

Sur la Correction de la Transformée de Fourier d'une Raie de Debye-Scherrer dans la Mesure de Dimensions Cristallines

PAR E. F. BERTAUT*

Laboratoire d'Électrostatique et de la Physique du Métal, Institut Fourier, Grenoble, France

(Reçu le 9 avril 1951)

Methods of correction are described and attention is drawn to the particular importance of the effect of finite summation.

Nous avons récemment montré (Bertaut, 1949a, 1950) comment, grâce à la transformation de Fourier, on peut passer de la forme d'une raie non seulement à la dimension moyenne, mais encore à la répartition des dimensions cristallines. Le problème d'isoler de la raie réellelement observée—ou ce qui revient au même, de sa transformée de Fourier—la part due à la dimension finie des cristallites est au mieux résolu par la méthode de Stokes (1948) dont nous décrivons brièvement l'application (§ A). Nous développons ensuite le principe d'une méthode absolue (§ B) permettant de prévoir l'importance de chaque cause d'élargissement particulière. Nous y faisons ressortir l'influence de la dispersion (largeur spectrale) sur laquelle Ekstein & Siegel (1949) ont déjà attiré l'attention dans un autre problème (limites de précision dans la détermination de paramètres). Enfin nous discutons l'effet particulièrement gênant que produit la sommation finie sur la transformée de Fourier d'une raie Debye-Scherrer et la fonction de répartition des dimensions qui en dérive (§ C).

A. La méthode de Stokes

La méthode de Stokes (1948), méthode relative, généralisant celle de Jones (1938) est basée sur les propriétés des produits de composition ('folding') et de leurs transformées de Fourier. Soit $H_0(x)$ la forme vraie de la raie de diffraction, $K(x)$ la fonction d'élargissement 'instrumental' et $H(x)$ la forme de raie réellelement observée. On a

$$H(x) = \int H_0(x-y) K(y) dy. \quad (1)$$

Entre leurs transformées de Fourier respectives $h_0(m)$, $k(m)$ et $h(m)$, on a la relation.

$$h(m) = h_0(m) k(m). \quad (2)$$

La forme vraie d'une 'raie de référence', produite par des particules de dimensions 'pratiquement' infinies, est une fonction de Dirac et la forme observée de la raie de référence, soit $H_\infty(x)$ se réduit à

$$H_\infty(x) = K(x), \quad (3)$$

On a par conséquent aussi

$$h_\infty(m) = k(m), \quad (4)$$

de sorte que le quotient des transformées de la raie à étudier, $h(m)$, et de la raie de référence, $h_\infty(m)$, fournit la transformée de la forme vraie de la raie, $h_0(m)$.

En l'absence de perturbations de réseau, $h_0(m)$ représente la transformée

$$h_0(m) = \int dM g(M) (M - |m|), \quad (5)$$

de la forme vraie $H_0(x)$ de la raie

$$H_0(X) = \int dM g(M) \sin^2 \pi MX / (\pi^2 X^2), \quad (6)$$

fonctions que nous avons étudiées (Bertaut, 1950). $g(M)$ est la fonction de répartition des diamètres cristallins M dans la direction perpendiculaire au plan réflecteur. X est la variable de l'espace réciproque, reliée à la variable angulaire $x = 2(\theta - \theta_0)$ par

$$X = ax, \quad \text{où } a = d \cos \theta_0 / \lambda \quad (7)$$

(θ_0 angle de Bragg; d distance réticulaire; λ longueur d'onde).

Propriétés de symétrie

Notons par $S(X)$ la partie symétrique et par $A(X)$ la partie antisymétrique de $H(X)$, par $s(m)$ et $ia(m)$ les parties réelles et imaginaires de $h(m)$:

$$S(X) = \frac{1}{2}(H(X) + H(-X)), \quad A(X) = \frac{1}{2}(H(X) - H(-X)), \quad (8)$$

$$\begin{aligned} h(m) &= \int H(X) \exp -2\pi imX dX \\ &= \int S(X) \cos 2\pi mX dX - i \int A(X) \sin 2\pi mX dX, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} s(m) &= \int S(X) \cos 2\pi mX dX, \\ a(m) &= \int A(X) \sin 2\pi mX dX. \end{aligned} \quad (10)$$

Par une simple identification on reconnaît que $s(m)$ est nécessairement une fonction symétrique et $a(m)$ une

* Chef de Travaux à la Faculté des Sciences de l'Université de Grenoble.

fonction antisymétrique. Une conséquence immédiate est que pour la détermination de $h_0(m)$, fonction symétrique, il suffit de transformer la partie symétrique de la raie à étudier et de considérer pour sa correction la partie réelle de la transformée de la raie de référence $\Re[h_\infty(m)]$. Nous ne considérons pas la pratique des transformations, décrite en détail par Stokes.

Principe

B. Méthode absolue

Dans une méthode absolue de correction on doit pouvoir prévoir la déformation de la raie en fonction de chaque cause particulière d'élargissement. Une méthode absolue est également utile dans la prévision de dispositifs expérimentaux. Soit $H_j(Y_j)$ le 'poids' de la diffusion parasite de paramètre Y_j (rélié au paramètre de diffusion angulaire $y_j = 2\Delta\theta_j$, par $Y = ay$, analogue à (7)). La forme de raie, réellement observée, $H(X)$ est donnée par

$$H(X) = \int H_0(X - \sum_j Y_j) \prod_j H_j(Y_j) dY_j. \quad (11)$$

Si $h_0(m)$, $h(m)$ et $h_j(m)$ sont les transformées de

$H_0(X)$, $H(X)$ et $H_j(X)$, on a

$$h(m) = h_0(m) \prod_j h_j(m). \quad (12)$$

Ces relations généralisent (1) et (2). Dans le produit (12) il correspond à chaque cause d'élargissement un facteur bien déterminé, séparément calculable $h_j(m)$ que nous appellerons 'facteur de distorsion'. Suivant que l'élargissement de raie est symétrique ou asymétrique, le facteur de distorsion correspondant est réel ou complexe. Supposons les fonctions $H_j(Y)$ normées. On a alors:

$$\int H_j(X) dX = 1, \quad h_j(0) = 1. \quad (13)$$

Les facteurs $h_j(m)$ sont en général des fonctions décroissantes. La déformation de $h(m)$, donc l'erreur sur $h_0(m)$ croît avec m . Il s'ensuit qu'il faut rechercher des conditions expérimentales dans lesquelles les facteurs $h_j(m)$ restent aussi voisins que possible de l'unité dans l'intervalle où $h_0(m)$ diffère de zéro. Nous avons donné dans notre thèse (à paraître) et ailleurs (Bertaut, 1949b) quelques exemples de calcul de $h_j(m)$ et la comparaison d'une courbe de correction expérimentale (méthode de Stokes) avec celle calculée d'après la méthode absolue. Notons ici seulement que s'il est relativement facile de maintenir voisins de l'unité les facteurs de distorsion géométriques (largeur de la fente, divergence du faisceau, absorption), il n'en est pas de même des facteurs spectraux (dispersion, doublet). Ainsi la courbe de dispersion qui est de la forme $[1 + (\lambda - \lambda_0)^2/w^2]^{-1}$ a pour transformée de Fourier la fonction

$$h_\lambda(m) = \exp - (2\pi n w |m| / \lambda_0), \quad (14)$$

à décroissance exponentielle. La transformée du doublet* $K\alpha$ est une fonction sinusoïdale

$$h_s(m) = \frac{2}{3} (1 + \frac{1}{2} \exp 2\pi i m S). \quad (15)$$

Le graphique de la Fig. 1 représente ces fonctions et leur produit dans le cas de la radiation $K\alpha$ du cobalt.

Notations: n ordre de l'interférence; w moitié de la largeur moyenne de la raie spectrale (valeurs publiées chez Compton & Allison (1935, pp. 740-50)); $S = n(\lambda\alpha_1 - \lambda\alpha_2)/\lambda$ séparation du doublet.

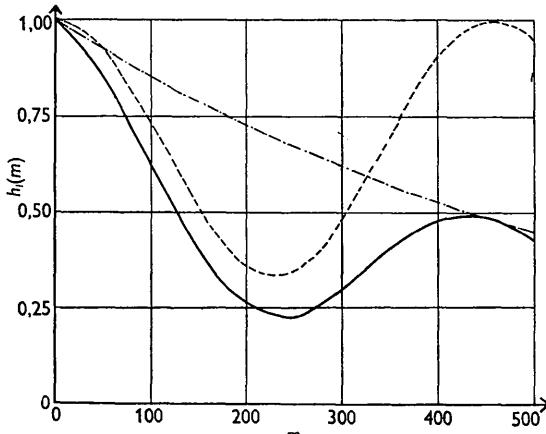


Fig. 1. Facteurs spectraux de distorsion. ---, facteur de dispersion due à la dispersion: $h(m)$. - - -, partie réelle du facteur de distorsion du doublet: $h_s(m)$. —, produit des deux facteurs.

La décroissance exponentielle du facteur de dispersion (14) limite sérieusement la précision de la méthode. L'élimination des facteurs spectraux a reçu des solutions partielles (focalisation simultanée de $K\alpha_1$ et α_2 par Ekstein & Siegel (1948), séparation de $K\alpha_1$ et α_2 par Rose (1948)).

C. Effet de sommation finie

Dans toute photométrie on est obligé de choisir deux points limitant un intervalle en dehors duquel l'intensité est considérée comme nulle ou négligeable. L'effet de 'sommation finie', imposée soit par les fluctuations dues à l'émulsion photographique, soit par la sensibilité de l'appareil enregistreur ou encore par la proximité d'autres raies ne peut se ranger dans les catégories précédentes. Cet effet mérite une attention particulière pour les phénomènes parasites accessoires qu'il entraîne et dont l'élimination fait l'objet de ces lignes.

Warren† & Averbach (1950) ont montré qu'en présence de perturbations de réseau la forme initiale-

* Il est intéressant de remarquer que le problème de la séparation d'un doublet (ou d'un multiplet) en ses composantes est rigoureusement résolu par la méthode de Fourier à condition de connaître l'origine d'une raie composante, leur séparation et rapport d'homothétie (intensité). Le facteur $\frac{2}{3}$ est ajouté pour que $h_s(0) = 1$.

† Je tiens à remercier Monsieur le professeur Warren de m'avoir communiqué ce résultat avant sa publication.

ment rectiligne que nous avons prévue pour la transformée d'une raie de Debye-Scherrer (Bertaut, 1949, 1950) est remplacée par une forme courbe. Or l'effet de sommation finie produit le même phénomène.

1° Effet produit sur $h_0(m)$

La courbe représentative de l'intensité de diffraction du réseau linéaire,

$$R(X) = \sin^2 \pi M X / (\pi^2 X^2), \quad r(m) = M - |m|, \quad (16)$$

possède une infinité de boucles; la boucle principale ($M |X| < 1$) représente 90,9 %, les deux premières

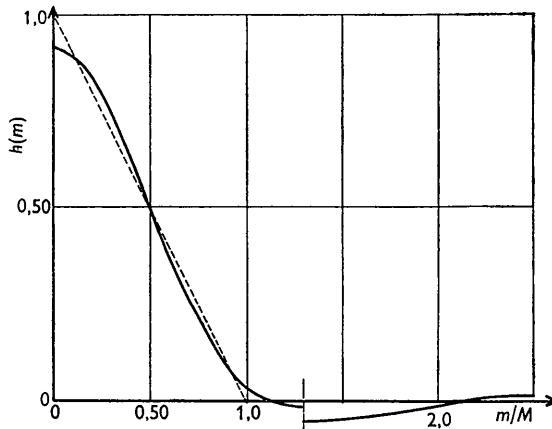


Fig. 2.

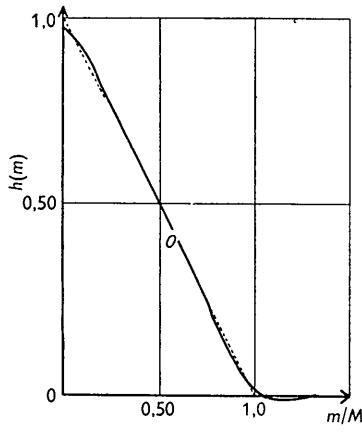


Fig. 3.

Figs. 2, 3. Effet de sommation finie sur la transformée de Fourier de $\sin^2 \pi M X / (\pi^2 X^2)$. —, intervalle de sommation: $M |X| < 1$ (sur la Fig. 2), $M |X| < 2$ (sur la Fig. 3). - - -, intervalle de sommation: infini.

boucles secondaires ($1 < M |X| < 2$) 4,7 % et les deux boucles suivantes ($2 < M |X| < 3$) 1,6 % de l'intensité totale. La Fig. 2 représente la transformée de Fourier de la boucle principale seule ($|X| < M^{-1}$). On remarque la forme initiale franchement courbe. Un autre effet, bien connu par ailleurs, qui ajoute à la transformée des maxima et minima secondaires est peu marqué (il a été exagéré sur la Fig. 2 en multipliant les ordonnées par quatre à partir du trait vertical). La Fig. 3 montre la sensible amélioration obtenue lorsque le domaine

d'intégration est doublé ($|X| < 2M^{-1}$). Enfin lorsque X dépasse trois fois la largeur de raie, ici égale à M^{-1} , l'erreur sur $r(m)$ n'excède pas 1 % sur la presque totalité de la courbe.

Donc avant d'interpréter une courbure initiale de la transformée comme indice d'une perturbation de réseau, il faut être certain que l'intervalle d'intégration est suffisamment étendu pour que l'effet de sommation finie soit négligeable.

Au point de vue analytique tout se passe comme si, au lieu de l'intensité $H_0(X)$, on enregistre le produit de la fonction $H_0(X) - H_0(X_1)$ et d'une fonction, égale à l'unité dans l'intervalle $-X_1 < X < X_1$ et nulle partout ailleurs. La transformée de l'intensité observée, $h(m)$ est alors le produit de composition des transformées de ces deux fonctions. On obtient aisément

$$h(m) = -H_0(X_1) D(m) + \int h_0(m') D(m - m') dm', \quad (17)$$

où l'on a abrégé:

$$D(m) = \sin(2\pi X_1 m) / (\pi m), \quad (18)$$

$$H_0(X_1) = (2\pi^2 X_1^2)^{-1} (1 - \int \cos(2\pi M X_1) g(M) dM). \quad (19)$$

Lorsque X_1 est suffisamment grand, $\cos 2\pi M X_1$ est négligeable et $H_0(X_1)$ se réduit à $(2\pi^2 X_1^2)^{-1}$. Nous supposons dans la suite que $h(m)$ est corrigé de ce terme. (Notons d'ailleurs que dans l'exemple des Figs. 2 et 3 le terme $H_0(X_1)$ est nul.)

2° Effet produit sur la fonction de répartition des dimensions

La dérivée seconde de $h_0(m)$ fournit la fonction de répartition des dimensions cristallines (Bertaut, 1949a, 1950). Or une forme initiale de $h_0(m)$ analogue à une courbe de Gauss impliquerait l'existence d'un point d'inflexion, donc d'une région près de l'origine où la première dérivée serait décroissante et la dérivée seconde négative, ce qui est incompatible avec le caractère essentiellement positif d'une fonction de répartition.

Pour expliquer la provenance de cette région négative, nous devons reconsidérer la signification de la deuxième dérivée $h_0''(m)$. Rappelons à cet effet que l'intensité de diffraction d'un réseau linéaire $R(X)$ (16) a pour transformée de Fourier $r(m)$ l'ensemble de deux segments de droites $M - |m|$, compris entre les abscisses $m = -M$ et $m = M$. $r(m)$ est nul ailleurs ainsi que ses dérivées. Aux points $m = 0$ et $m = \pm M$ la première dérivée est discontinue. Par conséquent, la deuxième dérivée $r''(m)$, nulle par ailleurs, prend des valeurs infinies positives en $m = \pm M$ et infinie négative en $m = 0$. Elle peut donc être décrite par la somme de trois fonctions de Dirac.

$$r''(m) = \delta(m + M) + \delta(m - M) - \delta(m). \quad (20)$$

Rappelons aussi (Bertaut, 1949a, 1950) que l'intensité d'une raie de Debye-Scherrer est équivalente à celle d'une répartition de réseaux linéaires. Si $g(M)$ est la

fonction de répartition, la dérivée seconde de la transformée $h_0''(m)$ est donc la fonction

$$h_0''(m) = \int r''(m) g(M) dM = g(m) - \delta(m). \quad (21)$$

Comme $g(M)$ est une fonction définie positive, nulle à l'origine, la relation (21) se réduit à $h_0''(m) = g(m)$ partout sauf à l'origine où $h_0''(m)$, infini négatif, peut être

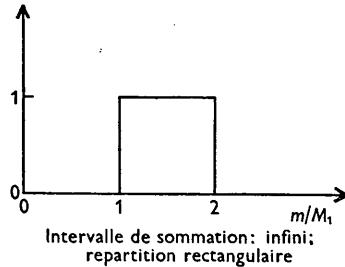


Fig. 4.

parasite de sommation finie et d'obtenir une fonction approchée de répartition $g_1(m)$ reliée à la répartition vraie par

$$g_1(m) = \int g(m') D(m-m') dm'. \quad (23)$$

Illustrons l'effet de sommation finie, produit sur la 'courbe de répartition expérimentale' à l'aide d'une répartition rectangulaire (hypothétique), s'étendant de

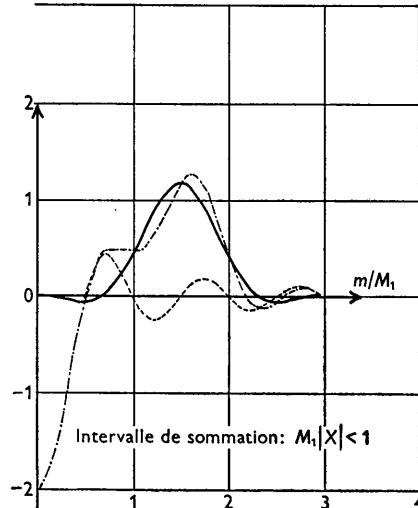


Fig. 5.

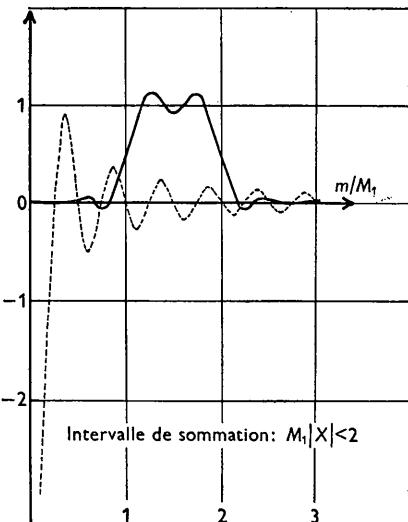


Fig. 6.

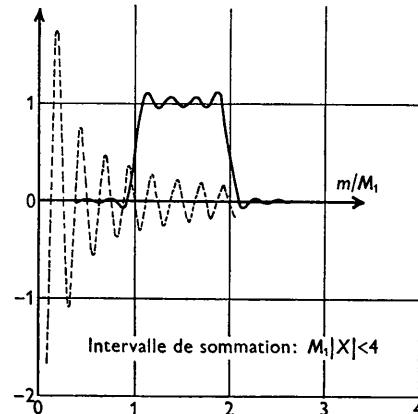


Fig. 7.

Figs. 4-7. Effet de sommation finie sur la courbe de répartition des dimensions. ---, $D(m)$, effet parasite. -·-, $h_0''(m)$, non corrigé de l'effet parasite. —, $g_1(m)$, courbes de répartition 'expérimentales'.

décrit par une fonction de Dirac. Lorsque l'intervalle de sommation est fini, on observe $h_1''(m)$ (22) à la place de $h_0''(m)$ (21); l'infini négatif à l'origine de $h_0''(m)$ est alors remplacé par une région continue négative dans $h_1''(m)$, laquelle n'a aucun rapport avec la fonction de répartition.

$$\begin{aligned} h_1''(m) &= \int h_0''(m') D(m-m') dm' \\ &= -D(m) + \int g(m') D(m-m') dm'. \quad (22) \end{aligned}$$

Fort heureusement, puisque l'on connaît X_1 et $D(m)$ (18), il est possible de corriger $h_1''(m)$ de cet effet

$m = M_1$ à $m = M_2$ où l'on a choisi $M_2 = 2M_1$ (Fig. 4). Dans les Figs. 5, 6 et 7 les limites de sommation sont respectivement M_1^{-1} , $2M_1^{-1}$ et $4M_1^{-1}$. Celà correspond à un domaine d'intégration de part et d'autre du maximum de la raie d'environ 1,5 fois, 3 fois et 6 fois la largeur B de raie (ici $B = \bar{M}/\bar{M}^2 = 9/(14M_1)$). Dans le premier cas ($X_1 = 1,5 B$, fig. 5) l'effet parasite de la région négative s'étend jusque dans la région utile de la courbe de répartition. La courbe $h_1''(m)$, corrigée de $D(m)$, a la forme d'une courbe en cloche, rappelant vaguement la forme de la répartition rectangulaire. L'effet parasite s'affaiblit au fur et à mesure que

l'intervalle d'intégration s'accroît. Comme les oscillations de $D(m)$ deviennent alors très rapides (Figs. 6 et 7) et que, expérimentalement, on ne peut observer qu'un effet moyen, voisin de zéro pour X_1 assez grand, la région négative reste alors confinée au voisinage de l'origine et n'affecte plus sensiblement la courbe de répartition approchée $g_1(m)$.

Quoique l'exemple d'une répartition rectangulaire ne soit peut-être pas particulièrement heureux,* les Figs. 4 à 7 illustrent bien que l'effet de sommation finie est un effet important et que pour obtenir une courbe de répartition se rapprochant de la répartition réelle, l'intervalle dans lequel on enregistre l'intensité de la raie, doit être le plus grand possible.

Conclusions

1. Lorsque l'on applique la méthode relative de Stokes (1948) à la mesure de dimensions et répartitions de dimensions, il suffit de transformer les parties symétriques de la raie à étudier et de la raie de référence.

2. Dans une méthode absolue, la transformée de Fourier de la raie expérimentale est un produit de facteurs dont chacun, séparément calculable, représente une cause d'élargissement déterminée. Les conditions expérimentales parfaites correspondraient à la constance de ces facteurs. La décroissance exponentielle du facteur de dispersion (largeur spectrale) est un obstacle sérieux à des mesures précises.

3. L'effet de sommation finie introduit des phéno-

* Une série de Fourier représente moins fidèlement une fonction discontinue (répartition rectangulaire) qu'une fonction continue (répartition réelle); l'effet de sommation finie dépendra encore de la répartition.

mènes parasites tels qu'une courbure initiale de la transformée de Fourier qui ne doit pas être confondue avec la courbure provenant d'une perturbation de réseau (Warren & Averbach, 1950), et une région négative dans la courbe de répartition de dimensions expérimentale. La photométrie doit couvrir un intervalle d'au moins trois fois la largeur de raie B pour la détermination de $h_0(m)$ et d'au moins cinq fois B pour celle de la répartition approchée des dimensions.

Dans l'état actuel de la question il serait prématûr de discuter dans quelle mesure il est possible de délimiter la raie de Debye-Scherrer du 'fond continu', produit par l'agitation thermique, lequel n'est pas uniforme.

Je remercie Monsieur le professeur Charles Mauguin, membre de l'Institut, et Monsieur André Guinier, maître de conférences à la Sorbonne, pour leur bienveillante critique.

Références

- BERTAUT, E. F. (1949a). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **228**, 492.
 BERTAUT, E. F. (1949b). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **228**, 1597.
 BERTAUT, E. F. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 14.
 COMPTON, A. H. & ALLISON, S. K. (1935). *X-Rays in Theory and Experiment*. New York: van Nostrand.
 EKSTEIN, H. & SIEGEL, S. (1948). *Phys. Rev.* **73**, 1207.
 EKSTEIN, H. & SIEGEL, S. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 99.
 JONES, F. W. (1938). *Proc. Roy. Soc. A* **166**, 16.
 ROSE, J. A. (1948). Thèse, Paris.
 STOKES, A. R. (1948). *Proc. Phys. Soc. Lond.* **61**, 382.
 WARREN, B. E. & AVERBACH, B. L. (1950). *J. Appl. Phys.* **21**, 595.

Acta Cryst. (1952). **5**, 121

Interprétation de la Diffusion Anormale des Rayons X par les Alliages à Durcissement Structural

PAR A. GUINIER

Conservatoire des Arts et Métiers, 292 Rue St-Martin, Paris 3^{ème}, France

(Reçu le 11 avril 1951)

Experimental results on diffuse scattering of X-rays by age-hardening alloys are considered in terms of the hypothesis of the segregation of atoms into 'zones' retaining the structure of the matrix and also in terms of the precipitation of small inclusions which grow progressively. Neither hypothesis adequately explains the observations.

It is concluded that the zones of segregation have an irregular structure departing progressively from that of the matrix and tending towards a crystalline structure different from that of the first precipitate. At higher temperatures the zones are unstable and true precipitation occurs by germination and growth. Thus the process of precipitation comprises two stages.

Les transformations des propriétés d'un alliage durcissant se produisent avant que le microscope optique et même électronique ne révèle une hétérogénéité ré-

soluble à l'échelle de ces instruments. Les méthodes usuelles de diffraction des rayons X sont aussi inefficaces. Le seul phénomène qui soit en relation directe