

Essai de Séparation des Distributions de Paires dans GeO₂ Vitreux à Partir de L'Effet de Diffusion Anormale

PAR P. BONDOT

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au CNRS, Université de Paris VI, Tour 16,
4 place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05, France

(Reçu le 6 novembre 1973, accepté le 8 janvier 1974)

Modification of atomic scattering factors by dispersion effects can be used to sort pair functions. This method is applied to vitreous GeO₂ with Cu K α , Ag K α and neutron spectra, and nearest-neighbour distances Ge-O, Ge-Ge and O-O are obtained.

Principe

Un milieu vitreux homogène étant formé de N motifs identiques composés de I atomes ayant chacun un facteur de diffusion $F_i(k)$ où $k = 2 \sin \theta / \lambda$, si $I(k)$ est l'intensité diffusée par ce milieu, le calcul montre que l'intensité réduite

$$i(k) = I(k)/N - \sum_i |F_i|^2$$

est égale à

$$i(k) = \sum_i \sum_j H_{ij} \mathcal{F}[n_{ij}(r)],$$

où $\mathcal{F}[n_{ij}(r)]$ est la transformée de Fourier tridimensionnelle de la distribution de paire $n_{ij}(r)$, $H_{ij} = \frac{1}{2}(F_i^* F_j + F_j F_i^*)$ étant le facteur de diffusion de la paire ij en tenant compte de l'effet de diffusion anormale (Bondot, 1973).

Comme dans l'exemple de GeO₂, certains parmi les I atomes de chaque motif peuvent être de même type, permettant un regroupement des classes correspondantes. Pour un milieu contenant L types d'atomes différents, il y a alors $M = L(L+1)/2$ types de paires distincts et l'intensité peut s'écrire sous la forme $i = \sum_m^M H_m \mathcal{F} d_m$, où $d_m(r)$ est la distribution de paires de même nature, d'indice m .

Dans cette expression qui traduit le résultat d'une expérience de diffusion faite avec un certain rayonnement, seuls i et H_m peuvent éventuellement dépendre du rayonnement utilisé, aussi peut-on l'écrire sous la forme $i_1 = \sum_m H_{1m} D_m$ avec $D_m = \mathcal{F} d_m$, une seconde expérience faite avec un autre rayonnement se traduisant par $i_2 = \sum_m H_{2m} D_m$, etc. . . . Alors M expériences différentes donneront l'équation $[i] = [H] [D]$, les matrices colonnes $[i]$ et $[D]$ ayant pour composantes respectives i_1, \dots, i_M et D_1, \dots, D_M et $[H]$ étant la matrice carrée d'ordre M d'éléments $H_{11}, H_{12}, \dots, H_{MM}$. Si le déterminant de $[H]$ n'est pas nul, on obtient la solution $[D] = [H]^{-1} [i]$ d'où $[d]$ par transformation de Fourier.

Vineyard (1958), après avoir noté que pour les milieux comportant deux types d'atomes il suffit de pro-

céder à trois expériences non équivalentes, suggère de faire une manipulation aux rayons X puis deux mesures aux neutrons, différenciées par substitution isotopique. Si cette méthode est théoriquement très simple, il semble que sa mise en œuvre soit délicate si l'on en juge par le très faible nombre de réalisations qui ont été publiées. Ceci tient peut être aux difficultés inhérentes à la substitution isotopique.

Etudiant l'oxyde de germanium vitreux, nous avons essayé de reprendre cette méthode d'analyse en nous affranchissant de la substitution isotopique par l'exploitation de l'effet de diffusion anormale, suivant la suggestion de Groubert & Regis (1967).

Résultats

Outre le spectre de diffusion aux neutrons ($\lambda = 1,135 \text{ \AA}$), nous avons enregistré un spectre avec Cu K α pour lequel le germanium présente une diffusion anormale caractérisée par les facteurs correctifs $\Delta f' = -1,31$ et $\Delta f'' = 1,04$, tandis qu'avec le rayonnement Ag K α du dernier spectre mesuré ces facteurs sont égaux à $\Delta f' = 0,36$ et $\Delta f'' = 1,29$.

Cette différence est suffisamment significative pour justifier cet essai, mais l'écart relatif restant assez faible nous avons rencontré de sérieuses difficultés; la convergence du système est peu stable, c'est-à-dire qu'à partir d'une petite zone entourant un point de l'espace des i , zone d'incertitude des mesures, on obtient dans l'espace des d un domaine beaucoup plus étendu, cette instabilité pouvant devenir tout à fait inadmissible lorsque, pour certaines valeurs de k , le déterminant de H prend des valeurs très faibles. Il apparaît que les distorsions ainsi produites ne permettent guère d'obtenir de résultats significatifs pour $d(r)$ au-delà de quelques angströms.

L'analyse a été faite dans l'intervalle $0 < k < 1,25 \text{ \AA}^{-1}$ obtenu avec Cu K α . Les effets de coupure ont été minimisés en multipliant les intensités par le filtre de Tournarie (1959) qui satisfait au critère de l'écart local minimum (Bondot, 1973). Les distributions pour les trois paires, obtenues par résolution directe, ont été reportées en traits pleins sur la Fig. 1.

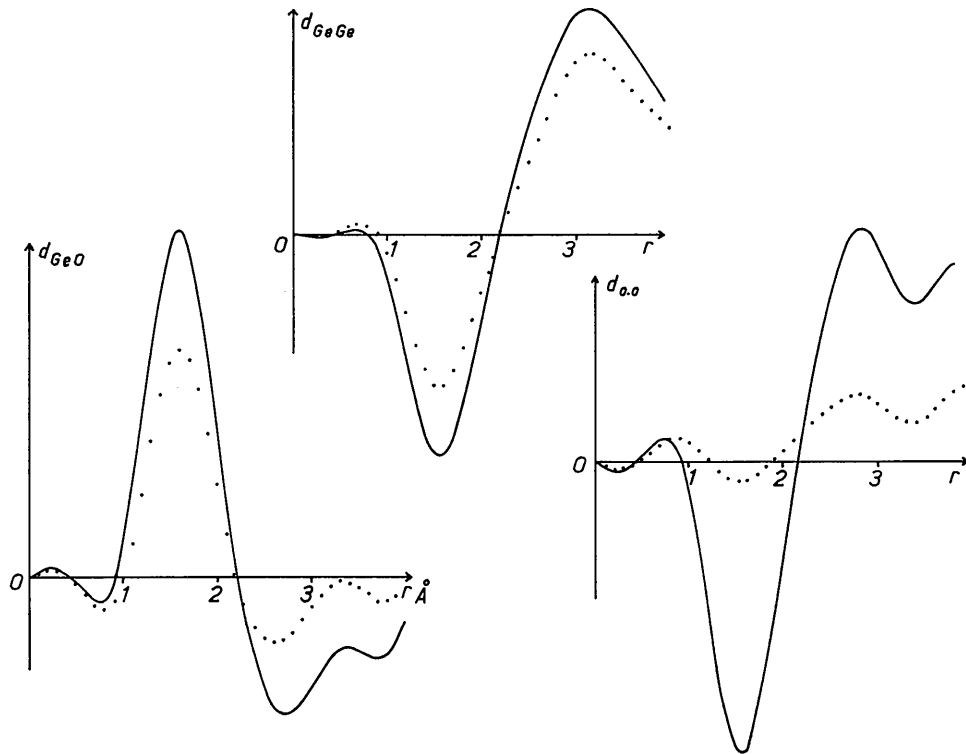


Fig. 1. Distributions de paires dans GeO_2 vitreux obtenues par résolution directe (traits pleins) et par la méthode des moindres carrés (traits pointillés).

On constate que la mauvaise stabilité de la convergence se traduit par un certain couplage, surtout entre Ge-O et O-O. Il est cependant intéressant de noter l'apparition d'un maximum vers 1,6 Å pour Ge-O et entre 3,1 et 3,2 Å pour Ge-Ge, en accord sensible avec les valeurs obtenues par examen comparé des distributions globales de paires calculées à partir des spectres X et neutronique. De plus, alors que ces distributions globales ne nous ont pas permis d'observer la présence du premier pic O-O en raison du faible poids relatif de cette paire ou du pouvoir séparateur insuffisant, on constate que la courbe $d_{\text{O-O}}$ obtenue présente un maximum à un peu plus de 2,8 Å, en excellent accord avec la valeur observée par Lorich (1969) avec des neutrons de 0,57 Å.

De nombreux essais ont ensuite été faits selon la méthode des moindres carrés pour pouvoir tenir compte de la moins bonne fiabilité observée pour le spectre à l'argent et améliorer surtout la stabilité de la convergence en introduisant une plus ou moins forte pesanteur vers 0 des valeurs de D . Dans la mesure où les paramètres varient dans des limites raisonnables (rapport des poids de spectre ne dépassant pas 1,5 par exemple), on constate que si la dispersion et le couplage diminuent, les positions des maxima ne varient guère comme le montre l'exemple noté en pointillé sur la

Fig. 1 et qui correspond au calcul fait avec des rapports de poids Cu/Ag et neutrons/Ag égaux à 1,25 et un facteur de convergence de 0,05.

Conclusion

Sans se départir d'une indispensable prudence, il apparaît que les résultats de cette méthode sont encourageants. Si le caractère discret des spectres d'émission X commodément utilisables limite actuellement les possibilités d'exploitation du phénomène de diffusion anormale, il faut noter que la possibilité d'utiliser des spectres synchrotrons continus et intenses ouvre à ce sujet des perspectives intéressantes.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à M. H. Curien qui a bien voulu suivre ce travail ainsi qu'à M. B. E. Warren dont les conseils m'ont été des plus précieux.

Références

- BONDOT, P. (1973). Thèse, Université de Paris.
 GROUBERT, E. & REGIS, R. (1967). *Ann. Phys.* **2**, 305-310.
 LORCH, E. A. (1969). *J. Phys. Chem.* **2**, 229-237.
 TOURNARIE, M. (1959). Thèse, Université de Paris.
 VINEYARD, G. H. (1958). *Liquid Metals & Solidification*. American Society for Metals.