

Raies de Debye-Scherrer et Répartition des Dimensions des Domaines de Bragg dans les Poudres Polycristallines*

PAR E. F. BERTAULT†

Laboratoire d'Électrostatique et de la Physique du Métal,
Institut Fourier, Place du Doyen Gosse, Grenoble, Isère, France

(Reçu le 12 juin 1949)

It is shown that a study of the breadth of Debye-Scherrer diffraction lines leads to a determination not only of the mean dimensions of the crystallites in a given direction but also of the statistical distribution of these dimensions.

Introduction et plan

Pour toute raie Debye-Scherrer l'on peut définir un domaine angulaire moyen de diffusion, soit par la 'largeur moyenne' de la raie—distance angulaire entre les points où l'intensité tombe à la moitié de sa valeur au maximum—soit par la largeur intégrale (1) (Laue, 1926)—quotient de l'intensité intégrée et de l'intensité au maximum.

En se basant sur l'analogie des réseaux optiques, Scherrer (Zsigmondy, 1920, p. 387) a vu, le premier, la possibilité de relier la largeur de raies Debye-Scherrer aux dimensions des cristallites, réseaux à trois dimensions. Par la suite sa célèbre formule (2) n'a guère subi de modification. Souvent elle se trouve affectée d'un coefficient numérique, voisin de l'unité, qui varie avec la définition choisie de la largeur de raie et avec les auteurs.

$$B = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} I(x) dx}{I_{\max.}}, \quad (1) \quad B = \frac{\lambda}{Ld \cos \theta_0}. \quad (2)$$

Notations: $I(x)$, intensité diffractée; x , variable angulaire suivant l'équateur du film; λ , longueur d'onde; θ_0 , angle de Bragg; d , distance réticulaire du plan réflecteur; L , dimension apparente des cristallites, mesurée en unités d .

La tendance des dernières années a été de rattacher la dimension apparente L qui figure dans la formule de Scherrer à une forme privilégiée des cristallites, moyennant l'hypothèse simplificatrice de particules toutes de la même forme et taille (Laue, 1926; Brill, 1930; Warren, 1938; Jones, 1938; Patterson, 1939). Or une forme privilégiée ne peut être décelée que dans les cas (relativement rares en métallurgie des poudres), où l'anisotropie de forme est réellement marquée (aiguilles,

plaquettes). En général, forme et dimension varient d'une particule à l'autre d'une poudre microcristalline.

C'est depuis les travaux de Ewald que l'on attache une importance toujours grandissante à la transformation de Fourier qui permet de suivre commodément les modifications des domaines de réflexion en fonction de certaines grandeurs attachées au cristal telles que l'agitation thermique, la configuration électronique, la forme du cristal, etc., et, c'est encore grâce à la transformation de Fourier, jointe aux propriétés de la 'fonction de forme' de Ewald (1940) qu'il est possible d'énoncer certains résultats généraux sur la répartition des dimensions des cristallites sans avoir à faire intervenir aucune hypothèse sur leur forme. En fait, la dimension apparente L de la formule (2) peut recevoir une interprétation purement statistique, comme nous allons le montrer dans la première partie.

La relation de Scherrer ne fait correspondre qu'une mesure globale, la largeur de raie, à une grandeur globale, la dimension apparente des cristallites. Dans la deuxième partie nous montrons comment on peut passer de la forme de la raie de diffraction Debye-Scherrer à la répartition des dimensions cristallines suivant la direction normale au plan réflecteur (hkl). Les résultats que nous obtenons découlent en dernière analyse d'une proposition établie dans la première partie et qui démontre que dans la méthode Debye-Scherrer un cristal est équivalent à un certain ensemble de réseaux linéaires et indépendants.

Partie I. Intensité de diffraction d'une poudre microcristalline. Interprétation statistique de la formule de Scherrer

L'amplitude de diffraction G (3) est habituellement représentée comme produit d'un facteur de structure F (4) et d'un 'facteur de forme' \sum_m (3). L'intégration

dans F est étendue à l'intérieur du volume v de la maille, à tous les points x_k ($k=1,2,3$) de densité diffractante $f(x_k)$ tandis que la sommation dans le facteur de forme s'étend sur toutes les mailles du cristal, repérées par les coordonnées entières m_j ($j=1,2,3$)

* Extrait des chapitres I et II de la thèse de doctorat d'État, présentée à la Faculté des Sciences de Grenoble le 12 février 1949, sur le sujet 'Étude aux rayons X des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines; application à l'étude de la structure et texture de poudres de fer pyrophorique et de leurs propriétés magnétiques'.

† Attaché de Recherches au C.N.R.S.

de leurs centres. Nous exprimons dorénavant le vecteur de diffusion \mathbf{h} (5) où \mathbf{s} et \mathbf{s}_0 sont les vecteurs unité suivant les ondes incidentes et diffractées au moyen des vecteurs \mathbf{b}_j , réciproques des vecteurs de translation \mathbf{a}_j .

$$G = F \sum_m \exp [2\pi i (\sum_j m_j \mathbf{a}_j) \cdot \mathbf{h}], \quad (3)$$

$$F = \int_v f(x_k) \exp [2\pi i (\sum_k x_k \mathbf{a}_k) \cdot \mathbf{h}] dx_1 dx_2 dx_3, \quad (4)$$

$$\mathbf{h} = (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) / \lambda = \sum_j y_j \cdot \mathbf{b}_j. \quad (5)$$

Remplaçons la sommation dans (3) par une intégration en changeant m en ξ^* et introduisons la fonction de forme $s(\xi_k)$ (shape function de Ewald), égale à l'unité à l'intérieur du cristal et nulle partout ailleurs. L'on écrira

$$G(y_1 y_2 y_3) = \int_{-\infty}^{+\infty} s(\xi_1 \xi_2 \xi_3) \exp [2\pi i (\xi_1 y_1 + \xi_2 y_2 + \xi_3 y_3)] \times d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3 \times \int_v f(x_1 x_2 x_3) \exp [2\pi i (x_1 y_1 + x_2 y_2 + x_3 y_3)] dx_1 dx_2 dx_3. \quad (6)$$

Dès lors on peut envisager l'amplitude $G(y_k)$ soit comme la transformée de Fourier de la densité électronique $f(x_k)$, modulée par le facteur de forme, soit comme la transformée de Fourier du facteur de forme, modulée par le facteur de structure. C'est cette dernière manière de voir que nous adoptons ici.

Pour évaluer l'intensité produite en un point par un cristal 'orienté au hasard', il revient au même de donner toutes les orientations possibles au cristal par rapport au vecteur de diffusion, maintenu fixe en grandeur et direction, ou de maintenir fixe la position du cristal et la valeur absolue du vecteur de diffusion en faisant varier la position de celui-ci. La moyenne probable de l'intensité est donc donnée par l'intégrale (7), étendue sur toute la sphère S de rayon $|\mathbf{h}|$.

$$I = |\overline{G}|^2 = \frac{1}{4\pi |\mathbf{h}|^2} \int_S |G|^2 d\sigma. \quad (7)$$

Envisageons alors le voisinage du nœud (001) et remplaçons l'intégration sur la sphère par celle sur le plan tangent d'élément d'aire $d\sigma'$, où

$$d\sigma' = |\mathbf{b}_1 \wedge \mathbf{b}_2| dy_1 dy_2 = \frac{d}{v} dy_1 dy_2. \quad (8)$$

Au facteur de structure F et à $|\mathbf{h}|^2$ dans le dénominateur, fonctions lentement variables, nous substituons leurs valeurs au centre du nœud (001), soient F_0 et $|\mathbf{h}|_0^2$. Il vient alors

$$I = \frac{|F|_0^2}{4\pi |\mathbf{h}|_0^2} \frac{d}{v} \int s(\xi_k) s(\xi'_k) \exp [2\pi i \sum_k y_k (\xi - \xi')_k] \times d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3 d\xi'_1 d\xi'_2 d\xi'_3 dy_1 dy_2. \quad (9)$$

* Cela revient à négliger la variation d'un facteur

$$\frac{\pi(y_1 - h_1) \pi(y_2 - h_2) \pi(y_3 - h_3)}{\sin \pi(y_1 - h_1) \sin \pi(y_2 - h_2) \sin \pi(y_3 - h_3)},$$

fonction lentement variable (voir von Laue (1936, pp. 57, 58)) à laquelle nous substituons donc l'unité, c'est-à-dire sa valeur au centre du nœud (h_j) ($y_j - h_j \rightarrow 0$). (Voir aussi plus loin.)

Après intégration sur ξ'_1, ξ'_2 et y_1, y_2^* les fonctions de forme $s(\xi_k)$ qui figurent dans (9') ne diffèrent que par l'indice de la troisième coordonnée ξ_3 et ξ'_3 ; ce sont les fonctions de forme des rangées cristallines, passant par le point $(\xi_1 \xi_2)$ et perpendiculaires au plan réflecteur.

$$I = \frac{|F|_0^2}{4\pi |\mathbf{h}|_0^2} \frac{d}{v} \int s(\xi_1 \xi_2 \xi_3) s(\xi_1 \xi_2 \xi'_3) \exp [2\pi i (\xi_3 - \xi'_3) y_3] \times d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3 d\xi'_3. \quad (9')$$

En tenant compte des relations et abréviations suivantes

$$y_3 = 2 \sin \theta d / \lambda = 2 \sin \theta_0 d / \lambda + 2(\theta - \theta_0) \cos \theta_0 d / \lambda, \\ |\mathbf{h}|_0^2 = 4 \sin^2 \theta_0 / \lambda^2, \quad x = 2(\theta - \theta_0),$$

où x est la variable angulaire qui repère la raie par rapport à son maximum, l'intensité probable aura pour expression, après une dernière intégration,

$$I = \frac{\lambda^2 |F|_0^2}{16\pi \sin^2 \theta_0} \frac{d}{v} \int \frac{\sin^2(\pi M x d \cos \theta_0 / \lambda)}{(\pi x d \cos \theta_0 / \lambda)^2} d\xi_1 d\xi_2. \quad (10)$$

Ici M est le diamètre du cristal mesuré suivant la direction normale à l'élément d'aire $d\xi_1 d\xi_2$ du plan réflecteur.

Ce qui est remarquable dans la formule (10) c'est l'apparition sous le signe \int de la fonction d'intensité,

bien connue en optique, des réseaux linéaires. *Un cristal, dans la méthode Debye-Scherrer est donc équivalent à une répartition de réseaux linéaires, diffractant d'une manière incohérente; la probabilité géométrique de leur répartition est l'élément d'aire $d\xi_1 d\xi_2$ du plan réflecteur.* Cette proposition reste à fortiori vraie pour l'ensemble des cristallites de la masse diffractante. L'intégration dans (10) est alors relative à tout le volume diffractant.

L'on peut d'autre part définir d'une manière purement géométrique les dimensions moyennes simples et quadratiques des diamètres cristallins suivant la normale au plan réflecteur (hkl) par

$$\overline{M} = \frac{\int M d\xi_1 d\xi_2}{\int d\xi_1 d\xi_2}, \quad (11) \quad \overline{M^2} = \frac{\int M^2 d\xi_1 d\xi_2}{\int d\xi_1 d\xi_2}. \quad (12)$$

En calculant alors d'après (1) la largeur intégrale de la raie l'on vérifie aisément, grâce à (2), (10) à (12), que la dimension cristalline apparente de la formule de Scherrer a pour expression (13). En notant par ϵ^2 la fluctuation quadratique autour du diamètre moyen, la dimension apparente L diffère donc de la dimension moyenne vraie \overline{M} par $\epsilon^2 / \overline{M}$:

$$L = \int M^2 d\xi_1 d\xi_2 / \int M d\xi_1 d\xi_2 = \overline{M^2} / \overline{M}, \quad (13)$$

$$L = \overline{M} + \epsilon^2 / \overline{M}. \quad (14)$$

* On applique deux fois à la fonction $s(\xi'_1 \xi'_2 \xi'_3)$ la formule classique de l'intégrale de Fourier

$$f(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(+2\pi i \xi y) dy \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi') \exp(-2\pi i \xi' y) d\xi'.$$

En résumé, la dimension apparente qui figure dans la formule de Scherrer est égale au rapport des moyennes quadratiques et simples des diamètres cristallins mesurés suivant la normale au plan réflecteur. Elle ne saurait donc en aucun cas être inférieure à la dimension moyenne vraie.

Partie II. La repartition des dimensions cristallines

Posons dans (9')

$$\xi_1 = m_1, \quad \xi_2 = m_2, \quad \xi_3 - \xi'_3 = m_3, \quad \xi_3 = m'_3,$$

et remplaçons x , paramètre angulaire, utile en photo-métrie par la variable X de l'espace réciproque:

$$X = xd \cos \theta_0 / \lambda.$$

L'intégrale (9') peut alors s'écrire sous la forme

$$I = \text{Constante} \times \int h(m_3) \exp(2\pi i m_3 X) dm_3; \quad (15)$$

c'est-à-dire: l'intensité de diffraction est la transformée de Fourier de la fonction $h(m)$ suivante, qui est douée de certaines propriétés remarquables.

$$\begin{aligned} h(m) &= \int [s(m_1, m_2, m'_3 - m) s(m_1, m_2, m'_3) dm'_3] dm_1 dm_2 \\ &= \int_{M \geq |m|} (M - |m|) dm_1 dm_2. \end{aligned} \quad (16)^*$$

L'on a $h(0) = \int M dm_1 dm_2$,

c'est le volume diffractant, et

$$\int_{-\infty}^{+\infty} h(m) dm = \int M^2 dm_1 dm_2,$$

d'où la relation importante

$$\frac{h(0)}{\int h(m) dm} = \frac{\int I(X) dX}{I(0)} = \frac{1}{L}. \quad (17)$$

La signification géométrique de $h(m)$ est évidente: c'est le volume formé par l'ensemble des prismes de base $dm_1 dm_2$ et de hauteur égale à $M - |m| > 0$.† La Fig. 1 illustre cette remarque.

La dérivée première de $h(m)$ est au signe près égale à l'aire de la projection du volume, défini par $h(m)$, sur le plan réflecteur. Cette aire est, en se rappelant la signification de $h(m)$, proportionnelle au nombre de diamètres, supérieures à $|m|$:

$$\frac{\partial h}{\partial m} = - \int_{M \geq |m|} dm_1 dm_2. \quad (18)$$

* L'on peut aussi retrouver ce résultat d'une manière très simple en se basant uniquement sur la propriété d'équivalence énoncée plus haut (voir Bertaut (1949a, b)). La notation $\int_{M \geq |m|}$ signifie que l'intégrale est nulle pour $m > M$, c'est-à-dire pour tout point en dehors du diamètre M considéré. L'on omet par la suite l'indice 3, désormais inutile.

† Les prismes pour lesquels $M - |m| < 0$ ne font pas partie du volume $h(m)$.

En introduisant alors la fonction de répartition des diamètres $g(M)$, nous écrirons à la place de (16)

$$h(m) = K \int_{M \geq |m|} (M - |m|) g(M) dM, \quad \int_0^{\infty} g(M) dM = 1. \quad (16')$$

Ici K est une constante de proportionnalité qui représente l'aire de la projection du volume diffractant total sur le plan réflecteur

$$\left(\frac{\partial h}{\partial m} \right)_{m=0} = -K.$$

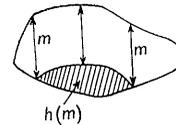


Fig. 1. Signification géométrique de la fonction $h(m)$, transformée de Fourier de l'intensité de diffraction. $h(m)$ est la partie hachurée du volume diffractant.

Propriétés intégrales

Notons $t(m)$, la fonction réduite suivante, qui peut être construite expérimentalement:

$$t(m) = h(m) / \left(- \frac{\partial h}{\partial m} \right)_{m=0}. \quad (19)$$

L'on vérifie aisément l'ensemble des relations:

$$\left. \begin{aligned} t(0) &= \overline{M}, \\ \int_{-\infty}^{+\infty} t(m) dm &= \overline{M^2}, \\ \int_{-\infty}^{+\infty} |m^n| t(m) dm &= \frac{2}{(n+1)(n+2)} \overline{M^n}. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Propriétés différentielles

Au signe près, la dérivée de $t(m)$ est égale à la proportion des diamètres M supérieurs à $|m|$. La différence des pentes en deux points m et m' est égale à la proportion de diamètres cristallins compris entre m et m' :

$$- \frac{\partial t}{\partial m} = \int_m^{\infty} g(M) dM. \quad (21)$$

La dérivée seconde de $t(m)$ est égale à la fonction de répartition des diamètres cristallins:

$$\frac{\partial^2 t}{\partial m^2} = g(M). \quad (22)$$

La transformée de Fourier de l'intensité de diffraction permet donc, théoriquement du moins, de déterminer la fonction de répartition des diamètres des cristallites suivant la direction perpendiculaire au plan réflecteur.

Remarque

L'on peut se demander s'il n'est pas possible de remplacer une double dérivation, toujours incertaine, dans l'espace des m par une opération plus simple, effectuée dans l'espace des X sur l'intensité $I(X)$ avant sa transformation. Effectivement la théorie des inté-

grales de Fourier permet d'établir les correspondances suivantes:

$$\left. \begin{aligned} I(X) &\supset h(m) \text{ ou } t(m), \\ 2\pi i X I(X) &\supset \frac{\partial t}{\partial m}, \\ -4\pi^2 X^2 I(X) &\supset \frac{\partial^2 t}{\partial m^2}. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

La transformée de $X^2 I(X)$ fournirait donc directement la fonction de répartition des diamètres. Cette équivalence jette une lumière nouvelle sur la difficulté du problème expérimental à résoudre. Le comportement à l'infini de l'intensité a en effet une importance primordiale: même si pour X grand, $I(X)$ prend de faibles valeurs, son produit par X^2 peut fournir une contribution non négligeable. L'on remplace donc une difficulté par une autre. Une remarque analogue s'applique à la dérivée première de $t(m)$ où la difficulté est cependant moindre.

Toutefois, certaines propriétés de la répartition peuvent être lues directement sur la transformée directe de $I(X)$.

Forme et propriétés de $t(m)$ ou $h(m)$

Les fonctions $t(m)$ et $h(m)$ ne dépendant que de $|m|$, leurs courbes représentatives se composent de deux branches symétriques. Nous ne considérerons que la branche où m est positif. (Dans les intégrations il faut alors doubler les résultats.)

La fonction de répartition $g(M)$ étant définie positive, il en est de même de $t(m)$ et $\partial^2 t / \partial m^2$, tandis que $\partial t / \partial m$ est toujours négatif. $t(m)$ est donc une fonction monotone, décroissant toujours de \bar{M} à zéro. La première dérivée, toujours négative, ne peut que croître ou rester constante. Il s'ensuit qu'il n'y a pas de point d'inflexion et que $t(m)$ est toujours situé du même côté de la droite $d(m)$, tangente en $m=0$

$$d(m) = \bar{M} - m \quad (24)$$

$d(m)$ coupe l'axe des m en $m = \bar{M}$.

Notons $p(m)$ la différence $t(m) - d(m)$; l'on montre facilement que

$$\frac{\partial^2 p}{\partial m^2} = g(m), \quad (25a)$$

$$p(m) = \int_0^m (m - M) g(M) dM \quad \text{pour } m \leq \bar{M}, \quad (25b)$$

$$\frac{\partial p}{\partial m} = \int_0^m g(M) dM \quad \text{pour } m \leq \bar{M}, \quad (25c)$$

$$p(m) = t(m) \quad \text{pour } m \geq \bar{M}. \quad (25d)$$

En particulier de (25b) et (25d) l'on déduit l'égalité suivante:

$$p(\bar{M}) = t(\bar{M}),$$

$$\int_0^{\bar{M}} (\bar{M} - M) g(M) dM = \int_{\bar{M}}^{\infty} (M - \bar{M}) g(M) dM. \quad (26)$$

Le premier membre est l'écart moyen ϵ_- de la valeur moyenne \bar{M} des diamètres M , inférieures à \bar{M} . Le second membre est l'écart ϵ_+ correspondant aux

diamètres supérieurs à \bar{M} . L'égalité (26) exprime en somme la définition de \bar{M} . Mais le point intéressant à retenir est que la simple inspection de la courbe $t(m)$ fournit l'écart moyen en valeur absolue $|\epsilon|$ par la mesure de l'ordonnée $t(\bar{M})$.

Le double de l'aire comprise entre les abscisses 0 et \bar{M} de la courbe $p(m)$ est égal à l'écart quadratique moyen des diamètres inférieurs à \bar{M} , 'écart quadratique par défaut' ϵ_-^2 . En effet

$$\epsilon_-^2 = 2 \int_0^{\bar{M}} p(m) dm = \int_0^{\bar{M}} (\bar{M} - M)^2 g(M) dM. \quad (27)$$

De même, l'écart quadratique moyen des diamètres, M supérieures à \bar{M} , 'écart quadratique par excès' ϵ_+^2 , est donnée par le double de l'aire de $t(m)$ à droite de $m = \bar{M}$:

$$\epsilon_+^2 = 2 \int_{\bar{M}}^{\infty} t(m) dm = \int_{\bar{M}}^{\infty} (M - \bar{M})^2 g(M) dM. \quad (28)$$

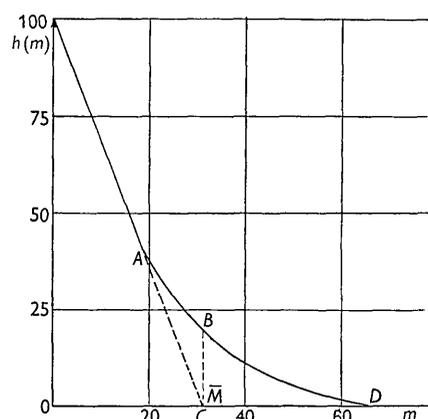


Fig. 2. Transformée de Fourier d'une raie Debye-Scherrer. Tangente en $m=0$ - - - - -.

Lorsque la répartition $g(M)$ est symétrique, les aires d'intégration, marquées ABC et BCD sur la Fig. 2, sont égales.

En résumé, la connaissance de la transformée de Fourier d'une raie fournit des renseignements extrêmement intéressants. Mais ce qu'assurément elle ne peut donner c'est la forme des particules, car l'on peut imaginer une infinité de formes qui, considérées dans leur ensemble, réalisent la même répartition des diamètres. Nous renvoyons aux mémoires de Brill (1930) et Jones (1938) pour la détermination d'une forme privilégiée des cristallites, éventuellement existante, étude qui évidemment exige la comparaison de plusieurs raies. Une autre difficulté sur laquelle nous n'insistons pas particulièrement, provient de ce que nous avons considéré le cas parfait où un seul nœud de l'espace réciproque se trouve au voisinage de la sphère de réflexion. En réalité toute la multiplicité des plans (hkl) , associée à la symétrie de la classe cristalline participe au phénomène de diffraction. Ce que l'on observe dans ce cas est une répartition suivant plusieurs directions.

Pour établir les formules du texte nous n'avons pas quitté le cadre de la théorie interférentielle cinématique; les résultats ne sont donc valables que si les effets d'extinction primaire et secondaire restent négligeables. Cette condition est en général remplie dans l'étude de poudres microcristallines aussi longtemps que celles-ci, immobiles, donnent lieu à des raies Debye-Scherrer non ponctuées et susceptibles d'être photométrées.

Enfin il faut tenir compte de la difficulté, purement expérimentale, d'isoler de la raie Debye-Scherrer, réellement observée, la part qui revient à la dimension finie des particules. La transformée de Fourier de la raie Debye-Scherrer réellement observée n'est pour l'instant directement utilisable que dans le cas de très petites particules où les élargissements parasites de raie, conditionnés par l'appareillage et des facteurs spectraux, sont faibles ou négligeables devant la part de largeur de raie, due à la dimension des particules.

C'est dans une prochaine note que nous traiterons le problème théorique et pratique de la correction de la largeur et forme de la raie Debye-Scherrer et de sa transformée de Fourier.

Exemple d'application

À titre d'application nous reproduisons ici la transformée de Fourier, soit $h(m)$, relative à la courbe de noircissement de la raie (110) ($d_{110}=2,02$ A.) d'une poudre de fer, préparée par décomposition du fer carbonyle (fer E). (L'enregistrement a été fait au photomètre Zeiss à lecture directe (galvanomètre à échelle logarithmique). La courbe de noircissement comporte 220 lectures, espacées de 0,05 mm. Chambre de circonférence 360 mm. Radiation $K\alpha$ du cobalt. Méthode de focalisation de Brentano sur un échantillon plan.)

Nous avons choisi une représentation un peu différente de celle du texte, en posant arbitrairement $h(0)=100$. La transformée de Fourier de la raie a réellement la forme, prévue théoriquement (p. 17); voir Fig. 2.

La tangente à l'origine coupe l'axe des m en $m = \bar{M} = 31(C)$ ce qui correspond à un diamètre moyen de 63 A.

L'ordonnée du point $m = \bar{M}$ fournit immédiatement l'écart moyen en valeur absolue, exprimé en pour-cent de la dimension moyenne $|\epsilon| = 20\%$.

L'aire curviligne ABC étant nettement inférieure à l'aire BCD la répartition des diamètres est asymétrique.* La mesure des aires fournit

$$\epsilon_-^2/(\bar{M})^2 = 0,07, \quad \epsilon_+^2/(\bar{M})^2 = 0,185.$$

Cela correspond à une fluctuation quadratique totale de 25,5%. L'on a

$$\overline{M^2 d^2} = (71 \text{ A.})^2.$$

* Elle n'est donc pas gaussienne, par exemple.

La dimension apparente peut être déduite soit directement de la courbe de noircissement, soit de $h(m)$ grâce à la relation (17). Nous avons utilisé cette correspondance pour contrôler l'exactitude de nos calculs numériques. La dimension apparente, L , de 80 A. dépasse la dimension moyenne vraie de 27%. Les corrections, d'ailleurs faibles, à apporter à ces résultats, corrections dues aux élargissements parasites, seront également traitées dans une prochaine note.

Résumé et conclusions

Le paramètre de la 'dimension apparente', soit L , que la célèbre formule de Scherrer relie à la largeur d'une raie (hkl) peut recevoir l'interprétation statistique suivante, sans aucune hypothèse supplémentaire sur la forme des cristallites:

$$L = \overline{M^2} / \bar{M}.$$

Ici $\overline{M^2}$ et \bar{M} sont les moyennes simples et quadratiques des diamètres des cristaux, mesurés suivant la normale au plan réflecteur (hkl), pour l'ensemble de la masse diffractante.

La transformée de Fourier, soit $h(m)$ de la courbe de noircissement $I(x)$, permet de mesurer les grandeurs \bar{M} , $\overline{M^2}$ et $\overline{M^n}$, les fluctuations moyennes simples (en valeur absolue) et quadratiques autour de la dimension moyenne \bar{M} et de juger de la symétrie ou asymétrie de la répartition des diamètres.

Sa dérivée première (ou la transformée de Fourier de $XI(X)$) fournit en tout point m la proportion de diamètres, supérieurs à $|m|$.

La dérivée seconde de la transformée de Fourier d'une raie Debye-Scherrer (ou la transformée de Fourier de $X^2I(X)$) fournirait directement la fonction de répartition des diamètres si le tracé expérimental pouvait se faire avec précision.

Je tiens à remercier tout particulièrement MM. les professeurs Ch. Mauguin de la Sorbonne et A. Guinier du Conservatoire National des Arts et Métiers pour leurs critiques de fond et de forme et M. J. Méring du Laboratoire des Services Chimiques de l'État pour une discussion du sujet.

Bibliographie

- BERTAUT, E. F. (1949a). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **228**, 187.
 BERTAUT, E. F. (1949b). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **228**, 492.
 BRILL, R. (1930). *Z. Krystallogr.* **75**, 217.
 EWALD, P. P. (1940). *Proc. Phys. Soc. Lond.* **52**, 167.
 JONES, F. W. (1938). *Proc. Roy. Soc. A*, **166**, 16.
 VON LAUE, M. (1926). *Z. Krystallogr.* **64**, 125.
 VON LAUE, M. (1936). *Ann. Phys., Lpz.*, **26**, 55.
 PATTERSON, A. L. (1939). *Phys. Rev.* **56**, 972.
 WARREN, B. E. (1938). *Z. Krystallogr.* **99**, 448.
 ZSIGMONDY, R. (1920). *Kolloidchemie*, 3rd ed. Leipzig: Spamer.