

Utilisation de Méthodes d'Approximation pour l'Etude des Coefficients du Développement en Série de Fourier des Raies de Diffraction X

PAR J. MIGNOT ET D. RONDOT

Laboratoire de Mécanique Appliquée associé au CNRS, Faculté des Sciences, Route de Gray, La Bouloie, 25030 Besançon Cédex, France

(Reçu le 3 juin 1976, accepté le 29 septembre 1976)

An expression for the $A_{(L)}$ Fourier coefficients of an X-ray diffraction line is developed assuming a Gaussian function for the distribution of the chords, *i.e.*

$$A_{(L)} \simeq \left(1 - \frac{L}{D} + \frac{L^2}{2\sigma\sqrt{2\pi D}} + \dots\right) \exp(-2\pi^2 L^2 S b^2 \bar{\varepsilon}_L^2 + \frac{2}{3}\pi^4 L^4 S b^4 \bar{\varepsilon}_L^4 + \dots) = A_{(L)}^p A_{(L)}^e.$$

Various applications are then performed in order to give the relative magnitude of each of the terms appearing in $A_{(L)}$. The L^2 quadratic term of the $A_{(L)}^p$ that has been neglected in previous works is numerically obtained in the special case of elastically isotropic W. Moreover, the anharmonic $\bar{\varepsilon}_L^4$ term is shown to be 10^5 less than the m.s. (mean square) strain $\bar{\varepsilon}_L^2$ for the same metal. Hyperbolic behaviour as a function of L is found for these terms. An approximate law for the expression of $A_{(L)}$ is then deduced from calculation of the relative magnitude of each term in its expansion. Such a law may be used in order to calculate the particle size and m.s. strains from one single line profile:

$$A_{(L)} \simeq \left(1 - \frac{L}{D}\right) \exp -2\pi^2 L^2 S b^2 (\langle \varepsilon_L^2 \rangle - \langle \varepsilon_L \rangle^2).$$

The results are then compared, by the polynomial expansion approximate method, with the values previously obtained. This relation allows us to calculate the particle size and m.s. strain values in each crystallographic direction that may be experimentally reached. The influence of the elastic anisotropy on the behaviour of m.s. strains for the Cu–Sn and W–Th alloys is then deduced.

1. Expression des coefficients $A_{(n)}$ du développement en série de Fourier d'une raie de diffraction X

Les coefficients $A_{(n)}$ peuvent d'après Warren (1959) s'exprimer par:

$$A_{(n)} = \frac{N_n}{N_3} \langle \cos 2\pi l Z_n \rangle = A_n^p A_n^e$$

avec (Bertaut, 1949):

$$N_n = \sum_{i=n}^{\infty} (i-n)p(i).$$

1.1 Coefficient de la taille des domaines de diffraction cohérente

$$A_n^p = \langle N \rangle - n - \int_0^n N p(N) dN + n \int_0^n p(N) dN.$$

Les derniers termes de l'expression sont habituellement négligés si bien que l'on écrit:

$$A_n^p = \langle N \rangle \left(1 - \frac{n}{\langle N \rangle}\right),$$

l'expression exacte étant:

$$A_n^p = \langle N \rangle \left(1 - \frac{n}{\langle N \rangle} - \beta\right) \quad (1)$$

$$\beta = \frac{1}{\langle N \rangle} \int_0^n N p(N) dN + n \int_0^n p(N) dN. \quad (2)$$

Le terme collectif β peut être évalué si l'on connaît la forme de la fonction de distribution $p(N)$ des cordes à l'intérieur des cristallites. Bien que cette distribution montre que la longueur des cordes tend vers une valeur limite pour une valeur finie de N , on peut envisager en première approximation une distribution de type gaussien.

Hypothèse de fonction de distribution gaussienne:

$$p(N) = A \exp(-K^2 N^2),$$

en développant l'exponentielle en série (Appendice 1)

$$A_n^{p(\text{gauss})} = \langle N \rangle \left[1 - \frac{n}{\langle N \rangle} - \frac{1}{2\sigma\sqrt{2\pi}\langle N \rangle} \left(-n^2 + \frac{n^4}{12\sigma^2} - \frac{n^6}{120\sigma^4} + \dots \right) \right]. \quad (5)$$

L'expression (3) de β donnée en Appendice peut être comparée à celle donnée par Mitra & Chaudhuri (1974), ces auteurs n'utilisant pas le développement de la fonction erreur.

En exprimant la relation (5) à l'aide de la variable $L = n\delta$ où δ est l'écart harmonique:

$$A_{L(\text{gauss})}^p = 1 - \frac{L}{D} + \frac{L^2}{2\sigma\sqrt{2\pi D}} - \frac{L^4}{24\sigma^3\sqrt{2\pi D}} + \frac{L^6}{240\sigma^5\sqrt{2\pi D}} - \dots \quad (6)$$

1.2 Coefficient des microdéformations $A_{(m)}^e$

En supposant les raies de diffraction faiblement dissymétriques, on peut écrire en accord avec Wagner & Helion (1965):

$$A_{(L)}^e \simeq C_{(L)}^e = \langle \exp -2i\pi L \varepsilon_L S_b \rangle$$

où S_b est l'ordre de la réflexion. Au lieu d'utiliser, comme le fait Mitra, un développement limité de ε_L du type:

$$\varepsilon_{(L)} = \varepsilon_L + \frac{1}{2!} \varepsilon_L'^2 + \frac{1}{3!} \varepsilon_L''^3 + \dots$$

On peut remarquer que ε_L est une variable aléatoire et L un paramètre réel non aléatoire. Dans ce cas on peut mettre l'expression de $A_{(L)}^e$ sous la forme

$$A_{(L)}^e = \langle \exp(-2i\pi L \varepsilon_L S_b) \rangle \simeq \langle f(\varepsilon_L) \rangle$$

où $f(\varepsilon_L)$ est une fonction des $\varepsilon_L, \langle \varepsilon_L \rangle, \langle \varepsilon_L \rangle^2, \langle \varepsilon_L^2 \rangle$, etc. ... En effectuant le développement en cumulant de $A_{(L)}^e$ (Appendice 2)

$$A_{(L)}^e \simeq \exp(-2\pi^2 L^2 S_b^2 \bar{\varepsilon}_L^2 + \frac{2}{3} \pi^4 L^4 S_b^4 \bar{\varepsilon}_L^4 + \dots)$$

avec

$$\bar{\varepsilon}_L^2 = \langle \varepsilon_L^2 \rangle - \langle \varepsilon_L \rangle^2$$

$$\bar{\varepsilon}_L^4 = \langle \varepsilon_L^4 \rangle + 12 \langle \varepsilon_L^2 \rangle \langle \varepsilon_L \rangle^2 - 6 \langle \varepsilon_L \rangle^4 - 4 \langle \varepsilon_L \rangle \langle \varepsilon_L^3 \rangle - 3 \langle \varepsilon_L^2 \rangle^2.$$

2. Recherche de l'importance des différents termes

Dans l'hypothèse d'une distribution gaussienne des cordes, les coefficients du développement en série de Fourier d'une raie de diffraction peuvent s'écrire:

$$A_{(L)} = \left(1 - \frac{L}{D} + \frac{L^2}{2\sigma\sqrt{2\pi D}} - \frac{L^4}{24\sigma^3\sqrt{2\pi D}} + \dots \right) \times \exp(-2\pi^2 L^2 S_b^2 \bar{\varepsilon}_L^2 + \frac{2}{3} \pi^4 L^4 S_b^4 \bar{\varepsilon}_L^4 \dots). \quad (9)$$

Habituellement la plupart des auteurs utilisent les expressions simplifiées suivantes:

$$A_L^e \simeq 1 - \frac{L}{D}$$

$$A_L^e \simeq 1 - 2\pi^2 L^2 S_b^2 (\langle \varepsilon_L^2 \rangle - \langle \varepsilon_L \rangle^2),$$

soit

$$A_{(L)} \simeq 1 - \frac{L}{D} - 2\pi^2 L^2 S_b^2 (\langle \varepsilon_L^2 \rangle - \langle \varepsilon_L \rangle^2). \quad (10)$$

Cette expression représente les premiers termes du développement en série de la relation (9) arrêté aux termes de degré deux, aussi est-il intéressant de rechercher l'importance des termes couramment négligés.

2.1. Recherche de l'importance du terme en $\bar{\varepsilon}_L^4$

L'influence respective de la diminution de la taille des domaines de diffraction et de l'accroissement de la valeur des microdéformations sur l'élargissement des raies de diffraction X est généralement déterminée par

utilisation de la méthode de Warren & Averbach (1952) soit:

$$\log A_L = \log A_L^e - 2\pi^2 L^2 S_b^2 \bar{\varepsilon}_L^2. \quad (11)$$

Dans ces conditions $\log A_{(L)}$ est une fonction linéaire de S_b^2 alors que l'expression (9) donne:

$$\log A_L = \log A_L^e - 2\pi^2 L^2 S_b^2 \bar{\varepsilon}_L^2 + \frac{2}{3} \pi^4 L^4 S_b^4 \bar{\varepsilon}_L^4 + \dots \quad (12)$$

La recherche de l'importance du terme en $\bar{\varepsilon}_L^4$ n'est possible que dans le cas particulier d'un matériau élastiquement isotrope pour lequel D et ε sont indépendants de la direction cristallographique. Le tungstène répondant à ces critères, nous avons utilisé les coefficients $A_{(A)}$ donnés par McKeehan & Warren (1953) après avoir vérifié (Mignot & Rondot, 1975) l'isotropie des grandeurs D et ε à l'aide d'une méthode de détermination de ces grandeurs basée sur l'emploi d'un seul profil de raie de diffraction.

Le Tableau 1 résume les résultats issus de deux méthodes. L'application 1 consistant à approcher $\log A_{(L)}$ par un polynôme de la forme:

$$p(Sb) = a_0 + a_1 S_b^2$$

pour une valeur L donnée, c'est-à-dire à supposer que $\log A_{(L)}$ est donné par la relation (11). L'application 2 consistant à approcher $\log A_{(L)}$ par le polynôme:

$$p(Sb) = a_0 + a_1 S_b^2 + a_2 S_b^4$$

c'est-à-dire à supposer que $\log A_{(L)}$ est donné par la relation (12).

Tableau 1. Résultats issus de deux applications

L (Å)	25	50	75	100	125	150	
$\bar{\varepsilon}_L^2 \times 10^6$	application 1	17	8,1	5,9	4,4	3,5	3,4
	application 2	18,4	8,4	6,0	4,6	3,6	3,4
$\bar{\varepsilon}_L^4 \times 10^{11}$	application 2	49	2,7	0,92	0,43	0,16	0,0
	D (Å)	application 1	469	233	212	211	217
application 2		506	236	214	214	218	237

La recherche de la meilleure approximation étant obtenue dans les deux cas par une méthode de moindres carrés. En utilisant les raies 110 à 400 ($S_b^2 = 2$ à 16), les valeurs de $\bar{\varepsilon}_L^2$, $\bar{\varepsilon}_L^4$ et D pour différentes valeurs de L sont groupées Tableau 1.

A l'aide de ces résultats on peut remarquer que: (i) pour des valeurs de L moyennes, la dimension de domaine est indépendante de la méthode utilisée et est en accord avec celle déduite de la courbe $A_{(L)}^e = f(L)$ donnée par McKeehan & Warren soit: $D_e = 213$ Å; (ii) pour les faibles valeurs de L , l'influence du fond continu (Hook effect) se traduit par des valeurs erronées de $\bar{\varepsilon}_L^2$, $\bar{\varepsilon}_L^4$ et D_e ; (iii) pour les fortes valeurs de L , l'échantillon de tungstène étant réduit en poudre par limage, les coefficients A_L ont une faible valeur quelle que soit la réflexion envisagée aussi l'erreur relative $\Delta A_L / A_L$ est-elle plus élevée; (iv) les valeurs des microdéformations $\bar{\varepsilon}_L^2$ sont sensiblement indépendantes de la méthode utilisée; (v) le terme $\bar{\varepsilon}_L^4$ est quelques 10^5 fois plus petit que le terme en $\bar{\varepsilon}_L^2$ et le fait de

le négliger conformément à la méthode préconisée par Warren & Averbach (1952) ne change pas notablement les valeurs de $\bar{\epsilon}_L^2$ et D (l'erreur relative sur $\bar{\epsilon}_L^2$ et D en négligeant le terme en $\bar{\epsilon}_L^4$ est respectivement de: 4 et 1,5%). Les courbes de la Fig. 1 illustrent les variations hyperboliques des $\bar{\epsilon}_L^2$ et $\bar{\epsilon}_L^4$ en fonction de L et permettent de comparer les valeurs des microdéformations $\bar{\epsilon}_L^2$ à celles données par McKeehan & Warren (1953).

2.2. Recherche de l'importance du terme en L^2 dans l'expression de $A_{(L)}^p$

Nous utiliserons dans ce but deux expressions simplifiées des coefficients $A_{(L)}^p$:

$$A_{(L)}^p \simeq 1 - \frac{L}{D} + \frac{L^2}{2\sigma\sqrt{2\pi}D} \quad (13)$$

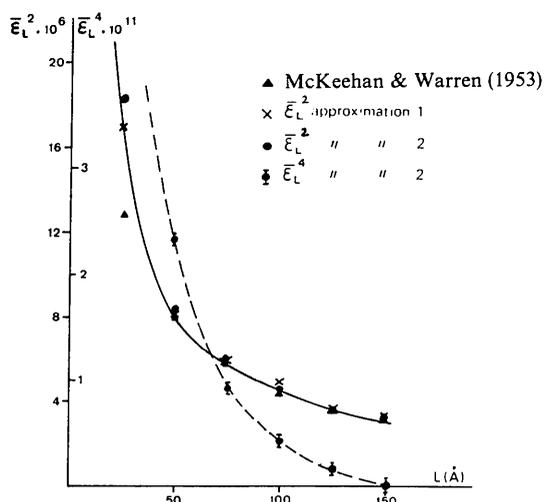


Fig. 1. Variations des microdéformations avec L .

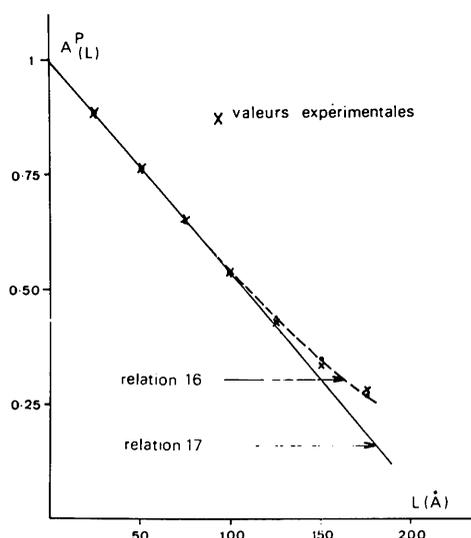


Fig. 2. Courbe $A_{(L)}^p = f(L)$. Poudre de tungstène.

et

$$A_{(L)}^p \simeq 1 - \frac{L}{D}. \quad (14)$$

Les résultats correspondants sont groupés Fig. 2 et conduisent aux meilleures solutions obtenues d'après le critère des moindres carrés en approchant les expressions (13) et (14) respectivement par un polynôme du deuxième ou du premier degré.

On peut remarquer que l'une ou l'autre des expressions conduit à des valeurs peu différentes de D (respectivement 201 et 213 Å) si la courbe utilisée est limitée à $L \leq 150$ Å. L'expression du second degré approche beaucoup mieux l'ensemble de la courbe $A_{(L)}^p$.

3. Méthode d'obtention des dimensions de domaine et des microdéformations à partir d'un profil unique

La relation (9) limitée aux termes de plus bas degré donne une expression des coefficients de Fourier d'une raie de diffraction X. En utilisant pour variable le nombre harmonique n et en remarquant que les microdéformations (Fig. 1) $\bar{\epsilon}_n^2$ ont une variation hyperbolique avec n , soit $\bar{\epsilon}_n^2 = C/n$, cette relation peut s'écrire:

$$A_{(n)} \simeq \left(1 - \frac{n\delta}{D}\right) \exp\left(-\frac{2\pi^2\delta^2 C}{d^2}\right) n \quad (15)$$

où d est la distance interréticulaire de la famille de plans diffractants.

La séparation de l'effet de tailles des particules [partie linéaire de $A_{(n)}$ de celui des microdéformations (écarts à la linéarité)] à partir de la relation (15) utilise comme hypothèse de base une distribution gaussienne des cordes à l'intérieur des cristallites. De plus, l'écart à la linéarité de la fonction $A_{(n)} = f_{(n)}$ n'est dû en majeure partie aux déformations que si celles-ci sont très importantes comme c'est le cas par exemple dans les échantillons réduits en poudre par limage. Ces limites d'utilisation de la relation (15) étant fixées la détermination des deux inconnues D et C peut s'effectuer par lissage des points expérimentaux $A_{(n)} = f_{(n)}$ par une courbe répondant à la relation (15) c'est-à-dire de la forme:

$$y_{(n)} \simeq (1 - nA) \exp(-nB)$$

avec $A = \delta/D$ et $B = 2\pi^2\delta^2 C/d^2$.

Les coefficients A et B sont obtenus en rendant minimum l'écart quadratique:

$$\sum_n [A_{(n)} - y_{(n)}]^2$$

c'est-à-dire pour:

$$\sum_n n A_{(n)} \exp(-nB) - \sum_n n(1 - nA) \exp(-2nB) = F_1(A, B) = 0$$

$$\sum_n n A_{(n)} (1 - nA) \exp(-nB) - \sum_n n(1 - nA)^2 \exp(-2nB) = F_2(A, B) = 0. \quad (16)$$

La résolution de ce système d'équations non linéaires est effectuée par une méthode itérative en partant de valeurs initiales A_0 et B_0 des inconnues A et B obtenues à partir de l'approximation polynomiale (6):

$$A_{(n)} \simeq \left(1 - \frac{n\delta}{D}\right) \left(1 - \frac{2\pi^2 \delta^2 C}{d^2} n\right) \simeq a_0 + a_1 n + a_2 n^2. \quad (17)$$

3.1. Vérification des solutions: comparaison avec l'approximation polynomiale

Lors de l'utilisation de la relation (17), une solution distincte en A et B existe pour chaque nombre de points expérimentaux utilisés ce qui contraint à utiliser des critères de sélection des résultats.

L'utilisation de la relation (15) plutôt que (17) ne présentera un intérêt que si elle conduit à des valeurs moins dispersées des solutions.

La comparaison des deux méthodes est effectuée sur les coefficients $A_{(n)}$ du développement en série de Fourier de la raie 111 d'un alliage Cu-Ni-Mn (60, 20, 20) après durcissement structural de quatre heures à 430°C.

Les résultats sont groupés Tableau 2, dans lequel N représente le nombre d'harmoniques utilisés, le plus petit harmonique étant toujours $n=0$; l'écart harmonique vaut ici 33,5 Å.

Tableau 2. Comparaison des deux méthodes: relations (15) et (17)

N	4	5	6	7	8	9	10	11
Relation 17: approximation polynomiale $A_{(n)} = (1 - nA)(1 - nB)$								
D (Å)	405	410	415	398	386	386	391	404
$C \times 10^6$	2,6	1,9	3,1	2,1	1,3	1,3	1,8	3,0
Relation 15: $A_{(n)} = (1 - nA) \exp(-nB)$								
D (Å)	407	410	410	410	410	410	410	409
$C \times 10^6$	2,82	2,97	2,96	3,09	3,35	3,60	3,79	3,63

On peut remarquer en comparant les résultats issus de chacune des deux méthodes que la relation (15) donne des valeurs de D et $\bar{\epsilon}_{L(n)}^2 = C/n$ plus indépendantes du choix du nombre d'harmoniques employés et représente donc une expression des coefficients de Fourier mieux approchée que celle précédemment établie.

3.2. Application de l'utilisation du profil unique: influence de l'anisotropie élastique sur D et $\bar{\epsilon}_{(n)}^2$

L'application du lissage exponentiel des coefficients de Fourier $A_{(n)} = f_{(n)}$ d'une raie de diffraction X donne accès, compte tenu des réserves formulées précédemment quant à l'utilisation d'un seul profil de raie, aux grandeurs D et $\bar{\epsilon}_{(n)}^2$ dans toute direction cristallographique accessible expérimentalement – six dans le système c.f.c. par exemple alors que la méthode de Warren & Averbach (1952) n'en donne que deux – la recherche de l'influence de l'anisotropie élastique du matériau sur ces grandeurs peut donc être envisagée.

Nous avons utilisé dans ce but deux matériaux: l'alliage W-0,5 at.% Th de McKeehan & Warren (1953), le coefficient d'anisotropie du tungstène valant $A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) = 1$; l'alliage Cu-1,35 at.% Sn (Mignot & Rondot, 1973) déformé par compression de 20,2%, le facteur d'anisotropie du Cu pur étant $A = 3,21$.

Le Tableau 3 donne les variations de D , $\bar{\epsilon}_{L=50 \text{ Å}}^2$, $(\bar{\epsilon}_{L=50 \text{ Å}}^2)^{1/2}$ dans différentes directions cristallographiques pour chacun de ces deux matériaux.

L'influence de l'anisotropie élastique du matériau sur les variations, en fonction de la direction cristallographique, de la taille des domaines et des microdéformations est évidente à partir des résultats consignés Tableau 3.

Dans l'alliage W-Th, très sensiblement isotrope, la taille moyenne des domaines est de 180 Å avec une variation n'excédant pas $\pm 8\%$ quelle que soit la direction envisagée; la valeur moyenne des microdéformations $(\bar{\epsilon}_{L=50 \text{ Å}}^2)^{1/2}$ est $2,8 \times 10^{-3}$ avec une variation maximum de $\pm 12\%$. Des variations de cet ordre de grandeur – à l'intérieur desquelles il faut inclure les erreurs expérimentales – sont caractéristiques de l'isotropie du matériau.

En outre, la comparaison des résultats dans deux directions cristallographiques issus de l'étude de raies d'indices multiples soit $D = 192, 181$ Å dans la direction [110] et $D = 187, 174$ Å pour [100] permet de penser que les déformations sont en grande partie responsables de la non linéarité de la fonction $A_{(n)}$.

Dans l'alliage Cu-1,35 at.% Sn par contre, étant donné la forte anisotropie du matériau, D et $(\bar{\epsilon}_{L=50 \text{ Å}}^2)^{1/2}$ varient dans des proportions de l'ordre de 50%. Certains auteurs ont remarqué qu'il existait un lien entre la valeur des microdéformations $(\bar{\epsilon}_{L}^2)^{1/2}$ et celle de l'inverse du module d'Young dans la direction considérée. Ne disposant, par utilisation de la méthode de

Tableau 3. Valeurs de D , $\bar{\epsilon}_L^2$ et $(\bar{\epsilon}_L^2)^{1/2}$ dans différentes directions cristallographiques

Poudre W-0,5 at.% Th direction cristallographique	110	200	211	310	220	321	400
D (Å)	192	187	182	179	181	161	174
$\bar{\epsilon}_{L=50 \text{ Å}}^2 \times 10^6$	8,16	8,22	8,67	7,60	7,92	6,83	7,80
$(\bar{\epsilon}_{L=50 \text{ Å}}^2)^{1/2} \times 10^3$	2,86	2,87	2,94	2,76	2,81	2,61	2,79
Alliage Cu-1,35 at.% Sn direction cristallographique	111	200	311	220	331		
D (Å)	420	254	200	228	292		
$\bar{\epsilon}_{L=50 \text{ Å}}^2 \times 10^6$	1,44	6,4	3,92	2,74	1,86		
$(\bar{\epsilon}_{L=50 \text{ Å}}^2)^{1/2} \times 10^3$	1,20	2,50	1,98	1,66	1,36		

Tableau 4. Resultats sur tungstène, cuivre et des alliages

Direction	$(\bar{\epsilon}_{L=50\text{Å}}^2)^{1/2} \times 10^3$			$\frac{(\bar{\epsilon}_{L=50\text{Å}}^2)^{1/2}_{110}}{(\bar{\epsilon}_{L=50\text{Å}}^2)^{1/2}_{100}}$	$\frac{E_{100}}{E_{110}}$	$\frac{(\bar{\epsilon}_{L=50\text{Å}}^2)^{1/2}_{100}}{(\bar{\epsilon}_{L=50\text{Å}}^2)^{1/2}_{111}}$	$\frac{E_{111}}{E_{100}}$
	100	110	111				
Tungstène	2,2	2,2	/	1,0	1,0	/	/
W-Th	2,87	2,86	/	1,0	1,0	/	/
Cuivre pur	2,9	/	2,0	/	/	1,45	2,86
Cu-2,75 at.% Sn	5,9	/	3,3	/	/	1,79	/
Cu-1,35 at.% Sn	2,5	/	1,2	/	/	2,08	2,8

Warren-Averbach que de deux directions, seuls des rapports entre ces deux quantités pouvaient être établis. Le Tableau 4 résume les résultats de Aqua & Wagner (1964) sur du tungstène et de Wagner & Helion (1965) sur du cuivre pur et un alliage Cu-2,75 at.% Sn. Nos propres résultats concernant les deux alliages étudiés sont également consignés sur ce tableau.

L'obtention des microdéformations à partir de la relation (15) dans d'autres directions cristallographiques que celles consignées Tableau 4 nous permet de mieux mettre en évidence la dépendance des microdéformations avec le module d'Young E du matériau.

La surface représentative des variations de $1/E$ avec la direction étant une sphère pour le tungstène

($C_{11} - C_{12} - \frac{1}{2}C_{44} = 0$), l'intersection de cette sphère avec le plan (111) est donnée Fig. 3. Dans ce plan trois directions sont accessibles à partir des mesures par diffraction X: [211], [321], [110]. Le report des microdéformations montre que pour le tungstène, la surface représentative de $(\bar{\epsilon}_L^2)^{1/2} = f(\text{direction})$ est très proche d'une sphère.

La surface $1/E = f(\text{direction})$ du cuivre pur est donnée Fig. 4. L'intersection de cette surface avec un plan (110) donne la courbe de la Fig. 5. Sur ce plan de figure, cinq directions cristallographiques permettent la mesure des microdéformations: [110], [331], [111], [113], [001]. L'enveloppe des valeurs de $(\bar{\epsilon}_{L=50\text{Å}}^2)^{1/2}$ montre que la surface représentative des microdéformations est de même forme que celle représentant l'inverse du module d'Young.

4. Conclusion

En utilisant une hypothèse gaussienne de la distribution des cordes à l'intérieur des cristallites, une expression des coefficients $A_{(L)}$ du développement en série de Fourier d'une raie de diffraction a pu être établie. Des différentes applications on peut déduire que les coefficients A_L^2 fonctions de la taille des domaines sont

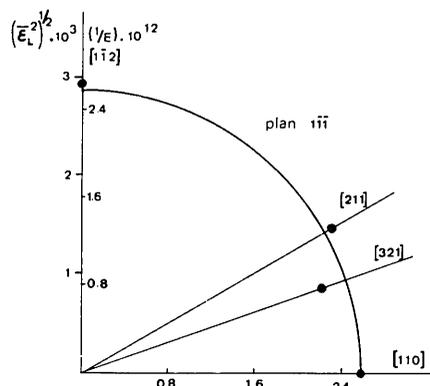


Fig. 3. Microdéformations dans le plan (111) et variation de $1/E$ du tungstène.

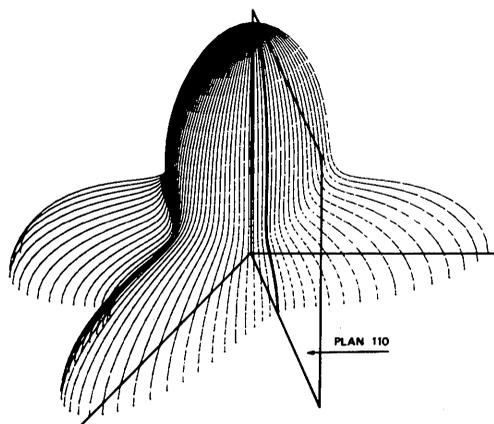


Fig. 4. Surface $1/E$ en fonction de la direction dans le cuivre pur.

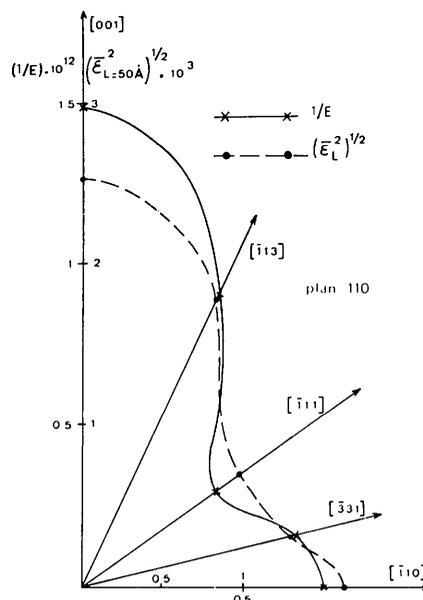


Fig. 5. Microdéformations dans le plan (110) et variations de $1/E$ du cuivre pur.

reliés à L par une expression de la forme $A_L^e \simeq 1 - (L/D) + KL^2$ où K est une fonction de la taille des domaines et de la distribution de cette grandeur. Le coefficient des microdéformations peut se mettre sous la forme

$$A_L^e \simeq \exp(-2\pi^2 L^2 S b^2 \bar{\varepsilon}_L^2 + \frac{2}{3}\pi^4 L^4 S b^2 + \bar{\varepsilon}_L^4),$$

le terme en $\bar{\varepsilon}_L^4$ étant dans le cas du tungstène de l'ordre de 10^{-5} fois celui en $\bar{\varepsilon}_L^2$. L'expression simplifiée $A_{(L)} = 1 - L/D \exp(-2\pi^2 L^2 S b^2 \bar{\varepsilon}_L^2)$ permet de déduire les variations de la taille des domaines et des microdéformations en fonction de la direction cristallographique, en n'utilisant qu'un seul profil de raie. Cette méthode suppose que la non linéarité de la fonction $A_{(n)}$ est due presque exclusivement aux microdéformations. L'analyse des réflexions multiples d'une lamaille de tungstène montre que cette hypothèse est justifiée pour les matériaux fortement déformés. L'utilisation de deux alliages d'anisotropie élastique très différente nous a permis de vérifier la validité de la méthode dans le cas d'un matériau isotrope et de montrer que la surface représentative de l'évolution des microdéformations avec la direction cristallographique avait une forme similaire à celle représentant l'inverse du module d'Young.

APPENDICE 1

Expression de A_n^p dans l'hypothèse d'une fonction de distribution gaussienne

$$\beta = \frac{1}{\langle N \rangle} (K_1 - K_2)$$

avec:

$$K_1 = \int_0^n N p(N) dN = -\frac{A}{2K^2} [\exp(-K^2 n^2) - 1],$$

en développant l'exponentielle en série:

$$K_1 = A \left(\frac{n^2}{2} - \frac{K^2 n^4}{4} + \frac{K^4 n^6}{12} \right)$$

$$K_2 = n \int_0^n p(N) dN = \frac{nA}{K} \int_0^n \exp(-K^2 N^2) K dN = \frac{nA\sqrt{\pi}}{2K} \Theta_{(Kn)}$$

où $\Theta_{(Kn)}$ est la fonction erreur.

En développant la fonction erreur en série:

$$\begin{aligned} \Theta_{(Kn)} &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(Kn - \frac{K^3 n^3}{3 \times 1!} + \frac{K^5 n^5}{5 \times 2!} + \dots \right) \\ K_2 &= A \left(n^2 - \frac{K^2 n^4}{3} + \frac{K^4 n^6}{10} - \dots \right) \\ \beta &= \frac{A}{2\langle N \rangle} \left(-n^2 + \frac{K^2 n^4}{6} - \frac{K^4 n^6}{30} + \dots \right). \end{aligned} \quad (3)$$

Pour une distribution gaussienne:

$$A = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}, \quad K^2 = \frac{1}{2\sigma^2} \quad \text{avec} \quad \sigma^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$$

$$\beta = \frac{1}{2\sigma\sqrt{2\pi}\langle N \rangle} \left(-n^2 + \frac{n^4}{12\sigma^2} - \frac{n^6}{120\sigma^4} + \dots \right) \quad (4)$$

$$A_{n(\text{gauss})}^p = \langle N \rangle \left[1 - \frac{n}{\langle N \rangle} - \frac{1}{2\sigma\sqrt{2\pi}\langle N \rangle} \left(-n^2 + \frac{n^4}{12\sigma^2} - \frac{n^6}{120\sigma^4} + \dots \right) \right]. \quad (5)$$

APPENDICE 2

Développement en cumulant de $A_{(L)}$

$$\varphi_{(L)} = \langle \exp(iLx) \rangle$$

et

$$\psi_{(L)} = \langle \exp[iL(x - \bar{x})] \rangle$$

$$\psi_{(L)} = \langle \exp(iLx) \rangle \exp(-iL\bar{x}) = \exp(-iL\bar{x}) \varphi_{(L)}$$

or

$$\varphi_{(L)} = \langle \exp iLx \rangle = 1 + iL\bar{x} + \frac{(iL)^2}{2!} x^2$$

$$+ \frac{(iL)^3}{3!} x^3 + \dots + \frac{(iL)^n}{n!} x^n$$

$$= 1 + iLm_1 + \frac{(iL)^2}{2!} m_2 + \dots + \frac{(iL)^n}{n!} m_n$$

où m_n est le moment d'ordre n de la variable aléatoire x .

$$\psi_{(L)} = \exp(-iLm_1) \varphi_{(L)}$$

$$\varphi_{(L)} = \exp(+iLm_1) \psi_{(L)}$$

$$\log \varphi_{(L)} = iLm_1 + \log \psi_{(L)}.$$

On cherche à mettre $\log \varphi_{(L)}$ sous la forme:

$$\log \varphi_{(L)} = \frac{iL}{1!} C_1 + \frac{(iL)^2}{2!} C_2 + \dots + \frac{(iL)^n}{n!} C_n \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \psi_{(L)} &= \langle \exp iL(x - \bar{x}) \rangle \simeq 1 + iL\langle x - \bar{x} \rangle \\ &+ \frac{(iL)^2}{2!} \langle (x - \bar{x})^2 \rangle + \dots + \frac{(iL)^n}{n!} \langle (x - \bar{x})^n \rangle \end{aligned}$$

$$\log \psi_{(L)} = \frac{(iL)^2}{2!} \langle (x - \bar{x})^2 \rangle + \frac{(iL)^3}{3!} \langle (x - \bar{x})^3 \rangle$$

$$+ \frac{(iL)^4}{4!} \langle (x - \bar{x})^4 \rangle + \frac{(iL)^4}{(2!)^2} \langle (x - \bar{x})^2 \rangle^2 + \dots$$

$$\log \varphi_{(L)} = iLm_1 + \frac{(iL)^2}{2!} \mu_2(x) + \frac{(iL)^3}{3!} \mu_3(x)$$

$$+ \frac{(iL)^4}{4!} \mu_4(x) + \frac{(iL)^4}{(2!)^2} \mu_2^2(x) + \dots \quad (8)$$

En comparant les relations (7) et (8):

$$C_1 = m_1$$

$$C_2 = \mu_2(x) = m_2 - m_1^2$$

$$C_3 = \mu_3(x) = m_3 - 3m_1m_2 + m_1^3$$

$$C_4 = \mu_4(x) - 3\mu_2^2(x) = m_4 + 12m_2m_1^2 - 6m_1^4 - 4m_1m_3 - 3m_2^2$$

d'où:

$$\varphi_{(L)} = \exp iLC_1 - \frac{L^2}{2} C_2 - \frac{iL^3}{6} C_3 + \frac{L^4}{24} C_4 - \dots$$

et en revenant à la fonction $C_{(L)}^e = \langle \exp -2i\pi L \varepsilon_L S b \rangle$

$$C_{(L)}^e = \exp(-2i\pi L S b \langle \varepsilon_L \rangle - 2\pi^2 L^2 S b^2 \varepsilon_L^2 + 4i\pi^3 L^3 S b^3 \varepsilon_L^3 + \frac{2}{3}\pi^4 L^4 S b^4 \varepsilon_L^4 - \dots).$$

En ne conservant que les premiers termes du développement en cumulant:

$$A_{(L)}^e \simeq \exp(-2\pi^2 L^2 S b^2 \varepsilon_L^2 + \frac{2}{3}\pi^4 L^4 S b^4 \varepsilon_L^4 + \dots).$$

Acta Cryst. (1977). A **33**, 333–338

Calculation of Dynamic Electron Density Distributions from Static Molecular Wave Functions

BY E. D. STEVENS, J. RYS AND P. COPPENS

Chemistry Department, State University of New York, Buffalo, New York 14214, USA

(Received 30 July 1976; accepted 4 October 1976)

A procedure is described for calculating dynamic molecular densities, within the convolution approximation, from rigid-body translational and librational thermal motions and static wave functions calculated with Gaussian basis orbitals. Fourier transformation of the libratorially smeared wave function is shown to be equivalent to convolution of the molecular scattering factor with a distribution of orientations of the scattering vector. The proper thermal parameters to be applied to two-center products are well defined in this procedure. Static and dynamic molecular deformation densities are plotted for an extended-basis-set wave function of the azide ion, N_3^- , with rigid-body thermal parameters as determined in the crystal structures of NaN_3 and KN_3 .

Introduction

Since the electron density distributions determined by X-ray diffraction are time-averages over the thermal motion of a crystal, comparison of experimental results with theoretical densities calculated from static wave functions requires that either the thermal motions be deconvoluted from the experimental densities, or the theoretical densities be thermally smeared.

Experimental densities may be deconvoluted (to some extent) by fitting charge-deformation and thermal-vibration parameters to the experimental measurements (Hirshfeld, 1976). However, in such a deconvolution scheme, the uncertainties in the nature of the

Références

- AQUA, E. N. & WAGNER, C. N. J. (1964). *Phil. Mag.* **9**, 565–589.
 BERTAUT, F. (1949). *C.R. Acad. Sci.* **228**, 187–190.
 MCKEEHAN, M. & WARREN, B. E. (1953). *J. Appl. Phys.* **24**, 52–56.
 MIGNOT, J. & RONDOT, D. (1973). *J. Appl. Cryst.* **6**, 447–456.
 MIGNOT, J. & RONDOT, D. (1975). *Acta Metall.* **23**, 1321–1324.
 MITRA, G. B. & CHAUDHURI, A. K. (1974). *J. Appl. Cryst.* **7**, 350–355.
 WAGNER, C. N. J. (1966). *Local Atomic Arrangements Studied by X-ray Diffraction*, edited by J. B. COHEN & J. E. HILLIARD, pp. 219–268. New York: Gordon and Breach.
 WAGNER, C. N. J. & HELION, J. C. (1965). *J. Appl. Phys.* **36**, 2830–2837.
 WARREN, B. E. (1959). *Progr. Met. Phys.* **8**, 147–202.
 WARREN, B. E. & AVERBACH, B. L. (1952). *J. Appl. Phys.* **23**, 497–498.

charge-density model are introduced into the experimental results. For quantitative comparisons between theory and experiment, thermal smearing of the theoretical density appears more desirable and is considered here.

In the usual X-ray model, the atomic thermal parameters are refined assuming independent thermal motion of the atoms. Within a molecule, however, the motions are highly correlated. In addition, uncertainty arises in the correct thermal smearing to be applied to the two-center products of the molecular wave function.

Since the main part of the thermal motion in a molecular crystal is due to the translational and librational external modes, the proper treatment of