de contraste b_m réside dans la détermination des volumes molaires partiels des DE qui obéissent à la relation : $V = n_s v_s + n_m v_m$ où n_i est le nombre de DE d'espèce i contenus dans le volume V de l'échantillon. Pratiquement, ces volumes sont déduits de la masse volumique ρ_i du corps pur et de la masse molaire, M_i , du DE : $v_i = M_i / (\rho_i N_a)$, N_a est le nombre d'Avogadro. Donnons, à titre d'exemple, les valeurs de la longueur de contraste pour le polystyrène $(-C_8H_8-)_N$ dans un bon solvant le disulfure de carbone (CS_2).

Table III - Longueurs de contraste du polystyrène H et D dans du disulfure de carbone.

DE	M_i g/mol	ρ_i gcm ⁻³	a_i 10 ⁻¹² cm	b_m 10 ⁻¹² cm	$v b_m 10^{+10}$ cm ⁻²	$(b_m)^2$ barn
CS_2	76	1.26	1.23	-	-	-
$(-C_8H_8-)$	104	1.06	2.33	0.33	0.202	0.11
$(-C_8D_8-)$	112	1.14	10.65	8.65	5.31	74.8

Cet exemple est caractéristique d'un très mauvais contraste, le polystyrène H dans du CS_2 et d'un contraste exceptionnel celui du polystyrène D dans du CS_2 . En effet le passage d'une solution comportant des polymères H à une solution, ayant les mêmes caractéristiques, mais contenant des polymères deutériés conduit à augmenter l'intensité diffusée d'un facteur 700 ! Le fait que le contraste d'un polystyrène H soit négligeable par rapport au polymère D a permis¹³ de mesurer la conformation d'une chaîne D en fonction de la concentration en polymères en ajoutant des chaînes H, invisibles.

Pour estimer l'importance d'un contraste, le mieux est d'utiliser la **densité de longueur de contraste** : $v b_m = b_m / v_m$. Ce tableau permet d'évaluer à $5.0 \cdot 10^{10}$ cm⁻², la densité de longueur de contraste d'un polystyrène D dans du polystyrène H, système dont le bon contraste peut servir de référence.

Ces exemples montrent la puissance de la substitution isotopique. Ils mettent bien en évidence la méthode de marquage qu'est la substitution isotopique associée à la DNPA. En outre, cette méthode est unique car elle conserve les cortèges électroniques des atomes donc les propriétés chimiques des particules marquées. Ceci est très important car un mélange d'objets mésoscopiques chimiquement différents, conduit à des séparations de phases, incompatibles avec un marquage aléatoire. La diffusion de photons, lumineux ou X, ne permet pas un marquage aussi inoffensif car, pour ces rayonnements électromagnétiques qui interagissent avec les cortèges électroniques des atomes, le marquage nécessite un changement de l'espèce chimique. Mais ces techniques ont bien d'autres avantages.

2.4. Comparaison avec la diffusion de lumière et de R.X

Dans leur principe, ces trois techniques sont très similaires car les intensités diffusées obéissent à des relations tout à fait analogues aux Eq. 14 et 15. Ce qui les différencie sont les longueurs d'onde donc les domaines de vecteurs de diffusion (ou de distances) explorées et les durées d'expériences liées aux flux incidents et aux valeurs des longueurs de contraste.

Le domaine de distances. La lumière, ayant une longueur d'onde d'environ 500nm, permet d'explorer un domaine de q compris entre 10^{-4} et $4 \cdot 10^{-2} \text{nm}^{-1}$ avec des photons d'énergie de 5eV environ. Les synchrotrons délivrent des faisceaux de rayons X intenses permettant d'obtenir, sans problème, le domaine 10^{-2} à 6nm^{-1} avec des photons de longueur d'onde de 0.1 à 0.5nm. L'énergie élevée de ces photons, 10^4eV environ, peut parfois endommager les échantillons. Quant aux neutrons, ils ont l'énergie la plus faible, 10^{-3}eV environ, pour des longueurs d'onde comprises entre 0.3 et 2nm. Cela leur permet d'explorer une gamme de valeurs de q similaire à celle des R.X

Pratiquement, les R. X et les neutrons permettent de mesurer des longueurs inférieures à 30nm ou des distances de Bragg inférieures à 200nm. La lumière, très complémentaire, permet d'obtenir le domaine de 10 à 150nm mais exige des échantillons transparents.

La durée des mesures. Elle est liée aux flux de particules sur l'échantillon, soit en nombre par cm^2 par seconde : 10^4 à 8 neutrons, 10^{12} à 16 photons X à l'ESRF¹⁴ et supérieur à 10^{22} photons pour les lasers. Donc, pour la lumière, l'intensité de la source n'est pas un problème. Maintenant il faut pondérer ces flux, par les volumes d'échantillon et par le carré des longueurs de contraste particule milieu. Le tableau IV donne un exemple de ces longueurs de contraste obtenue par les trois techniques pour une solution de polystyrène H (PSH) ou D (PSD) dans du cyclohexane H ou D. Le lecteur intéressé par la détermination de la longueur de contraste en diffusion de lumière en trouvera le calcul dans le livre de des Cloizeaux et Jannink.¹⁵

Tableau IV – Valeurs comparatives des densités de longueurs de contraste. Extrait de la référence 11.

$v_b \cdot 10^{-10} \text{cm/cm}^3$	Lumière ($\theta=0 \lambda=546\text{nm}$)	Rayons X ($\theta=0$)	Neutrons
PSH/CycloH	0.0294	2.12	1.70
PSH/CycloD			5.24
PSD/CycloH	0.0294	2.12	6.80
PSD/CycloD			0.09

Les valeurs du tableau IV montrent que la valeur du contraste pour la lumière est de l'ordre de 10^{-4} celle des neutrons ou des R.X. Le problème, en diffusion de lumière, est donc d'avoir une différence d'indice solvant soluté suffisante pour que le signal émerge du bruit de fond. En diffusion de neutron, la substitution isotopique permet de pallier ce problème. Les temps de mesure vont de quelques minutes à une dizaine d'heures. En diffusion de R. X, les temps de mesure sont généralement plus courts mais il faut que les densités électroniques du solvant et du soluté soient suffisamment différentes. Ainsi, en métallurgie,¹⁶ il est déconseillé d'étudier les amas d'un métal dans un métal voisin du tableau de Mendeleiev, alors que le contraste peut être suffisant pour les neutrons.

Dans les années 1960, les expériences de diffusion de RX aux petits angles¹⁷ concernaient surtout des particules compactes de fortes densités électroniques comme les amas en métallurgie. Celles de diffusion de lumière¹⁸ concernaient les solutions organiques de macromolécules de grande taille comme les solutions de polymères. Pratiquement ces deux communautés s'ignoraient jusqu'à l'arrivée de la diffusion de neutrons dans ces domaines.

Bibliographie. Outre les ouvrages déjà cités, il y a peu de livres récents dédiés à la diffusion aux petits angles de Neutrons ou de rayons X. Il s'agit de la revue déjà ancienne consacrée aux R. X éditée Glatter et Kratky¹⁹. Le livre de Feigin et Svergun²⁰ compare les rayons X et les neutrons pour les études de molécules biologiques alors que celui de Higgins et Benoît²¹ est destiné aux études de polymères par DNPA. Pour les matériaux, il y a la revue ancienne de Kostorz²² et deux cours très récents.^{23,24} Les mérites comparés des photons X et des neutrons sont décrits dans deux revues^{25,26} très récentes. Enfin, le lecteur trouvera dans les compte rendus²⁷ de la Dixième Conférence Internationale sur la Diffusion aux Petits Angles (Campinas, Brésil) de nombreux exemples concernant toutes les disciplines utilisatrices.

3. SYSTÈMES BINAIRES OU SOLUTIONS DE PARTICULES HOMOGÈNES



Fig. 5 - Exemples de systèmes binaires extrêmes. Un polymères de 500 monomères peut adopter plus de 10^{1000} configurations dont la moyenne est la conformation. Les particules sphériques ont une seule structure indépendante de leurs orientations.

Les systèmes binaires sont composés de particules homogènes dispersées dans un milieu homogène (Fig. 5). Homogène signifie composé de diffuseurs élémentaires d'une seule espèce chimique. La section efficace d'un tel système binaire dont le volume V comprend n particules de N diffuseurs élémentaires (DE) s'écrit :

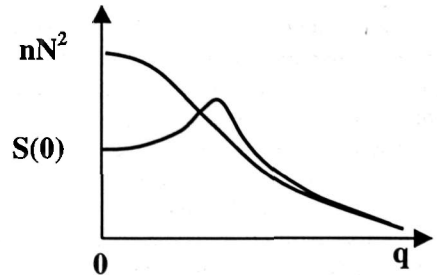
$$\sigma_{\Omega}(q) = b^2 \sum_{\alpha, \beta} \sum_{i, j}^{N, N} \langle \exp[iq(r_i^{\alpha} - r_j^{\beta})] \rangle = b^2 S(q) \quad (16)$$

Un résultat très général est l'extrapolation à $q=0$ de $\sigma_{\Omega}(q)$ qui donne accès aux **propriétés thermodynamiques** de la solution. Comme nous sommes en présence d'un mélange, c'est le potentiel chimique μ de la solution qui intervient :

$$\sigma_{\Omega}(0) = b^2 N^2 (\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2) = b^2 N^2 kT \left(\frac{\partial \mu}{\partial \langle n \rangle} \right)^{-1} = b^2 N^2 \langle n \rangle kT \left(\frac{\partial \pi}{\partial \rho} \right)^{-1} = b^2 S(0) \quad (17)$$

Dans le cas de solutions, $S(0)$ est directement liée à la pression osmotique π de la solution de concentration $\rho = \langle n \rangle N/V$. Ceci permet de conforter les mesures de diffusion par des mesures thermodynamiques.

Fig. 6 - Intensité diffusée $S(q)$ en fonction du vecteur de diffusion q . Rappelons que $(\partial \mu / \partial n)^{-1} = n/kT$ dans le cas d'une solution idéale où les particules sont sans interaction et 0 dans le cas d'un cristal où la portée des interactions est infinie. Le passage d'un système à l'autre peut faire apparaître une bosse dans l'intensité diffusée. C'est la raison pour laquelle la présence d'une bosse est généralement attribuée à l'existence d'un organisation inter-particule bien que ce ne soit pas toujours le cas.



Il est souvent utile de faire intervenir la position R_{α} du centre de gravité G_{α} de la particule α en écrivant les positions des DE :

$$r_i^{\alpha} = l_i^{\alpha} + R_{\alpha} \quad \sum_i l_i^{\alpha} = 0$$

où l_i^{α} est la position du DE relative au centre de masse. Ainsi, pour la solution idéale, l'absence de corrélation entre les positions des DE appartenant à des particules différentes, réduit l'Eq. 16 à $S_1(q)$ dont les seuls termes non nuls sont :

$$S_1(q) = \sum_{\alpha, \beta} \sum_{i, j}^{N, N} \langle \exp[iq(l_i^{\alpha} - l_j^{\beta})] \rangle = nN^2 P(q) \quad (18)$$

$P(q)$ est appelé le facteur de forme de la particule, $P(0)=1$. Commençons par traiter ce cas simple avant de prendre en considération les interactions.

3.1.1. Particules homogènes sans interaction

Comme nous venons de le voir, l'intensité diffusée par une solution idéale de particules homogènes est directement proportionnelle à $nN^2 P(q)$, donc au facteur de forme d'une seule particule dans la

solution. Il est possible de le vérifier. En effet lorsque q tend vers zéro, l'expérience permet d'obtenir le nombre N de DE ou la masse moléculaire $M=Nm$ d'une particule. Pour une solution, définie par sa concentration $c=mp=mnN/V$ en gcm^{-3} , on a:

$$S_1(0)/V = nN^2/V = cMN_p/m^2 \quad (19)$$

Pratiquement, la mesure absolue de $S_1(0)$ permet d'obtenir la valeur de M et, en particulier, de vérifier ainsi que les interactions entre particules sont bien négligeables.

Plus généralement, en jouant sur les valeurs de q il est possible d'obtenir soit la masse, soit la taille, soit la forme de la particule. En fait, pratiquement sinon rigoureusement, **le paramètre q joue le rôle du grossissement d'un microscope**. C'est ce que nous allons voir dans deux cas, dans l'un, le cas isotrope, les particules peuvent prendre toutes les orientations possible dans l'espace, dans l'autre, elles sont orientées.

3.1.1. Système isotrope de particules

Dans ces conditions, la moyenne sur les orientations de l'Eq. 18 permet d'écrire¹⁷:

$$P(q) = N^{-2} \sum_{i,j}^{N,N} \left\langle \frac{\sin(ql_{ij})}{ql_{ij}} \right\rangle \quad (20)$$

où l_{ij} est le module du vecteur $\mathbf{l}_i - \mathbf{l}_j$.

Aux petites valeurs de q , le développement de $P(q)$ s'écrit¹⁷:

$$P(q) = 1 - q^2 R_g^2 / 3 \quad ; \quad qR_g \ll 1 \quad (21)$$

R_g est le rayon de giration de la particule, défini comme:

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_i \langle l_i^2 \rangle \quad ; \quad \sum_i l_i = 0 \quad (22)$$

C'est une longueur quadratique (le moment d'inertie divisée par sa masse) qui caractérise la dimension globale de la particule. L'Eq. 21 n'est correcte que dans **le domaine de Guinier** ($qR_g \leq 1$). Notons que la dépendance en q^2 des premiers termes de $P(q)$ facilite l'extrapolation de $S(q)$ à $q = 0$ permettant d'obtenir la masse d'une particule.

Aux grandes valeurs de q ($1/l_{DE} \geq q \geq 4/R_g$), c'est **le régime intermédiaire** où il se trouve que $P(q)$ varie comme $q^{-\alpha}$, l'exposant α permettant d'identifier la forme de la particule. C'est la richesse de ce domaine où une seule mesure permet cette identification alors qu'il n'est pas facile d'obtenir cette information de la seule valeur de R_g . Les valeurs de α sont déduites de la forme analytique de $P(q)$ qui peut être calculée pour différents modèles.

Pratiquement, une fois la forme de la particule identifiée, c'est par des ajustements de l'intensité diffusée avec des **modèles de facteurs de forme** que l'on obtient tous les paramètres de la particule. Les modèles les plus utiles sont les suivants^{21,17}:

La chaîne gaussienne est la conformation de base des polymères. C'est celle d'une marche au hasard de N pas de longueur ℓ . Son facteur de forme est la fonction de Debye :

$$P(q) = \frac{2}{X^2} (e^{-X} - 1 + X) \quad ; \quad X = q^2 R_g^2 = q^2 \frac{N\ell^2}{6} \quad (23)$$

Ses caractéristiques sont $R_g \sim N^{1/2}$ et la variation en q^{-2} dans le domaine intermédiaire.

Le polymère à volume exclu n'a pas de facteur de forme connu. Son rayon de giration varie comme $N^{0.588}$ et $P(q)$ varie comme $q^{-1.70}$ dans le domaine intermédiaire.

Le bâton de longueur L , sans diamètre, a le facteur de forme suivant :

$$P(q) = \frac{1}{X} \int_0^{X/2} \frac{\sin u}{u} du - \frac{\sin^2 X}{X^2} \quad ; \quad X = \frac{qL}{2}; R_g^2 = \frac{L^2}{12} \quad (24)$$

Dans le domaine intermédiaire, sa variation est $\pi/q\ell$.

La chaîne à longueur de persistance correspond à un modèle plus réaliste de polymère. C'est une chaîne gaussienne qui évolue continûment vers un bâton lorsque la distance est inférieure à la longueur de persistance ℓ_p . Deux paramètres définissent cette chaîne : la longueur L de la chaîne étirée et ℓ_p . La plus simple expression de $P(q)$ est obtenue par la concaténation de trois fonctions^{28,29,30}. Elle est valable uniquement pour $L \geq 10\ell_p$. Ces fonctions sont :

$$P_1(q) = \frac{\pi}{qL} + \frac{2}{3q^2\ell_p L} \quad ; \quad q\ell_p \geq 4 \quad (25)$$

$$q^2\ell_p LP_2(q) = 6 + 0.5470(q\ell_p)^2 - 0.01569(q\ell_p)^3 - 0.002816(q\ell_p)^4 \quad ; \quad 2 < q\ell_p < 4$$

$$P_3(q) = \frac{2}{x^2}(e^{-x} - 1 + x) + \frac{2}{15u} \left[4 + \frac{7}{x} - \left(11 + \frac{7}{x} \right) e^{-x} \right] \quad ; \quad x = q^2\ell_p L/3 \quad ; \quad u = L/\ell_p \quad ; \quad q\ell_p \leq 2$$

Le rayon de giration d'une telle chaîne est²¹ :

$$R_g^2 = b^2 \left(\frac{u}{3} - 1 + \frac{2}{u} - \frac{2}{u^2}(1 - e^{-u}) \right) \quad (26)$$

Quand u tend vers l'infini, R_g^2 tend vers $L\ell_p/3$, donc le pas de chaîne gaussienne est $\ell = 2\ell_p$.

Le disque de rayon R , sans épaisseur, a le facteur de forme suivant :

$$P(q) = \frac{2}{q^2 R^2} \left[1 - \frac{J_1(2qR)}{qR} \right] \quad (27)$$

$J_1(x)$ est la fonction de Bessel d'ordre 1, la variation en q^{-2} dans le domaine intermédiaire est le propre des objets bidimensionnels.

La sphère de rayon R a pour facteur de forme :

$$P(q) = \Phi^2(X) = \frac{9}{X^6} (\sin X - X \cos X)^2 \quad ; \quad X = qR \quad ; \quad R_g^2 = 3R^2/5 \quad (28)$$

Dans le domaine intermédiaire, si la distribution des rayons des sphères est suffisamment large pour niveler les oscillations de cette fonction (cf Fig. 7), $P(q)$ a une variation en q^{-4} caractéristique des interfaces abruptes. Ce résultat est la loi de Porod³¹ : $V^{-1}\sigma_{\Omega}(q) = 2\pi(b_1/v_1 - b_2/v_2)^2 (S/V)q^{-4}$ qui permet de déterminer la surface par unité de volume S/V de l'interface abrupte entre les deux milieux 1 et 2.

La Fig. 7 montre les variations de $P(q)$ pour une sphère comprenant $N=9600$ DE de taille $\ell = 0.25\text{nm}$, soit $R=N^{1/3}\ell = 5.3\text{nm}$ ($R_g = 4.0\text{nm}$) ainsi que pour un polymère gaussien du même nombre de pas ℓ ($R_g = 10\text{nm}$). En échelle normale ces fonctions, décroissantes monotones, paraissent susceptibles d'être confondues comme tous les facteurs de forme donnés ci-dessus. En fait, l'expérience montre qu'il n'est pas possible d'ajuster une forme par le facteur de forme d'une autre géométrie.

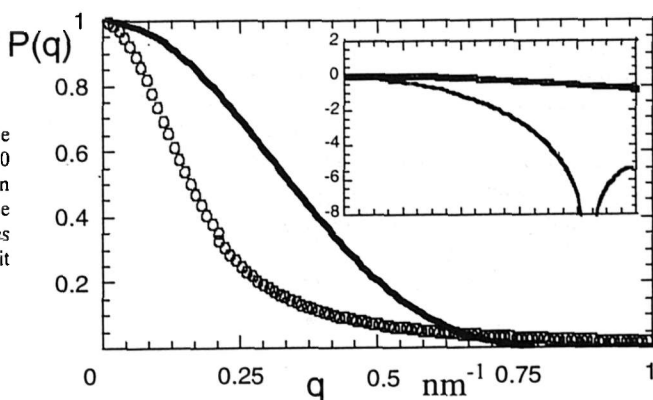


Fig. 7 - Tracé du facteur de forme $P(q)$ d'une sphère (-) et d'un polymère (o) ayant chacun 9600 DE. Ces courbes sont tracées dans l'encart en représentation semi-Log afin de mettre en évidence les oscillations caractéristiques des particules compactes que la décroissance en q^{-4} fait disparaître dans la représentation directe.

Les facteurs de forme diffèrent surtout dans le domaine intermédiaire. Une représentation permettant de mettre cette différence en évidence est le tracé $q^4 P(q)$ qui devient constant. Ainsi les oscillations d'une sphère apparaissent mieux sur le tracé $q^4 P(q)$ alors que le caractère gaussien d'un polymère apparaît dans la représentation de Kratky $q^2 P(q)$.

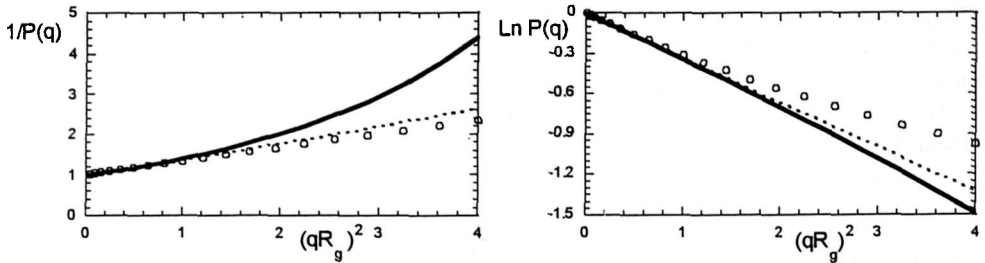


Fig. 8 – A gauche la représentation de Zimm pour une sphère (—) et un polymère (o) ayant même valeur de R_g , la droite en pointillés est $1+q^2R_g^2/3$. A droite la représentation de Guinier pour les mêmes particules, la droite en pointillée est $-q^2R_g^2/3$.

Dans le domaine de Guinier, deux approximations du développement de l'Eq. 21 sont utilisées : la représentation de Zimm, $P^{-1}(q^2)$,

$$\frac{1}{P(q)} \cong 1 + q^2 R_g^2 / 3 \quad (29)$$

qui permet d'ajuster les facteurs de formes d'objets linéaires (polymères, bâtons) dans un domaine $qR_g \leq 2$ plus large que le strict domaine de Guinier $qR_g \ll 1$. Cette approximation n'est pas bonne pour les particules compactes (sphères, cylindres trapus), pour lesquelles c'est l'approximation de Guinier,

$$P(q) \approx \exp(-q^2 R_g^2 / 3) \quad (30)$$

dont la représentation $\text{Log}(P(q))$ en fonction de q^2 permet de mesurer R_g dans un domaine de q plus large qu'attendu $qR_g \leq 2$. Ces deux représentations sont montrées Fig. 8' pour une sphère et un polymère.

Remarque : Toutes ces fonctions et les paramètres dont elles dépendent peuvent être très modifiés si les particules ont une distribution de taille³² ou par la résolution du spectromètre.³³

3.1.2. Cas des particules orientées

Aux petites valeurs de q , le développement du facteur de forme $P(q_x)$, pour toute direction x est :

$$P(q_x) \approx 1 - q_x^2 R_x^2 \quad ; \quad q_x^2 R_x^2 \ll 1 \quad (31)$$

R_x est la distance moyenne d'inertie¹⁰:

$$R_x^2 = \frac{1}{N} \int s^2 n(s) ds \quad ; \quad N = \int n(s) ds \quad (32)$$

où $n(s)$ est le nombre de DE entre deux plans normaux à cette direction et à des distances $x=s$ et $x=s+ds$ du centre de gravité G de la particule. Pour un polymère, $n(s)$ est le nombre d'intersections de la chaîne avec ce plan (voir Fig. 9).

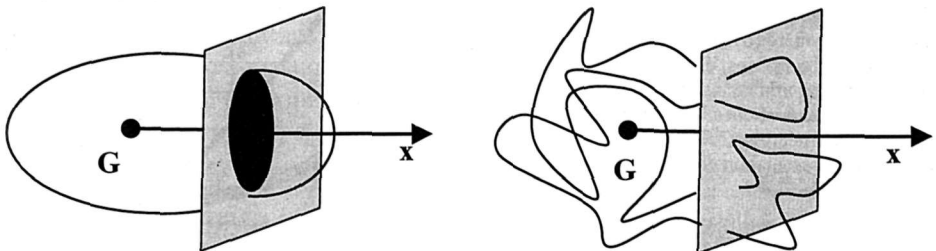


Fig. 9 – Particules et polymères orientés. s est la distance du plan en grisé au centre de gravité.

Pour une particule isotrope, le rayon de giration est :

$$R_x^2 = R_y^2 = R_z^2 \quad R_g^2 = 3R_x^2 \quad (33)$$

Des modèles permettant de calculer le facteur de forme d'une particule orientée peuvent aussi être utilisés. Le plus connu est celui du cylindre de longueur $2H$ et de rayon R pour lequel:

$$P(q, \alpha) = C^2(q, H, R, \alpha) = \left(\frac{\sin(qH \cos \alpha)}{qH \cos \alpha} \frac{2J_1(qR \sin \alpha)}{qR \sin \alpha} \right)^2 \quad (34)$$

α est l'angle entre l'axe du cylindre et le vecteur q . La distance d'inertie dans la direction α est:

$$R_\alpha^2 = \frac{4H^2 \cos^2 \alpha}{12} + \frac{R^2 \sin^2 \alpha}{4} \quad ; \quad q(2H \text{ ou } R) \ll 1 \quad (35)$$

D'autres facteurs de formes sont donnés ailleurs^{20,34}. Bien souvent les particules ne sont pas, exactement, orientées dans la même direction, il faudra alors tenir compte d'une distribution d'orientations (voir l'exemple de la section 3.3).

3.2. Solide ou fondu de particules : théorème 50/50

Ce système ne comporte que n_s particules et du vide. Le problème est plus compliqué car les corrélations de positions de DE appartenant à des particules différentes interviennent dans la fonction de diffusion $S(q)$. Il y a deux fonctions à déterminer, soit :

$$S(q) = S_1(q) + n_s^2 S_2(q) \quad S_1(q) = n_s N^2 P(q) \quad S_2(q) = \sum_{\beta \neq \alpha, \alpha}^{n_s-1, n_s, N, N} \sum_{i, j} \langle \exp[iq(r_i^\alpha - r_j^\beta)] \rangle \quad (36)$$

Un solide de particules peut présenter des fluctuations de densité négligeables (Figs. 10a et 10b), ou non (Figs. 10c et 10d), dans le domaine de q de l'expérience.

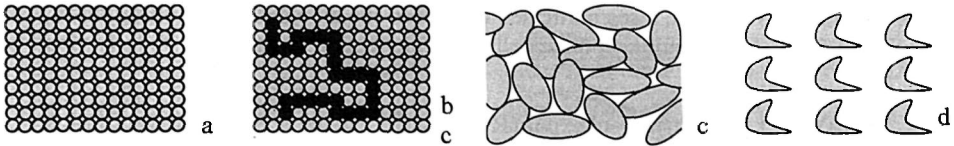


Fig. 10 - Représentations schématiques de solides de particules. La Fig. 10a représente un solide homogène incompressible à l'échelle considérée tel un fondu de polymères. La Fig. 10b représente un fondu de polymères obtenu d'un mélange de polymères marqués et non marqués. La Fig. 10c schématise un solide désordonné de particules dures. Alors que la Fig. 10d montre un cristal de grandes particules.

Un solide homogène ne présente pas de fluctuations de concentration et ses fluctuations de densité sont négligeables. Il peut être considéré comme incompressible (voir paragraphe 2.3). L'intensité qu'il diffuse est nulle :

$$S(q) = \frac{n_s N}{v} kT \chi_T \approx 0 \quad ; \quad q < q^* \quad (37)$$

$n_s N/V$ est la masse volumique de ce solide. Dans ces conditions l'Eq. 36 implique que

$$S_1(q, n_s) = -n_s^2 S_2(q, n_s) \quad (38)$$

Donc, dans un solide homogène incompressible, il y a compensation parfaite entre la diffusion intra particule et la diffusion inter particule. Le facteur de forme de la particule ne peut être obtenu qu'en créant artificiellement des fluctuations de concentration en changeant le contraste de certaines d'entre elles en les marquant, par substitution isotopique par exemple. Considérons un tel solide, Fig. 10b, comportant $x n_s$ particules marquées (a_D, v) et $(1-x)n_s$ particules non marquées (a_H, v). L'intensité qu'il diffuse est :

$$\sigma_\Omega(q) = b^2 \{ x n_s N^2 P(q, n_s) + x^2 n_s^2 S_2(q, n_s) \} = b^2 \{ x n_s N^2 P(q, n_s) - x^2 S_1(q, n_s) \}$$

$$\sigma_\Omega(q) = (a_D - a_H)^2 x(1-x) n_s N^2 P(q, n_s) \quad (39)$$

Elle est donc directement proportionnelle au facteur de forme d'une particule dans son solide. Ce résultat est indépendant de la forme de la particule tant que le solide est homogène. Il est connu sous le nom de **théorème 50/50** car l'intensité est maximum pour $x = 0.50$. Il a été d'abord prédit par des Cloizeaux³⁵ et vérifié par des expériences sur des fondus de polymères³⁶. Ces conditions correspondent à des solides de particules molles qui se déforment ou s'interpénètrent facilement pour mieux s'empiler.

Notons que l'Eq. 39 est une généralisation aux mélanges de particules de l'incohérence isotopique (Eq. 9) détaillée paragraphe 2.2.

Lorsque les particules marquées et non marquées n'ont pas la même taille, mais qu'elles sont toujours considérées sans interaction, l'intensité diffusée doit en tenir compte de la façon suivante :

$$\frac{(a_D - a_H)^2}{\sigma_\Omega(q)} = \frac{1}{x n_s N_D^2 P(q, N_D)} + \frac{1}{(1-x) n_s N_H^2 P(q, N_H)} \quad (39A)$$

N_D et N_H sont les nombres de diffuseurs élémentaires des particules marquées et non marquées. Cette relation initialement démontrée pour des fondus de polymères³⁷ est vraie pour tout mélange de particules incompressible.³⁸

Un **solide inhomogène** présente des fluctuations de densité qui peuvent être considérées comme des fluctuations de concentrations de vides, de dimensions non négligeables vis à vis de q^{-1} , dans un milieu homogène. C'est le cas d'amas de particules dures, comme celui de la Fig. 10c ou celui de milieu poreux. Dans ce cas, les vides doivent être traités comme des particules. Par exemple, si les particules sont de grandes tailles et si l'interface est abrupte on retrouve la fameuse loi de Porod³¹.

$$\sigma_\Omega(q) = 2\pi \frac{a^2}{v_g^2} \frac{S}{V} q^{-4} \quad qR_g \gg 1 \quad (40)$$

où a/v_g est la densité de longueur de diffusion cohérente d'un DE de la particule. Ce cas est celui des solutions traitées plus tard de façon générale.

Le **solide cristallin**, Fig. 10d, a ses particules localisées sur un réseau. Il faut introduire les positions R_α des nœuds du réseau de particules. Si on appelle $af_\alpha(q)$ le facteur de structure de la particule α , on peut écrire :

$$\sigma_\Omega(q) = a^2 \left\langle \sum_{\alpha, \beta}^{n_s n_s} f_\alpha(q) f_\beta(-q) \exp[iq(R_\alpha - R_\beta)] \right\rangle \quad f_\alpha(q) = \sum_i^N \exp(iq \cdot r_i) \quad (41)$$

Si les particules sont figées et forment un réseau de Bravais, l'intensité diffusée s'écrit¹⁰ comme pour un cristal usuel :

$$\sigma_\Omega(q) = \frac{n_s (2\pi)^3}{v_0} a^2 \sum_\tau |f(\tau)|^2 \delta(q - \tau) \quad (42)$$

τ est un vecteur du réseau réciproque et v_0 le volume de la maille. La figure de diffusion donne des pics de Bragg modulés par le carré du module du facteur de structure. La diffraction aux petits angles ne présente pas de particularités.

Remarque : La reconnaissance de l'homogénéité d'un solide se fait par une simple mesure de l'intensité diffusée. Si le signal est faible et constant, on est en présence d'un milieu homogène !

3.3. Exemple : Conformation d'un polymère cristal liquide linéaire en phase nématique

Cet exemple décrit la détermination expérimentale de la conformation d'une particule anisotrope dans son solide en utilisant le théorème 50/50.

Un polymère linéaire cristal liquide est formé de l'enchaînement de molécules cristal liquide d'environ 3nm de long (voir Fig. 11). Dans la phase nématique d'un tel polymère, tous les bâtonnets ont une orientation privilégiée. Dans ces conditions, la compétition entre le désordre provoqué par l'entropie du polymère et l'ordre orientationnel à longue distance de la phase nématique produit elle³⁹ une chaîn dont la conformation comporte des virages en épingle à cheveux ou seulement ondulante comme sur la figure 11a?

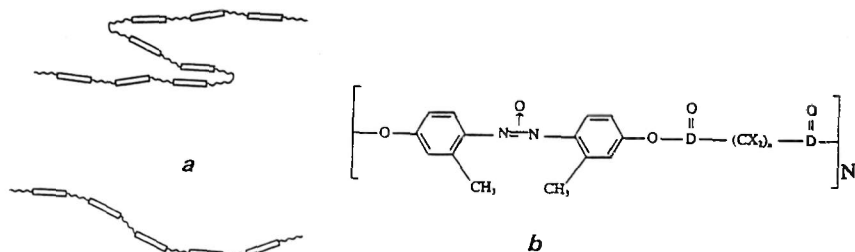


Fig. 11 - a- Représentation de polymères nématiques linéaires dans une phase nématique dont le directeur est horizontal : l'un a une conformation ondulante l'autre comporte deux épingles à cheveux. b- formule chimique de l'unité répétitive du polyester nématique. N est le degré de polymérisation.

L'expérience a pour objet de déterminer la conformation du polyester, Fig. 11b, dans sa phase nématique (de 125 à 156°C) alignée. Elle est réalisée en synthétisant⁴⁰ deux polyesters analogues, l'un normal (X=H, $N_{WH}=33$; $N_w/N_n=1.16$) l'autre (X=D, $N_{WD}=34$; $N_w/N_n=1.19$) ayant ses espaceurs (les chaînes alkyl) deutériés soit 20 deutérium par monomère. Le mélange 50-50 est effectué par l'évaporation d'une solution des deux polymères dans un bon solvant, l'éther. L'échantillon, une pastille de 1mm d'épaisseur et de 1 cm de diamètre, est fondu sous pression pendant 15 mn à 126°C puis trempé. Cette procédure usuelle donne lieu à un échantillon homogène sans les bulles sources d'une diffusion parasite intense. Deux échantillons, l'un ne contenant que des polymères ordinaires et l'autre que des polymères partiellement deutériés, sont également préparés : la moyenne des intensités qu'ils diffusent est une bonne mesure du bruit de fond.

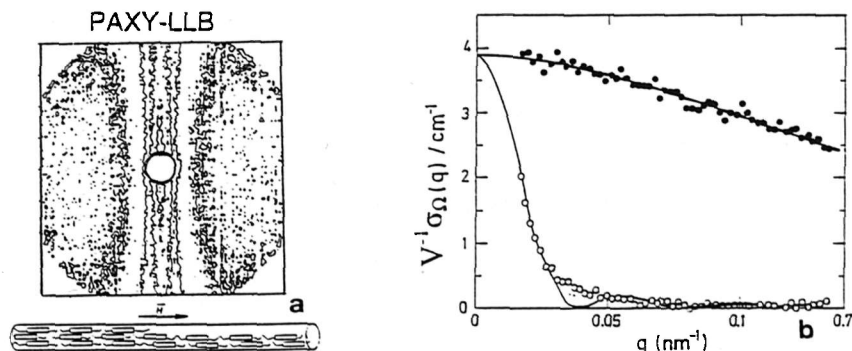
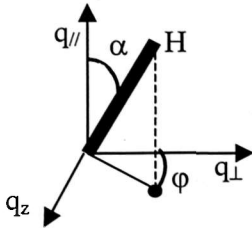


Fig. 12a- Figure de diffusion XY obtenue par l'échantillon aligné par le champ magnétique horizontal. Le rond central est le piège du faisceau direct, son centre est l'origine du vecteur de diffusion q dont la valeur maximum est 0.7nm^{-1} . Dans l'espace direct, le polymère est confiné dans le cylindre dessiné dessous. Fig. 12b- Valeurs absolues de l'intensité mesurée par unité de volume dans les directions parallèle (o) et perpendiculaire (●) au champ. Les courbes en trait continu sont le résultat de l'ajustement avec le modèle de cylindre. Extraits de la ref. 40.

La Fig. 12a montre la figure de diffusion obtenue sur un multicompteur XY par un échantillon aligné par un champ magnétique de 1.4 Tesla nécessaire à l'obtention d'une phase nématique monodomaine. La Fig. 12b montre les intensités $\sigma_{//}(q)$ et $\sigma_{\perp}(q)$ déduites du spectre de la Fig. 12a en regroupant les cellules centrales dans les directions parallèle et perpendiculaire au champ magnétique. Comme la diffusion est très anisotrope, il paraît raisonnable d'ajuster ces intensités avec le facteur de forme d'un cylindre de hauteur 2H et de rayon R, dont l'axe est parallèle au champ magnétique. Sur cette figure, les traits continus correspondent à un ajustement de ces points par les facteurs de forme $C^2(q, H, R, \alpha_{\perp})$ et $C^2(q, H, R, \alpha_{//})$ provenant de l'Eq. 34. Cet ajustement n'est possible que grâce à l'utilisation simultanée des deux courbes. La courbe $\sigma_{\Omega\perp}(q)$ à une courbure faible qui permet de déterminer facilement $\sigma_{\Omega\perp}(0) = \sigma_{\Omega//}(0)$ et donc $\sigma_{\Omega//}(0)$ qui est une donnée indispensable à une détermination précise de 2H. En effet cette valeur est trop élevée pour que le domaine de q, $q2H \ll 1$, indispensable à l'utilisation de la formule de Zimm, soit accessible à l'expérience. La qualité de cet ajustement conduit à considérer que le polymère est inclu dans un cylindre de 32nm de long et de 0.8nm de rayon. Comme la longueur déployée

du polymère est de 68.5nm, le polymère ne peut être contenu dans ce cylindre qu'en effectuant, en moyenne, les 2.1 virages en épingle à cheveux représentés Fig. 12a.

Comme ce cylindre est très allongé, les fluctuations d'orientation autour de $q_{//}$ ont dû être considérées pour tenir compte de l'influence de la projection de la hauteur sur la valeur du rayon. Les courbes calculées sont donc obtenues en faisant intervenir la distribution $p(\alpha)$ de l'angle α de l'axe du cylindre avec la direction nématique (ou $q_{//}$)⁴¹.



$$p(\alpha) = N_0 e^{a \cos^2 \alpha} ; N_0 = \int_0^{\pi/2} e^{a \cos^2 \alpha} \sin \alpha d\alpha \quad (43)$$

Dans ces conditions $\sigma_{//}(q)$ et $\sigma_{\perp}(q)$ s'écrivent:

$$\sigma_{\Omega//}(q) = \int_0^{\pi/2} p(\alpha) C^2(q, H, R, \alpha) \sin \alpha d\alpha \quad (44)$$

Fig. 13- Demi cylindre de hauteur H dans le trièdre défini par $q_{//}$ et q_{\perp} .

L'intensité $\sigma_{\Omega\perp}(q)$ dépend de l'angle α_{\perp} entre l'axe du cylindre et q_{\perp} mais aussi de l'angle α qui intervient dans la distribution $p(\alpha)$. Ces deux angles ne sont pas indépendants et leur relation, $\cos \alpha_{\perp} = \sin \alpha \cos \phi$, fait intervenir l'angle azimutal ϕ de l'axe du cylindre dans le trièdre $(q_z, q_{\perp}, q_{//})$ de la Fig. 13.

$$\sigma_{\Omega\perp}(q) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{\pi/2} p(\alpha) C^2(q, H, R, \alpha_{\perp}(\alpha, \phi)) \sin \alpha d\alpha d\phi \quad (45)$$

L'ajustement de la Fig. 12b donne la valeur $a=40$. Cela correspond à des fluctuations d'orientation des cylindres extrêmement faibles puisque la valeur correspondante du paramètre d'ordre $(1/2)\langle 3\cos^2 \alpha - 1 \rangle$ est 0.96 au lieu de 1 pour des cylindres parfaitement alignés. Cette distribution d'orientation n'est pourtant pas négligeable. Elle explique pourquoi la valeur $R_{\perp} = 1.3 \pm 0.1 \text{ nm}$, mesurée avec la relation $\sigma_{\perp}(q) \sim 1 - q^2 R_{\perp}^2$, est bien supérieure au rayon du cylindre (0.87nm). Ceci est dû à la projection de la grande longueur du cylindre sur l'axe q_{\perp} provenant de ces fluctuations d'orientation.

3.4. Particules homogènes en interactions : contraste moyen nul

Le système est maintenant une solution de n particules de N DE dans un milieu homogène. L'intensité diffusée, $\sigma_{\Omega}(q) = b^2 S(q)$, est maintenant gouvernée par la longueur de contraste b . La fonction de diffusion dépend des fonctions de corrélation intra- et inter- chaînes et le problème est d'extraire ces deux fonctions des mesures de $S(q)$. Voyons d'abord comment exprimer $S(q)$ en fonction de $G(q)$, la fonction de corrélation entre les centres de masse des particules.

$$G(q) = \left\langle \sum_{\alpha, \beta}^{n, n} \exp[iq(\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta})] \right\rangle \quad (46)$$

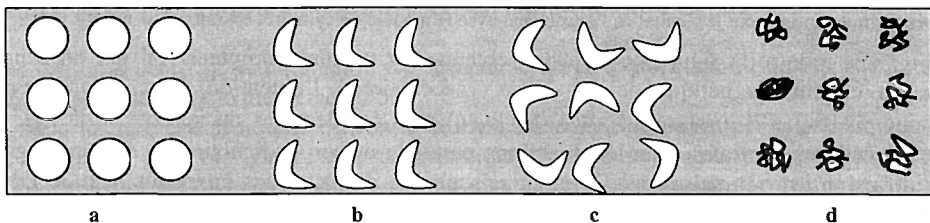


Fig. 14 - Particules dures à symétrie sphérique (a), orientées (b), sans orientation privilégiée (c) et particules statistiques sans orientation privilégiée (d).

$S(q)$ va dépendre des moyennes à effectuer et donc du degré d'ordre des DE constituant les particules. La Fig. 14 en donne des exemples pour un réseau de particules en solution. L'Eq. 41 permet d'écrire :

$$S(q) = \left\langle \sum_{\alpha, \beta}^{n, n} f_{\alpha}(q) f_{\beta}(-q) \exp[iq(\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta})] \right\rangle$$

Considérons que les positions des DE dans une particule sont indépendantes de la particule considérée soit :

$$S(q) = \sum_{\alpha, \beta}^{n, n} \langle f_{\alpha}(q) f_{\beta}(-q) \rangle \langle e^{iq(R_{\alpha} - R_{\beta})} \rangle = n \langle f_{\alpha}(q) f_{\alpha}(-q) \rangle + \sum_{\alpha, \beta \neq \alpha}^{n, n-1} \langle f_{\alpha}(q) \rangle \langle f_{\beta}(-q) \rangle \langle \exp[iq(R_{\alpha} - R_{\beta})] \rangle$$

$$S(q) = n \langle f(q) f(-q) \rangle + \sum_{\alpha, \beta \neq \alpha}^{n, n-1} \langle f_{\alpha}(q) \rangle \langle f_{\beta}(-q) \rangle \langle e^{iq(R_{\alpha} - R_{\beta})} \rangle = n \langle f(q) f(-q) \rangle - \langle f(q) \rangle \langle f(-q) \rangle + \langle f(q) \rangle \langle f(-q) \rangle G(q)$$

$$S(q) = n [\langle f(q) f(-q) \rangle - \langle f(q) \rangle \langle f(-q) \rangle] + \langle f(q) \rangle \langle f(-q) \rangle G(q) \quad (47)$$

Notons que les deux termes de cette équation sont toujours positifs et que le premier est nul à $q = 0$.

Regardons ce que devient cette équation dans les cas particuliers suivants :

Particules à symétrie sphérique, Fig. 14a, $\langle f(q) \rangle \langle f(-q) \rangle = \langle f(q) \rangle^2 = \langle f(q) f(-q) \rangle = N^2 P(q)$, la fonction de diffusion est le produit du facteur de forme par le facteur de structure :

$$S(q) = N^2 P(q) G(q) \quad (48)$$

Pour les systèmes isotropes de particules centrosymétriques, pour lesquelles à tout DE (i) en position l_i correspond un DE (j) en position $l_j = -l_i$ on a :

$$S(q) = n [N^2 P(q) - \langle f(q) \rangle^2] + \langle f(q) \rangle^2 G(q) \quad (49)$$

Pour insister sur la différence qui existe entre les Eq. 48 et 49, calculons les fonctions $N^2 P(q)$ et $\langle f(q) \rangle^2$ pour un cylindre pouvant prendre toutes les orientations.

$$P(q) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} C^2(q, H, R, \alpha) \sin \alpha d\alpha \quad \langle f(q) \rangle = N \int_0^{\frac{\pi}{2}} C(q, H, R, \alpha) \sin \alpha d\alpha$$

La Fig. 15 montre les courbes correspondantes obtenues pour un cylindre de 20nm de long et de 1nm de rayon et pour un palet de 20nm de rayon et de 1nm de haut. La différence est toujours visible mais moins sensible pour le palet qui est un objet plus compact. L'Eq. 49 est donc à utiliser avec précautions.

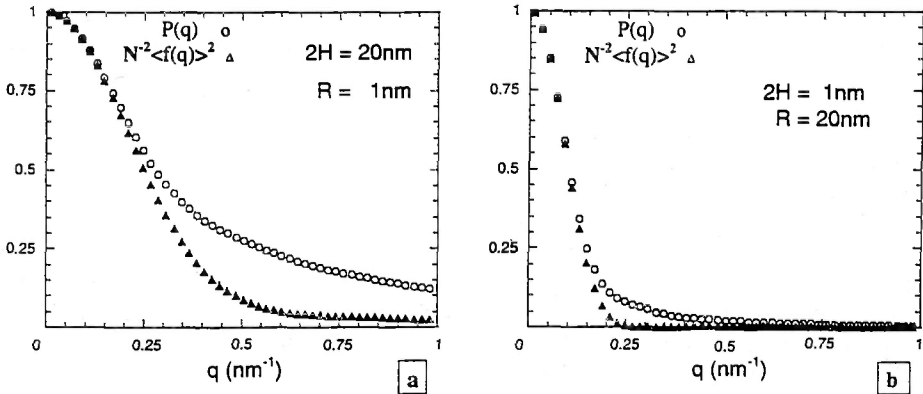


Fig. 15 - Tracés de $P(q) = \langle f^2(q) \rangle$ et $\langle f(q) \rangle^2$ pour un cylindre allongé (a) et pour un palet (b).

Pratiquement, il arrive que $G(q)$ tende vers n pour les grandes valeurs de q ce qui implique que $S(q)$ tend vers $nN^2 P(q)$. Aux grandes valeurs de q ($qR_g \gg 1$), il est généralement admis que le terme d'interférence est négligeable et que seul le facteur de forme est mesuré.

Les relations à utiliser dépendent donc essentiellement du type de particules. Dans le cas de sphères, c'est l'Eq. 48 qui est souvent utilisée. Pour un polymère, on ne sait ni situer le centre de masse, ni a fortiori, définir $f(q)$. Dans ce cas il est donc préférable d'utiliser l'équation suivante :

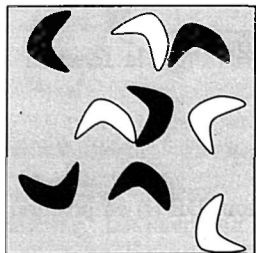
$$S(q) = nN^2 P(q) + n^2 S_2(q) \quad (50)$$

Mesures du facteur de forme en solution diluée. Lorsque le système comporte des particules dont le facteur de forme $P(q)$ ne dépend pas de la concentration, le plus simple, lorsque c'est possible, est d'extraire la fonction $P(q)$ par extrapolation à concentration nulle. Ensuite la fonction $G(q,n)$ ou $S_2(q,n)$ est déduite par soustraction du signal total. Cette opération nécessite que les particules soient éloignées les unes des autres ($nR_g^3 \ll V$) ce qui caractérise une *solution diluée*.

Si l'extrapolation n'est pas possible, la diffusion peut être proportionnelle au facteur de forme si la solution est extrêmement diluée. L'intensité devra être alors directement proportionnelle à la concentration c , le terme en c^2 étant négligeable.

Mesures du facteur de forme : mélange de particules marquées et non marquées. Il est parfois possible de déterminer directement le facteur de forme d'une particule au sein de la solution à une concentration donnée. Pour cela un mélange de xn particules marquées (indice D) de longueur de contraste b_D et $(1-x)n$ non marquées (H, b_H) est réalisé. L'intensité diffusée, en appliquant l'Eq. 14 à ce système binaire, s'écrit :

$$\sigma_{\Omega}(q) = b_D^2 S_{DD}(q) + 2b_D b_H S_{DH}(q) + b_H^2 S_{HH}(q) \quad (51)$$



avec

$$\begin{cases} S_{DD}(q) = xnN^2P(q,n) + x^2n^2S_2(q,n) \\ S_{DH}(q) = x(1-x)n^2S_2(q,n) \\ S_{HH}(q) = (1-x)nN^2P(q,n) + (1-x)^2n^2S_2(q,n) \end{cases} \quad (52)$$

Fig. 16 - Solution de $x\%$ de particules marquées et $(1-x)\%$ de particules normales. Elle permet d'obtenir le facteur de forme d'une particule à cette concentration.

Finaleme $\sigma_{\Omega}(q)$ est :

$$\sigma_{\Omega}(q) = \langle b^2(x) \rangle n N^2 P(q,n) + \langle b(x) \rangle^2 n^2 S_2(q,n) \quad (53)$$

où $\langle b^2(x) \rangle = x b_D^2 + (1-x) b_H^2$ et $\langle b(x) \rangle = x b_D + (1-x) b_H$

Ici aussi, comme pour les Eq. 7 et 47, ajouter et retrancher $\langle b(x) \rangle^2 N^2 P(q,n)$ au deuxième terme de l'Eq. 53 permet d'introduire $S(q)$. Pratiquement l'écart quadratique moyen

$$\langle b^2(x) \rangle - \langle b(x) \rangle^2 = (b_D - b_H)^2 = (a_D - a_H)^2$$

ne dépend que des longueurs de diffusion cohérente a_D et a_H des diffuseurs élémentaires D et H car ils ont le même volume ce qui élimine le solvant. Ceci conduit à une généralisation plus complète de l'Eq. 9:

$$\sigma_{\Omega}(q) = x(1-x)(a_D - a_H)^2 n N^2 P(q,n) + \langle b(x) \rangle^2 S(q) \quad (54)$$

Ainsi deux mesures effectuées sur deux échantillons de même concentration ayant deux valeurs de x différentes permettent d'obtenir les fonctions $P(q,n)$ et $S_2(q,n)$ ou $G(q)$.

Cette méthode a été beaucoup utilisée dans le domaine des polymères^{42,43,44} car leur conformation dépend beaucoup de la concentration et que le marquage par deutériation ne pose pas de problèmes insurmontables.

La méthode de contraste moyen nul⁴⁵ (CMN) simplifie encore cette mesure de $P(q)$. Elle consiste à annuler le contraste moyen $\langle b(x) \rangle$ dans l'équation ci-dessus. Comme l'intensité sera maximum pour $x=1/2$, il faut choisir $b_D = -b_H = b = (a_D - a_H)/2$ soit :

$$\sigma_{\Omega}(q) = b^2 n N^2 P(q,n) \quad (55)$$

Obtenir ces conditions de contraste moyen nul n'est pas facile. Si le milieu homogène est un solvant organique, cela peut être fait en utilisant la **variation de contraste**⁴⁶. Celle-ci consiste à utiliser comme solvant un mélange contenant $y\%$ (volume par volume) molécules marquées de longueur de diffusion cohérente a_{sD} et $(1-y)\%$ molécules ordinaires a_{sH} . Dans ces conditions, la longueur de diffusion cohérente moyenne $a_s(y)$ du solvant et la longueur de contraste d'un DE de particule s'écrivent :

$$a_s(y) = y a_{sD} + (1-y) a_{sH} ; b_{\alpha}(y) = a_{\alpha} - a_s(y) \quad v_{\alpha} / v_s \quad (56)$$

Avec les solvants organiques, cette méthode est très puissante car la substitution des protons par des deutons produit des variations continues de la longueur de contraste allant de 1 à 9. Soient des variations de 1 à 100 de l'intensité diffusée, suffisantes même si y ne peut varier que de 0 à 1. La variation de contraste est extrêmement utile pour les études de systèmes mixtes du chapitre 4.

3.5. Exemple : interaction entre polymères en solution

Cet exemple décrit la détermination expérimentale du terme d'interférences de particules en solution par la méthode du contraste moyen nul. L'expérience a pour but de déterminer la dépendance en q de $S_2(q, n)$ pour une solution de polymères en bon solvant⁴⁷.

La prévision théorique⁴⁸ peut être déduite d'une loi d'échelle comme c'est souvent le cas en physique des polymères³⁷. A la limite de la concentration nulle, R_g étant la seule dimension du système, $S_2(q, 0)$ est supposée varier comme

$$S_2(q, 0) \sim -A_2 f(qR_g) \quad (57)$$

Quand q tend vers zéro, $S_2(q, 0)$ tend vers le covolume, $A_2 \sim R_g^d$ (d est la dimension de l'espace : $d=3$ le plus souvent). Si la fonction $S_2(q, 0)$ suit une loi d'échelle aux grandes valeurs de q , l'Eq. 57 devient :

$$S_2(q, 0) \sim -A_2 (qR_g)^\alpha \sim R_g^d (qR_g)^\alpha \quad qR_g \gg 1$$

Aux grandes valeurs de q , $S_2(q, 0)$ doit être indépendante de R_g donc α vaut $-d$. La prédiction théorique est ainsi :

$$S_2(q, 0) \sim -q^{-d} \quad (58)$$

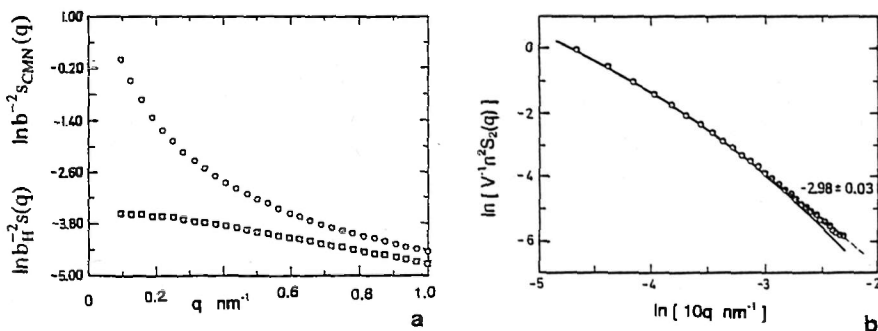


Fig. 17a – Tracé semi-log en fonction du vecteur de diffusion de la fonction de diffusion totale (\square) de la solution et du facteur de forme (o) d'une chaîne dans cette même solution, obtenu par la méthode CMN. $\rho = nN/V$ est la concentration en monomères de la solution. Les données proviennent de la référence 48.

Fig. 17b – Tracé log-de l'opposé de la fonction interchaîne $S_2(q)$ obtenue de la différence des deux courbes de la Fig. 17a. La courbe en trait continu est l'ajustement des données avec une RPA (ref. 48). La courbe en tireté obtenue pour $q\xi > 1$ a une pente en bon agrément avec $d=3$ la dimension de l'espace.

L'expérience⁴⁸ est effectuée à l'aide de deux solutions. L'une contenant 0.1 g cm^{-3} de polystyrène (C_8H_8)_N, de masse moléculaire $M_w = 10^6$, dissous dans du toluène deutérié (C_7D_8). L'intensité diffusée par unité de volume $s(q)$ par cet échantillon est :

$$s(q) = V^{-1} \sigma_\Omega(q) = \rho b_H^2 [NP(q, n) + (n/N)S_2(q, n)] \quad (59)$$

avec $b_H = -6.86 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$, $\rho = nN/V$.

La deuxième solution est préparée dans les conditions du contraste moyen nul (CMN). Elle contient 50% du polymère H précédent et 50% de polymère D ayant un nombre de monomères très voisin ($M_w = 10^6$). Le solvant est un mélange de toluène H et D avec $y = 65\%$. L'intensité diffusée est :

$$s_{\text{CMN}}(q) = \rho b^2 NP(q, n) \quad (60)$$

avec $\rho = nN/V$ et, ici, $b = 4.16 \cdot 10^{-12}$ cm.

L'expérience de diffusion de neutrons aux petits angles est effectuée sur le spectromètre PACE au LLB avec un domaine de valeurs q comprises entre $9.4 \cdot 10^{-3}$ et 0.1 \AA^{-1} . L'intensité absolue $s(q)$, en cm^{-1} , est déduite de la mesure du nombre de neutrons dans le faisceau incident mesuré sur le multidétecteur.⁹ La Fig. 17 montre les courbes $b_H^{-2} s(q)$ et $b^{-2} s_{\text{CMN}}(q)$ en 10^{-24}cm^{-3} . Le tracé est en semi-log car les fluctuations de concentration sont beaucoup plus importantes dans le cas CMN. Le terme d'interférence est obtenu de la différence de ces courbes :

$$V^{-1} n^2 S_2(q, n) = b_H^{-2} s(q) - b^{-2} s_{\text{CMN}}(q)$$

La fonction $S_2(q, n)$ est négative car les interactions entre monomères sont répulsives. Son tracé log-log en fonction de q est donné Fig. 17b. Aux grandes valeurs de q , la pente 2.98 ± 0.03 est en très bon agrément avec la prévision théorique $d=3$.

Il peut paraître surprenant de vérifier, en solution semi-diluée, une prévision faite pour le régime dilué. C'est un résultat connu^{47,15,37} des solutions de polymères qui montre qu'à grand q ($q\xi > 1$, ξ est la taille du blob de la solution semi-diluée), les variations des solutions diluées et semi diluées sont analogues. Notons, Fig. 17b que la position du changement de comportement correspond justement à la valeur de ξ^{-1} .

Le résultat, $S_2(q) \sim -q^{-d}$, confirme l'existence d'une décroissance rapide de cette fonction. Comme l'exposant d n'est pas spécifique des polymères, ce résultat pourrait être une caractéristique générale de l'interaction entre particules diffuses.

4. SYSTÈMES COMPLEXES OU SYSTÈMES DE PARTICULES HÉTÉROGÈNES

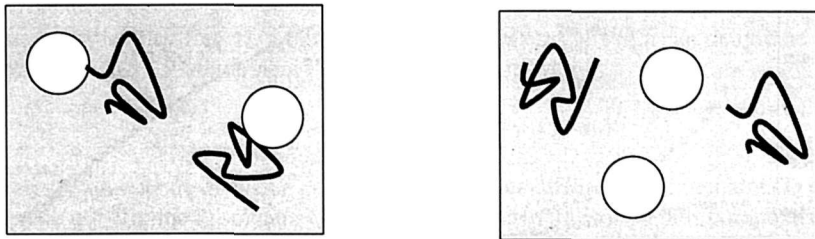


Fig. 18 – Exemples de systèmes complexes : (a) un système binaire de particules hétérogènes et (b) un système complexe de particules homogènes.

Nous abordons maintenant le cas des systèmes plus complexes que sont : i - les systèmes binaires où chaque particule est dite hétérogène car elle comprend des diffuseurs élémentaires (DE) de plusieurs espèces chimiques, voir Fig. 18a. ii - des systèmes comportant différentes espèces de particules homogènes, comme sur la Fig. 18b, ou non. Formellement ces systèmes soulèvent des difficultés similaires que l'on ne sait pas résoudre en général.

Dans un premier temps, la forme de l'intensité diffusée par le seul cas i, Fig. 18a, va être formulé. Ceci permettra de montrer les problèmes à résoudre. Les n particules, dans le milieu homogène de DE (a_s, v_s), sont maintenant composées chacune de N_α DE d'espèces chimiques différentes (a_α, v_α) $\alpha = 1, \dots, m$. Pour un tel système, l'intensité s'écrit, Eq. 14 :

$$\sigma_\Omega(q) = \sum_{\alpha, \beta} b_\alpha b_\beta S_{\alpha\beta}(q) \quad , \quad b_\alpha = a_\alpha - a_s(v_\alpha/v_s) \quad q < q^*$$

$S_{\alpha\beta}(q)$ sont les facteurs de structure partiels qui peuvent, ici aussi, être séparés en fonctions de diffusion intra- $S^1_{\alpha\beta}(q, n)$ et inter- $S^2_{\alpha\beta}(q, n)$ particule, soit :

$$S_{\alpha\beta}(q) = n S^1_{\alpha\beta}(q, n) + n^2 S^2_{\alpha\beta}(q, n) \quad (61)$$

Dans le cas de particules à symétrie sphérique, il est aussi possible d'introduire la fonction de diffusion $G(q)$ entre centres de masse comme pour l'Eq. 48 :

$$\sigma_{\Omega}(q) = n \left(\sum_{\alpha, \beta} b_{\alpha} b_{\beta} S_{\alpha\beta}^1(q) \right) G(q) \quad (62)$$

Ainsi, aux difficultés rencontrées dans le cas des systèmes binaires simples du Chapitre 3, s'ajoutent celles provenant d'une mesure d'intensité qui mélange intimement les longueurs de contraste de la technique et les fonctions de diffusion. Séparer ces fonctions est un problème difficile qui n'a pas de solution générale^{49,50} même dans le cas simple des particules ne comportant que deux espèces de DE, sans interaction que nous allons étudier maintenant.

Particules hétérogènes ne comportant que deux espèces de DE. Lorsque $\alpha=1$ ou 2, comme c'est le cas Fig. 18a, l'intensité s'écrit :

$$\sigma_{\Omega}(q) = b_1^2 S_{11}(q) + 2b_1 b_2 S_{12}(q) + b_2^2 S_{22}(q) \quad (63)$$

où les fonctions $S_{\alpha\beta}(q)$ comportent des termes intra et inter particules. Le problème est plus simple lorsque les particules sont sans interaction. Dans ces conditions, l'intensité est n fois celle diffusée par une particule.

$$n^{-1} \sigma_{\Omega}(q) = b_1^2 S_{11}^1(q) + 2b_1 b_2 S_{12}^1(q) + b_2^2 S_{22}^1(q) \quad (64)$$

De l'intensité extrapolée à $q = 0$,

$$\sigma_{\Omega}(0) = n(b_1 N_1 + b_2 N_2)^2 = n N^2 \langle b \rangle^2 \quad (65)$$

seule une masse apparente est obtenue ; elle peut être nulle. On ne peut l'obtenir que si tous les éléments de la solution sont connus, en particulier N_1 et N_2 .

Le développement aux petites valeurs de q de l'intensité donne^{21, 49,50} un rayon de giration apparent, R_{app}

$$\sigma_{\Omega}(0) = n N^2 \langle b \rangle^2 [1 - (q R_{app})^2 / 3] ; R_{app}^2 = z R_1^2 + (1-z) R_2^2 + z(1-z) g_{12}^2 ; z = N_1 b_1 / N \langle b \rangle \quad (66)$$

où R_1 et R_2 sont les rayons de giration des parties 1 et 2 de la particule et la distance g_{12} qui sépare leurs centres de masse (si la particule est à symétrie sphérique $g_{12} = 0$). Ce rayon est un faux carré car il peut être positif, négatif ou nul et même diverger. Il est difficile d'en déduire R_1 et R_2 . Par ailleurs, utiliser ce développement en q nécessite d'être dans le domaine de Guinier, $q R_{app} < 1$, ce qui n'est pas toujours facile compte tenu de la variété de valeurs que peut prendre R_{app} . Les Eq. 64 et 65 sont généralisables^{49,50} au cas de m espèces différentes de diffuseurs.

L'interprétation des courbes de diffusion pose des problèmes difficiles que peut parfois résoudre la diffusion de neutrons lorsqu'il est possible d'utiliser la substitution isotopique comme méthode de marquage. En particulier, lorsque le milieu homogène est un solvant organique. Ce sont les méthodes parmi les plus utilisées qui vont être décrites maintenant.

4.1. La variation de contraste

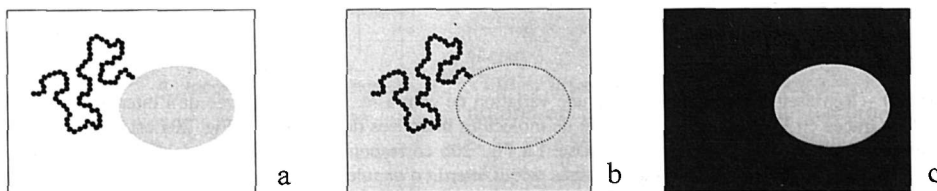


Fig. 19 – La variation de contraste obtenue par des mélanges de molécules marquées et non marquées de solvant peut permettre d'éteindre le signal du grain (b) ou celui du polymère (c) qui y est adsorbé (a).

Principe de la variation de contraste - Déjà évoquée chapitre 3.3 (cf. Eq.56), cette méthode consiste à faire varier la longueur de contraste en mettant $y\%$ de molécules marquées (a_{sD} , v_s) dans le solvant ordinaire (a_{sH} , v_s). Cette longueur devient, ainsi, une fonction linéaire de y

$$b_{\alpha}(y) = a_{\alpha} - [y a_{sD} + (1-y) a_{sH}] v_{\alpha} / v_s.$$

En jouant sur y , il est possible de faire de l'**extinction de contraste** en obtenant soit la valeur y_1 pour laquelle $b_1(y_1)=0$ et l'intensité ne dépend plus que de $S_{22}(q)$, soit celle y_2 pour laquelle $b_2(y_2)=0$ et l'intensité ne dépend plus que de $S_{11}(q)$:

$$\sigma_{\Omega}(q) = b_1^2(y_2)S_{11}(q) \quad \text{ou} \quad \sigma_{\Omega}(q) = b_2^2(y_1)S_{22}(q)$$

Dans ces conditions, le système devient un système de particules homogènes qu'il est possible de traiter comme dans le chapitre 3. Cependant, il n'est pas toujours possible d'éteindre le contraste. Il suffit alors d'utiliser trois solutions obtenues avec trois valeurs de y différentes pour avoir trois intensités diffusées permettant d'obtenir $S_{11}(q)$, $S_{12}(q)$ et $S_{22}(q)$ en résolvant le système de trois équations à trois inconnues. C'est le principe de la variation de contraste dont des exemples sont donnés dans d'autres chapitres^{51,52,32} de cet ouvrage.

Notons que $\sigma_{\Omega}(q,y)$ est une équation du deuxième degré en y . Donc, quel que soit le nombre de mesures faites avec des valeurs de y différentes, on n'obtiendra jamais que trois fonctions. La variation de contraste devrait permettre de résoudre toutes les fonctions d'un système à deux constituants dans un milieu homogène. Pour les systèmes plus complexes, elle ne pourra apporter que des solutions partielles.

Pratiquement, il n'est plus possible d'annuler le contraste sauf dans certains cas à $q=0$ et encore pour des particules sans interaction ou à symétrie sphérique. Ce sont ces cas que nous considérons dans la suite.

Particules monomoléculaires. Ces particules ont toutes la même taille comme c'est le cas pour les macromolécules biologiques. Dans ces conditions on a :

$$\sigma_{\Omega}(0) = n \langle (b_1 N_1 + b_2 N_2)^2 \rangle = n [b_1(y) N_1 + b_2(y) N_2]^2 \quad (67)$$

En traçant la racine carrée de l'intensité, il est possible de déterminer la fraction y_1 de molécules de solvant marqué qui annule cette intensité comme sur la Fig. 20a. Comme le signe de cette racine carrée est indéterminé, il y a bien souvent une ambiguïté pour savoir si la valeur de y_1 est comprise entre 0 et 1 ou non. La valeur de y_1 permet de trouver le rapport N_1/N_2 .

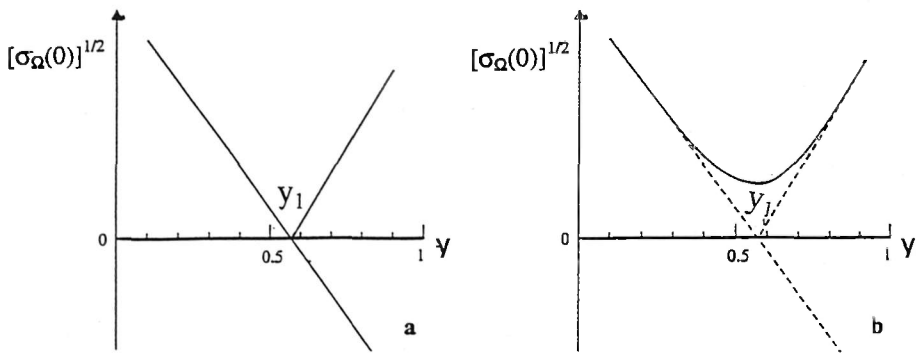


Fig. 20 - Représentation schématique d'une variation de contraste. La racine carrée de l'intensité extrapolée à $q=0$ est tracée en fonction de y la fraction de molécules marquées du solvant. La Fig. 20a est obtenue pour une solution de particules ayant la même masse. La Fig. 20b correspond à un ensemble de particules hétérogènes ayant une distribution de masses moléculaires ce qui interdit d'annuler l'intensité.

Particules polymoléculaires. Avec ces particules, la valeur moyenne du carré n'est plus le carré des valeurs moyennes dans l'Eq. 67 donc :

$$\begin{aligned} n^{-1} \sigma_{\Omega}(0) &= \langle N_1^2 \rangle b_1^2 + \langle N_2^2 \rangle b_2^2 + 2 \langle N_1 \rangle \langle N_2 \rangle b_1 b_2 \\ &= (\langle N_1^2 \rangle - \langle N_1 \rangle^2) b_1^2 + (\langle N_2^2 \rangle - \langle N_2 \rangle^2) b_2^2 + [b_1(y) \langle N_1 \rangle + b_2(y) \langle N_2 \rangle]^2 \quad (68) \end{aligned}$$

Dans ces conditions, la racine carrée de l'intensité ne peut plus s'annuler (Fig. 20b) mais passe par un minimum dont la valeur est la racine carrée de la somme des carrés des écarts quadratiques moyens des distributions de N_1 et N_2 .

Exemple. C'est par cette technique que Stuhrman⁴⁶ a pu montrer la masse de fer transportée par la ferritine. Dans ce cas,

$$n^{-1}\sigma_{\Omega}(0) = (\langle N_{Fe} \rangle^2 - \langle N_{Fe}^2 \rangle) b_{Fe}^2 + [b_{Fe}(y) \langle N_{Fe} \rangle + b_2(y) \langle N_2 \rangle]^2$$

En utilisant la masse (460 000) de protéine sans fer, l'apo-ferritine, il a obtenu de y_1 la masse moyenne (600 000) de la ferritine et son écart quadratique moyen (200 000) de la valeur absolue de l'intensité minimum mesurée pour $y = y_1$.

Attention, pour la variation de contraste dans l'eau, il ne faut pas oublier la possibilité d'échanges entre les protons de la macromolécule et les deutons du solvant. Il faut les prendre en compte dans les valeurs des longueurs de contraste en considérant que tous les protons échangeables seront remplacés par un nombre d'atomes D avec une probabilité proportionnelle au nombre de molécules d'eau lourde dans l'eau.

4.2. Bruit de fond diffusé par un mélange solvant-solvant deutérié

Considérons un solvant contenant yn molécules D. Le calcul complet de l'intensité diffusée est fait ref. 11 p. 30. Il est possible de le retrouver en disant que le bruit de fond incohérent usuel est la somme de celui de chacun des atomes soit :

$$V^{-1}\sigma_{\Omega}^{inc} = \rho [y (a_{sD}^{inc})^2 + (1-y) (a_{sH}^{inc})^2] \quad (69)$$

A cette diffusion incohérente s'ajoute une intensité cohérente qui comporte un terme de mélange, comme dans l'Eq. 34 mais avec un facteur de forme égal à l'unité pour $q < q^*$. Ce terme est de ce fait un **terme incohérent de mélange** même s'il fait intervenir les longueurs de diffusion cohérente des atomes

$$V^{-1}\sigma_{\Omega}^{mél} = \rho y(1-y) (a_{sD} - a_{sH})^2 \quad (70)$$

En toute rigueur, l'intensité cohérente fait également intervenir la compressibilité isotherme χ_T , pour $q < q^*$:

$$V^{-1}\sigma_{\Omega}(0) = \rho^2 \langle a_s(y) \rangle^2 kT\chi_T \quad (71)$$

Ces trois termes sont importants car ils interviennent dans la soustraction du bruit de fond des solutions.

Exemple du benzène. Il s'agit du mélange yn molécules de C_6D_6 et $(1-y)n$ de C_6H_6 . L'intensité est calculée, suivant les trois équations ci-dessus, avec les données numériques. Le volume molaire partiel v est obtenu à partir de la masse volumique, $\rho = n/V = v^{-1} = 6.76 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$. Il est indépendant de la deutériation. Les différentes longueurs de diffusion sont :

$(a_{C_6H_6}^{inc})^2 = 38.4 \cdot 10^{-24} \text{cm}^2$, $(a_{C_6D_6}^{inc})^2 = 0.98 \cdot 10^{-24} \text{cm}^2$, $a_{C_6D_6} = 7.9910^{-12} \text{cm}$, $a_{C_6H_6} = 1.75 \cdot 10^{-12} \text{cm}$, notons en passant que $a_{C_6D_6} - a_{C_6H_6} = 6(a_D - a_H)$ où a_D et a_H sont les longueurs de diffusion cohérentes des atomes D et H. Le terme de mélange est donc $V^{-1}\sigma_{\Omega}^{mél} = \rho y(1-y) 36 (a_D - a_H)^2$. Quant au terme de compressibilité isotherme, à 25°C, c'est $kT\chi_T = 3.95 \cdot 10^{-24} \text{cm}^3$.

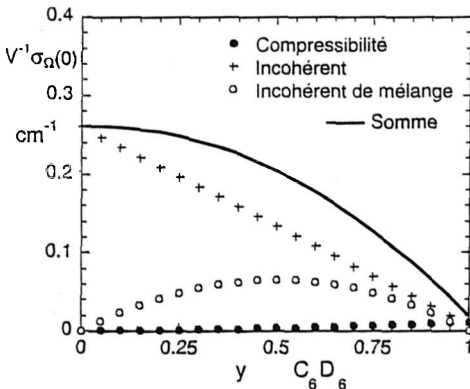


Fig. 21 - Variation des trois composantes du bruit de fond diffusé par du benzène, C_6H_6 , contenant une fraction y de C_6D_6 .

La Fig. 21 montre la variation de ces trois bruits de fond. **Il apparaît que le terme de compressibilité reste toujours inférieur à 10^{-2} cm^{-1} donc pratiquement négligeable. Quant au terme de mélange il peut atteindre 50% du signal incohérent usuel qui est le terme prédominant. C'est un résultat exemplaire.**

Exemple de l'eau. Un raisonnement similaire à celui utilisé pour le benzène, conduirait pour un mélange $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$, uniquement, à un terme incohérent de mélange¹¹

$$V^{-1}\sigma_{\Omega}^{\text{mél}} = \rho y(1-y) 4 (a_{\text{D}} - a_{\text{H}})^2 \quad (72).$$

En réalité, il faut tenir compte des échanges H D entre molécules d'eau. Ces échanges sont instantanés et considérés comme totalement aléatoires. Le terme de mélange, $\sigma_{\Omega}^{\text{mél}} \sim \langle (a_s(y))^2 \rangle - \langle a_s(y) \rangle^2$, doit donc tenir compte des probabilités y^2 d'avoir une molécule DDO, de celle $(1-y)^2$ d'avoir HHO et de celle $2y(1-y)$ d'avoir HDO ou DHO. Dans ces conditions, la valeur moyenne de la longueur de diffusion est :

$$\langle a_s(y) \rangle = y^2 a_{\text{D}_2\text{O}} + 2y(1-y) a_{\text{DHO}} + (1-y)^2 a_{\text{H}_2\text{O}} = y a_{\text{D}_2\text{O}} + (1-y) a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (73)$$

Elle reste comme s'il n'y avait pas eu d'échange car $a_{\text{DHO}} = (a_{\text{D}_2\text{O}} + a_{\text{H}_2\text{O}})/2$. Par contre, le terme quadratique lui change.

$$\langle [a_s(y)]^2 \rangle = y^2 (a_{\text{D}_2\text{O}})^2 + 2y(1-y) (a_{\text{DHO}})^2 + (1-y)^2 (a_{\text{H}_2\text{O}})^2$$

Le terme incohérent de mélange devient ainsi :

$$V^{-1}\sigma_{\Omega}^{\text{mél}} = \langle (a_s(y))^2 \rangle - \langle a_s(y) \rangle^2 = \rho y(1-y) 2 (a_{\text{D}} - a_{\text{H}})^2 \quad (74).$$

La comparaison avec l'Eq. 72 montre que l'incohérent de mélange peut être diminué d'un facteur deux par les échanges isotopiques à l'intérieur du solvant !

4.3. Marquage sélectif : méthode de triangulation⁵³

La méthode de triangulation est un bon exemple de marquage sélectif. Elle a pour objet de déterminer la distance ℓ entre deux sous unités 1 et 2 d'une particule. Elle consiste à faire quatre expériences : une avec des sous unités ordinaires, une avec les deux sous unités deutériées, une avec la sous unité 1 deutériée et, enfin, une avec la sous unité 2 deutériée. Puis à ajouter et retrancher ces intensités de la façon représentée Fig. 22.

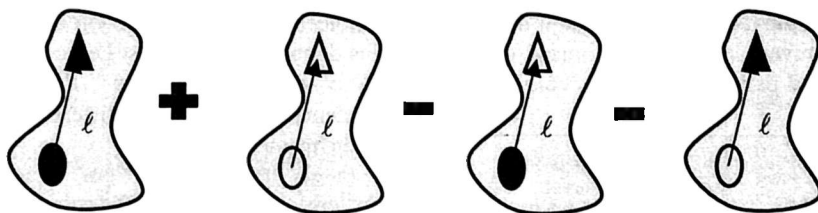


Fig. 22 - Schéma de la combinaison des intensités permettant de déterminer la distance ℓ entre deux sous unités d'une particule. Une sous unité deutériée est colorée en noir.

En effet, l'intensité obtenue par cette combinaison s'écrit suivant l'Eq. 61 :

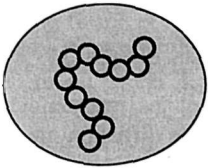
$$\begin{aligned} n^{-1}\Sigma_{\Omega}(q) = & + [b_{1\text{D}}^2 S_{11}^1(q) + 2b_{1\text{D}}b_{2\text{D}} S_{12}^1(q) + b_{2\text{D}}^2 S_{22}^1(q) + \dots] \\ & + [b_{1\text{H}}^2 S_{11}^1(q) + 2b_{1\text{H}}b_{2\text{H}} S_{12}^1(q) + b_{2\text{H}}^2 S_{22}^1(q) + \dots] \\ & - [b_{1\text{H}}^2 S_{11}^1(q) + 2b_{1\text{H}}b_{2\text{D}} S_{12}^1(q) + b_{2\text{D}}^2 S_{22}^1(q) + \dots] \\ & - [b_{1\text{D}}^2 S_{11}^1(q) + 2b_{1\text{D}}b_{2\text{H}} S_{12}^1(q) + b_{2\text{H}}^2 S_{22}^1(q) + \dots] \end{aligned}$$

$$n^{-1}\Sigma_{\Omega}(q) = 2(b_{1\text{H}} - b_{1\text{D}})(b_{2\text{H}} - b_{2\text{D}})S_{12}^1(q) \approx 2(b_{1\text{H}} - b_{1\text{D}})(b_{2\text{H}} - b_{2\text{D}})\sin(q\ell)/q\ell$$

Cette relation est correcte qu'il y ait ou non des interactions entre les particules car les termes correspondants se retranchent.

Cette méthode a été utilisée⁵⁴ d'abord à Brookhaven pour déterminer les positions relatives des 21 protéines du ribosome 30S. Cette expérience a duré une quinzaine d'années car elle représente un énorme travail de marquage spécifique.

4.4. La méthode de triple substitution isotopique⁵⁵



Cette méthode permet de déterminer le facteur de forme $S^1_{11}(q,n)$ d'une sous unité (le polymère sur la figure ci-contre) $\alpha = 1$ d'une particule hétérogène quelconque en solution. Elle consiste à soustraire les intensités diffusées par deux solutions contenant des particules astucieusement marquées. Voyons comment :

L'intensité diffusée par une solution de n particules ordinaires s'écrit en mettant en évidence les termes contenant la longueur de contraste b_1 des DE de cette sous unité :

$$\sigma_{\Omega}(q,n,b_1, b_{\alpha \neq 1}) = b_1^2 S^1_{11}(q,n) + 2b_1 A(q,n,b_{\alpha \neq 1}) + B(q,n,b_{\alpha \neq 1}, b_{\beta \neq 1}) \quad (75)$$

La première solution contient xn particules ayant la sous unité 1 marquée, indice D, et (1-x)n particules ordinaires, H, (cf. la partie gauche de la Fig. 23). L'intensité diffusée par cette solution fait, ici encore, intervenir les longueurs $\langle b_1(x) \rangle^2$ et $\langle b_1^2(x) \rangle$ pour pondérer les termes inter et intra sous unités soit $n \langle b_1^2(x) \rangle S^1_{11}(q,n) + n^2 \langle b_1(x) \rangle^2 S^2_{11}(q,n) = nx(1-x) (b_{1D} - b_{1H})^2 S^1_{11}(q,n) + \langle b_1(x) \rangle^2 S^2_{11}(q,n)$

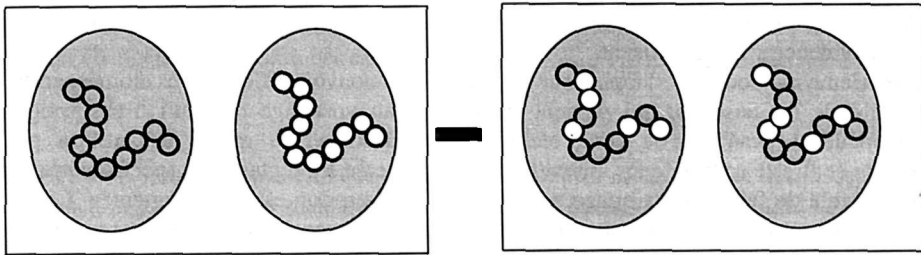


Fig. 23 – Principe de la triple substitution isotopique : si l'on soustrait à l'intensité diffusée par une solution contenant xn particules dont une sous unité est marquée et (1-x)n particules ordinaires, l'intensité diffusée par une solution dont toutes les particules ont ces sous unités avec un taux de marquage aléatoire x, on obtient un signal uniquement proportionnel au facteur de forme de la sous unité considérée.

En définissant par $\sigma_{\Omega}(q,n, \langle b_1(x) \rangle, b_{\alpha \neq 1})$

$$\sigma_{\Omega}(q,n, \langle b_1(x) \rangle, b_{\alpha \neq 1}) = \langle b_1(x) \rangle^2 S^1_{11}(q,n) + 2 \langle b_1(x) \rangle A(q,n,b_{\alpha \neq 1}) + B(q,n,b_{\alpha \neq 1}, b_{\beta \neq 1}),$$

l'intensité diffusée par une solution de particules dont la longueur de diffusion b_1 serait $\langle b_1(x) \rangle$, on obtient :

$$\sigma_{\Omega}(q,n,b_1,b_{\alpha \neq 1},x) = nx(1-x) (a_{1D} - a_{1H})^2 S^1_{11}(q,n) + \sigma_{\Omega}(q,n, \langle b_1(x) \rangle, b_{\alpha \neq 1}) \quad (76)$$

Si la deuxième solution diffuse une intensité $\sigma_{\Omega}(q,n, \langle b_1(x) \rangle, b_{\alpha \neq 1})$, il n'y aura plus qu'à soustraire cette intensité de l'Eq. 76 pour obtenir le facteur de forme recherché. Une telle solution est obtenue avec la troisième substitution qui consiste à marquer, de façon aléatoire, une fraction x des sous unités 1 de toutes les particules (comme sur la partie droite de la Fig. 23). Dans ces conditions, la longueur de contraste moyenne de la sous unité sera $\langle b_1(x) \rangle$ et le terme quadratique, $\langle b_1^2(x) \rangle$ donnera lieu à un terme incohérent de mélange monomères D monomères H : $nN_1x(1-x) (a_{1D} - a_{1H})^2$.

La difficulté de cette méthode est bien entendu d'obtenir des sous unités marquées de façon aléatoire et de s'en assurer. Elle a été utilisée⁵⁶ pour l'étude d'une molécule biologique dont le marquage de la sous unité pouvait être obtenu par échange isotopique dans le bon mélange eau légère eau lourde. Il serait également possible de l'utiliser avec des polymères puisqu'il vient d'être montré⁵⁷ qu'il était possible de les marquer de façon aléatoire. Il a été proposé⁵⁸ d'arriver au même résultat en remplaçant le marquage aléatoire par une variation de contraste particulière utilisant la méthode de contraste moyen nul.

4.5. Les R.X et la variation de contraste

En diffusion de R. X aux petits angles (DXPA), il est également possible de faire varier le contraste. Deux méthodes sont utilisées.

La première²⁰ est destinée aux études des particules hétérogènes que sont les macromolécules biologiques dans l'eau. Elle consiste à changer la densité électronique (la longueur de diffusion moyenne) de l'eau en introduisant du sel ou des substances considérées comme inactives comme la glycérine ou le saccharose. Outre le changement d'espèce chimique des molécules de solvant, l'inconvénient majeur de cette méthode provient de l'étrécissement du domaine de variation obtenu lorsque la fraction de ces molécules passe de 0 à 1. En effet ce domaine reste cinq fois plus étroit que celui obtenu avec des mélanges D₂O/H₂O. Ce sont les raisons pour lesquelles cette méthode est pratiquement abandonnée depuis le développement de la DNPA. Elle peut rester utile en cas d'échanges H/D non contrôlables ou si le contenu de solvant dans la macromolécule est recherché. En effet, en DNPA, l'eau (ou le solvant) contenue dans une macromolécule a un contraste nul par rapport à l'eau (ou le solvant) du milieu et elle ne peut apparaître dans la masse moléculaire mesurée qui sera toujours celle de l'extrait sec même si la macromolécule est gonflée d'eau. Par contre, si la glycérine ne pénètre pas, la masse mesurée avec les R. X mettra la masse de cette eau en évidence. Notons que la valeur du rayon de giration peut mettre ce gonflement en évidence s'il est suffisant.

La deuxième méthode^{20,59} s'appuie sur la variation du pouvoir diffusant des atomes, en fonction de la longueur d'onde du faisceau, qui devient importante au voisinage du seuil d'absorption, c'est la diffusion anormale. L'avantage de cette technique est d'utiliser le même échantillon puisque les changements de contraste sont obtenus uniquement en changeant les réglages du spectromètre. Par contre, il n'est pas possible de faire du marquage spécifique et l'absorption est très augmentée. Cette diffusion anormale est surtout observable, pour des longueurs d'onde raisonnables (0.2-0.6nm), avec des atomes lourds comme les métaux mais pas avec les éléments légers que sont l'hydrogène, le carbone et l'oxygène. C'est donc un outil bien mieux adapté à la métallurgie qu'à la matière molle. Comme ce phénomène est observable avec le soufre ou le phosphore, il peut être utile avec les molécules biologiques. Dans ce cas les atomes concernés sont peu nombreux mais la faiblesse de la diffusion est compensée par les flux de photons très intenses des rayonnements synchrotrons. De ce point de vue, DNPA et DXPA sont deux techniques très complémentaires.

5. DIFFICULTÉS DE LA SUBSTITUTION ISOTOPIQUE

Le principal avantage de la diffusion de neutrons aux petits angles, nucléaire, provient de la substitution isotopique. Cette méthode de marquage présente un certain nombre d'inconvénients sur lesquels il est nécessaire d'insister maintenant.

Pour la fabrication des échantillons, si faire des mélanges solvants ordinaires solvants marqués ne présente pratiquement pas de difficulté, fabriquer des particules totalement ou spécifiquement marquées augmente considérablement le travail de synthèse.

Les diverses possibilités de la substitution isotopique ont été développées en considérant que ce marquage est aléatoire c'est à dire qu'il n'y a aucune corrélation entre la position d'un diffuseur élémentaire et le fait qu'il soit marqué ou non. Cette hypothèse est parfaitement vérifiée pour les solvants. En effet, il n'a pas été observé jusqu'ici d'amas d'une espèce marquée dans l'autre ou d'adsorption préférentielle à la surface d'une particule. Ce n'est pas le cas pour les polymères car, même si l'interaction entre monomères H et D est négligeable, son effet sur le polymère doit être multiplié par le degré de polymérisation N du polymère³⁷. Ainsi, plus le polymère sera long plus la tendance à la ségrégation entre espèces marquées et non marquées sera forte.

Une autre difficulté provient des échanges possibles entre les divers isotopes. Même faibles, ils peuvent conduire à des changements énormes des longueurs de contraste. C'est particulièrement important avec l'eau dont les protons sont labiles. Il est donc prudent d'évaluer l'importance de ce phénomène lors d'une mesure préliminaire de variation de contraste.

Les échanges entre particules peuvent également fortement perturber les mesures. C'est le cas des micelles⁶⁰ qui sont des particules formées de l'agrégation en solution de molécules amphiphiles, d'environ 2nm de long. Comme ces particules ont un facteur de forme qui dépend de la concentration de ces petites molécules⁶¹, il est tentant de faire des mélange de micelles ordinaires et marquées pour en étudier la forme et les interactions. Mais les petites molécules s'échangent d'une micelle à l'autre en des temps de l'ordre de la microseconde et le mélange de micelles initial devient très rapidement un mélange ordinaire où toutes les micelles sont marquées statistiquement ce qui ne permet pas de résoudre le problème initial. C'est un des rare cas où le marquage, impuissant, a dû être remplacé par des simulations.⁶² Un cas analogue concerne les polymères, c'est celui de la transésterification. Ce phénomène^{63,64}, induit par la température, produit une suite de coupures et de recombinaisons de sous chaînes aléatoires. Ainsi, un mélange de polyesters ordinaires et de polyesters marqués tend à devenir un mélange de polymères marqués, non marqués et partiellement marqués qui se traduit par une décroissance continue de l'intensité diffusée et qui interdit la mesure du rayon de giration d'une chaîne. Mais, comme il s'agit de chaînes, les temps d'échange de quelques heures, permettent de contrôler ce phénomène (à condition d'en être averti).

Enfin, la substitution isotopique peut introduire des changements légers des paramètres physiques. Ainsi la glace d'eau lourde apparaît dès 4°C et non à 0°C. Pour les polymères, il est connu que les températures de cristallisation peuvent changer de quelques degrés. C'est également vrai pour la température de compensation de Flory (thêta).⁴⁷ Ce n'est pas beaucoup relativement à 300K mais cela peut conduire à des résultats désastreux au cours d'une expérience où ces effets seraient négligés, au voisinage d'un changement de phase par exemple.

6. CONCLUSION

En conclusion, nous pouvons dire que la DNPA est une technique d'étude très puissante de la forme et de l'organisation des systèmes nanométriques simples et mixtes. Par la gamme de distances qu'elle permet de mesurer dans des conditions que ni la diffusion de lumière (longueurs inférieures à 10nm, échantillons ou porte-échantillons opaques) ni celle de R. X (échantillons ou porte-échantillons épais) ne permettent d'accéder. Ses possibilités liées à sa sensibilité originale aux noyaux des atomes, au marquage par substitution isotopique et aux mesures des fonctions de corrélations entre moments magnétiques en font une technique inégalable même si elle a souvent besoin de l'apport de diverses autres techniques.

L'auteur souhaite remercier A. Brûlet pour ses critiques constructives du manuscrit.

RÉFÉRENCES

- ¹ J. Byrne, *Neutrons, Nuclei and Matter : An Exploration of the Physics of Slow Neutrons*, Institute of Physics Publishing, Bristol, Philadelphie, 1993.
- ² G.L. Squires, *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*, Cambridge University Press, 1978.
- ³ B. Hennion, http://www.ill.fr/Info/diff_neutrons/Introduction, 1997.
- ⁴ *Neutron Scattering*, ed. K. Sköld, D.L. Price, tomes A, B et C dans la série *Methods of Experimental Physics*, Academic Press, 1987.
- ⁵ S.W. Lovesey, *Theory of Neutron Scattering*, Clarendon, Oxford, 1984.
- ⁶ M. Hennion, I. Mirebeau cet ouvrage.
- ⁷ G.D. Sears, *Neutron News*, 3(1992)26.

⁸ L'approximation quasi statique considère que les transferts d'énergie sont suffisamment faibles pour que le compteur intègre les transferts d'énergie de tous les neutrons qui arrivent dans le compteur. Soit :

$d\sigma/d\Omega = \int d\omega \int e^{i\omega t} dt \int e^{iqr} p(r,t) d_3r = \int e^{iqr} p(r,t=0) d_3r$. La structure déterminée correspond donc à une moyenne des positions des diffuseurs à un instant donné. Elle est différente de la structure de leurs positions moyennes que l'on obtiendrait si les transferts d'énergie ω étaient nuls.

⁹ P. Calmettes, cet ouvrage.

¹⁰ A. Guinier, *Théorie et Principe de la Radiocristallographie*, 3^{ème} Ed., Dunod, Paris, 1964

¹¹ J.P. Cotton, *Introduction to scattering experiments*, p.3, ed P. Lindner et T. Zemb, North Holland, Delta série, 1991.

¹² J. des Cloizeaux, G. Jannink, *Physica*, **102A**(1980)120.

¹³ M. Daoud, J.P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, G. Sarma; H. Benoît, R. Duplessix, C. Picot, P.G. de Gennes, *Macromolecules*, **8**(1975)804.

¹⁴ P. Bösecke, O. Diat, *J. Appl. Cryst.*, **30**(1997)867

¹⁵ J. des Cloizeaux, G. Jannink, *Les Polymères en solution*, Les Editions de Physique, Les Ulis, 1987.

¹⁶ M.H. Mathon, C.H. de Novion, cet ouvrage.

¹⁷ A. Guinier, G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-rays*, Wiley Interscience, New-York 1955

¹⁸ M.G. Huglin, *Light Scattering from polymer solutions*, A. Press, 1972.

¹⁹ *Small Angle X-ray Scattering*, ed. O. Glatter, O. Kratky, Academic Press, New-York, 1982.

²⁰ L.A. Feigin, D.I. Svergun, *Structure Analysis by Small Angle X-ray and Neutron Scattering*, Plenum Press, NY, 1969.

²¹ J.S. Higgins, H.C. Benoît, *Polymers and Neutron Scattering*, Clarendon Press, Oxford, 1994.

²² G. Kostorz, *A treatise on materials sciences and technology*, Vol. 15, p. 227, ed ; H. Herman, A.P., 1979.

²³ Cours de Poinsot, www.ill.fr/info/diff_neutrons

²⁴ P. Fratzl, *Introduction to neutron scattering*, p. 162, PSI Proceedings, Villigen, 1996.

²⁵ C. Williams, R.P. May, A. Guinier, *Materials Science and Technology*, chap. 21, vol. 2B p. 1-90, (1993).

²⁶ G.D. Wignall, *Physical properties of polymers Handbook*, p. 299, ed. Mark, AIP New York, 1996.

²⁷ *Tenth International Conference on Small Angle Scattering*, ed. A. Craievich, G. Kostorz, J. Teixeira, J. Appl. Cryst., **30**(1997)569.

²⁸ J. des Cloizeaux, *Macromolecules*, **6**(1973)403.

²⁹ P. Sharp, V.A. Bloomfield, *Biopolymers*, **6**(1968)1201.

³⁰ A. Brûlet, F. Boué, J.P. Cotton, *J.Phys. II (France)*, **6**(1996)885.

³¹ G. Porod, *Kolloid-Z.*, **124**(1951)83. Voir également L. Auvray cet ouvrage.

³² M. Rawiso, cet ouvrage.

³³ D. Lairez, cet ouvrage.

³⁴ Cours de J.S. Pederson, Bombannes, 1996.

³⁵ J.P. Cotton, D. Decker, H. Benoît, B. Farnoux, J.S. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Picot, J. des Cloizeaux, *Macromolecules*, **7**(1974)863.

³⁶ A/ A.Z. Akcasu, G.C. Summerfield, S.N. Jahsan, C.C. Han, C.Y. Kim, Y.J. Hyuk, *J.Polym.Sc.*, **18**(1980)863. B/ F. Boué, M. Nierlich, L. Leibler, *Polymer*, **23**(1982)29.

³⁷ P.G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell Univ. Press, NY, 1979.

³⁸ J.P. Cotton, F. Hardouin, *Prog. Polym. Sci.*, **22**(1997)795, voir l'appendice.

³⁹ P.G. de Gennes, *Polymer Liquid Crystal*, ed. A. Ciferri, W.R. Krigbaum and R.B. Meyer, Academic Press, NY, 1982.

⁴⁰ M.H. Li, A. Brûlet, J.P. Cotton, P. Davidson, C. Strazielle, P. Keller, *J. Phys. II France*, **4**(1994)1843.

⁴¹ R.M. Richardson, J.M. Allman, G.J. McIntyre, *Liq. Cryst.*, **7**(1990)701.

⁴² C. Williams, M. Nierlich, J.P. Cotton, G. Jannink, F. Boué, M. Daoud, B. Farnoux, C. Picot, P.G. de Gennes, M. Rinaudo, M. Mohan, C. Wolf, *J. Polym. Sci. (Polym. Lett. Ed)*, **17**(1979)370.

⁴³ M. Nierlich, F. Boué, A. Lapp, R. Oberthür, *J. Phys.(France)*, **46**(1985)649.

⁴⁴ J. King, W. Boyer, G.D. Wignall, R. Ullman, *Macromolecules*, **18**(1985)709.

- ⁴⁵ T. Csiba, G. Jannink, D. Durand, R. Papoular, A. Lapp, L. Auvray, F. Boué, J.P. Cotton, R. Borsali, J. Phys. II (France), **1**(1991)381.
- ⁴⁶ H.B. Stuhmann, J. Appl. Cryst. **7**(1974)173.
- ⁴⁷ E. Raphaël cet ouvrage.
- ⁴⁸ G. Jannink, P. Pfeuty, A. Lapp, J.P. Cotton, Europhys. Lett., **27**(1994)47.
- ⁴⁹ J.P. Cotton, H. Benoît, J. Phys. France, **36**(1975)905.
- ⁵⁰ H.B. Stuhmann, A. Miller, J. Appl. Cryst. **11**(1978)325.
- ⁵¹ F. Nallet, cet ouvrage.
- ⁵² L. Auvray, cet ouvrage.
- ⁵³ R.P. May, *Neutron, X-Ray and Light Scattering*, p. 119, ed. P. Lindner and T. Zemb, North-Holland, Amsterdam, 1991.
- ⁵⁴ M.S. Capel, D.M. Engelman, B.R. Freeborn, M. Kjeldgaard, J.A. Langer, V. Ramakrishnan, D.G. Schindler, D.K. Schneider, B.P. Schoenborn, I.Y. Sillers, S. Yabuki, P.B. Moore, Makromol. Chem., Macromol. Symp., **15**(1988)123.
- ⁵⁵ Y. Pavlov, I.N. Serdyuk, J. Appl. Cryst., **20**(1987)105.
- ⁵⁶ M.Y. Pavlov, I.N. Rublevskaya, I.N. Serdyuk, G. Zaccari, R. Leberman, Biophys. Chem., **53**(1994).
- ⁵⁷ A. Lapp, J.P. Cotton, G. Jannink, Polymer, **34**(1993)3302.
- ⁵⁸ J.P. Cotton, Adv. Colloid Interface Sci. **69**(1996)1.
- ⁵⁹ C. Williams, *Neutron, X-Ray and Light Scattering*, p. 101, ed. P. Lindner and T. Zemb, North-Holland, Amsterdam, 1991.
- ⁶⁰ A.M. Bellocq cet ouvrage.
- ⁶¹ S.H. Chen, T.S. Lin, *Neutron Scattering* part B, p.489, ed. K. Skoeld and D.L. Price, Vol. 23 of the Series *Methods of Experimental Physics*, Academic Press, New-York, 1986.
- ⁶² J.B. Hayter, J. Penfold, J.Chem.Soc.Faraday Trans., **177**(1981)1851.
- ⁶³ A/ K.P. Alea, J.M. Schultz, K.H. Gardner, G.D. Wignall, Polymer, **27**(1986)1581. B/ H. Benoît, E.W. Fischer, H.G. Zachmann, Polymer, **30**(1989)379.
- ⁶⁴ M.H. Li, A. Brûlet, P. Keller, C. Strazielle, J.P. Cotton, Macromolecules, **26**(1993)119.