

SÉRIE : B
N° D'ORDRE 406
N° DE SÉRIE 231

THÈSE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le Titre de Docteur en Troisième Cycle

Spécialité : Chimie Minérale

par

Armel LE BAIL

Interprétation du profil des raies de diffraction des rayons X par
des solides divisés.

Étude de la transformation d'un hydroxynitrate de nickel
en hydroxyde.

Soutenue le 16 Septembre 1976 devant la Commission d'Examen

M. J. LUCAS

Président

M^{me} G. WATELLE-MARION

M. M. FAYARD

M. N.B. CHANH

M. D. GRANDJEAN

M. D. LOUËR

Examineurs

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - LES PROFILS DE RAIES DE DIFFRACTION DES RAYONS X . . .	3
1.- Origine des profils de raies	3
1.1.- Conditions géométriques de la diffraction . . .	3
1.2.- Elargissement des raies de diffraction . . .	4
2.- Paramètres définissant les profils de raies de diffraction	5
2.1.- Paramètres de position	5
2.2.- Paramètres de dispersion	5
3.- Interprétation du profil de raie de diffraction des rayons X de l'échantillon	6
3.1.- Analyse de Fourier	7
3.1.1.- Expression du profil de raie "vrai" en série de Fourier	7
3.1.2.- Interprétation des coefficients de Fourier	8
3.2.- Largeur intégrale	10
3.3.- Largeur à mi-hauteur	11
3.4.- Variance	12

4.- Traitement des données et déconvolution	14
4.1.- Correction des profils de raies de diffraction des rayons X	14
4.2.- Correction des aberrations instrumentales	15
4.2.1.- Corrections liées aux largeurs intégrales et à mi-hauteur	15
4.2.2.- Corrections liées à la variance	16
4.3.- Correction par déconvolution	17
4.3.1.- Méthode de Stokes	17
4.3.2.- Méthode LWL	18
4.3.3.- Méthode itérative	19
CHAPITRE II - EVALUATION DIRECTE DES COEFFICIENTS DE FOURIER	21
1.- Introduction	21
2.- Quelques procédés de détermination des coefficients de Fourier du profil de raie "vrai"	23
2.1.- Déconvolution par la méthode de Stokes	23
2.1.1.- Inversion directe de Fourier (Méthode FTA : "Fourier Transform Analysis").	24
2.1.2.- Détermination par moindres carrés (méthode LSA : "Least Squares Analysis")	24
2.2.- Déconvolution par la méthode LWL	25
3.- Evaluation directe des coefficients de Fourier	25
3.1.- Principe de la méthode	25

3.2.- Mise en oeuvre de la méthode	27
4.- Comparaison des méthodes	28
4.1.- Les difficultés liées à la déconvolution	28
4.2.- Applications et discussion	30
4.2.1.- Conditions expérimentales	30
4.2.2.- Premier exemple : $R = 0,25$	31
4.2.3.- Deuxième exemple : $R = 0,38$	33
5.- Conclusion	36

CHAPITRE III - COMPARAISON DES METHODES PERMETTANT LA DETERMINATION

DES DIMENSIONS DES DOMAINES DE BRAGG	39
1.- Introduction	39
2.- Procédure de comparaison	40
2.1.- Choix d'une fonction de répartition $P(M)$	40
2.2.- Synthèse des coefficients de Fourier A_n de la réflexion simulée	41
2.3.- Synthèse du profil de raie "vrai"	42
2.4.- Détermination de la fonction $W = f(\Delta 2\theta)$	42
2.5.- Evaluation des dimensions moyennes	43
3.- Résultats et discussion	44
3.1.- Comparaison de ϵ_β , $\epsilon_{\beta F}$ et \bar{M}_1	44
3.2.- Comparaison de ϵ_k , ϵ_F et \bar{M}	50
3.3.- Les dimensions ϵ_o et ϵ_ω	52
4.- Conclusion	53

CHAPITRE IV - CORRECTION DES PERTURBATIONS AFFECTANT LES FONCTIONS

DE REPARTITION DE TAILLE DES DOMAINES DE BRAGG 55

1.- Introduction 55

2.- Origine des perturbations 56

3.- Méthodes de correction des fonctions de répartition 57

4.- Méthode originale de correction des fonctions de répartition 59

4.1.- Généralités 59

4.2.- Principe de la méthode 60

4.2.1.- Détermination des fonctions de répartition par moindres carrés 60

4.2.2.- Comparaison des répartitions obtenues par moindres carrés et analyse de Fourier 63

4.2.3.- Correction des perturbations 65

5.- La crédibilité des fonctions de répartition 70

5.1.- Caractéristiques des fonctions de répartition d'un échantillon composite 70

5.2.- Etude de deux échantillons composites 71

6.- Conclusion 73

CHAPITRE V - CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MECANISME REACTIONNEL DE LA TRANSFORMATION D'UN HYDROXYNITRATE DE NICKEL EN

HYDROXYDE 79

1.- Introduction 79

2.- Généralités	80
3.- Conditions expérimentales	81
4.- Résultats et interprétation	84
4.1.- Hydrolyse à 50°C dans l'eau distillée	84
4.1.1.- Courbe cinétique de la réaction	84
4.1.2.- Evolution de l'épaisseur moyenne des cristallites	84
4.1.3.- Fonctions de répartition	87
4.1.4.- Interprétation des résultats déduits de l'analyse des profils de raies de diffraction X	91
4.1.5.- Observations au microscope électro- nique	93
4.2.- Essai d'interprétation du mécanisme réactionnel	93
4.2.1.- Rappels bibliographiques	95
4.2.2.- Hypothèses de mécanisme réactionnel	96
4.2.2.1.- Transformation à l'état solide (Topotaxie)	96
4.2.2.2.- Transformation par l'inter- médiaire de la solution	97
4.3.- Hydrolyse en milieu désionisé	98
4.3.1.- Courbe cinétique de la réaction	98
4.3.2.- Dimensions moyennes et fonctions de répartition	99

4.4.- Corrélations entre cinétique et dimensions des cristallites	105
5.- Discussion sur le mécanisme réactionnel	106
6.- Conclusion	108
CONCLUSION GENERALE	109
ANNEXE	111
BIBLIOGRAPHIE	119

INTRODUCTION

L'analyse de la forme et de la position des profils de raies de diffraction des rayons X dans les diagrammes de poudre, constitue une technique d'investigation des structures, textures et propriétés des solides bien cristallisés ou à organisation cristalline imparfaite. Elle permet notamment la détermination de la dimension des domaines homogènes de diffraction cohérente dans les solides divisés.

C'est en 1918 que Scherrer [1] établit la relation existant entre la largeur des raies de diffraction des rayons X et la taille moyenne des cristallites*. Depuis, les méthodes d'interprétation se sont considérablement améliorées, grâce à des auteurs tels que Laue, Wilson, Bertaut, Warren, Tournarie, Langford...

En 1949, un autre résultat important fut démontré par Bertaut [2] : la possibilité de déterminer les fonctions de répartition des diamètres cristallins par analyse des profils de raies de diffraction des rayons X. Cette opération est généralement délicate, en raison de la propagation d'erreurs liées aux conditions expérimentales. Toute-

* Dans ce mémoire, le terme "cristallite" aura la même signification que "domaine de diffraction cohérente".

fois, les progrès dans le domaine des calculateurs électroniques ont permis, depuis cinq années environ, le développement de procédés de correction de ces perturbations.

Pendant longtemps, les méthodes d'analyse furent développées et utilisées par les physiciens ; depuis quelques années, les physico-chimistes manifestent un intérêt croissant pour leurs applications, notamment dans les domaines de la catalyse et de l'étude de mécanismes réactionnels.

Dans le présent travail sont développées deux méthodes contribuant à l'interprétation des profils de raies de diffraction des rayons X : la première réalise une évaluation directe des coefficients de Fourier du profil de raie caractéristique d'un échantillon (chapitre II), la seconde permet la correction des perturbations affectant les fonctions de répartition de taille des domaines de Bragg (chapitre IV). Par ailleurs, nous avons essayé de dégager les performances des différentes techniques dont on dispose actuellement tant pour le calcul des dimensions moyennes dans une poudre microcristalline (chapitre III) que pour la détermination des fonctions de répartition des diamètres cristallins. Ces résultats sont appliqués à des exemples expérimentaux. En particulier, dans le chapitre V, est suivie l'évolution des fonctions de répartition des diamètres cristallins d'un hydroxynitrate de nickel et de l'hydroxyde correspondant, lors de l'hydrolyse de l'hydroxysel. Cette étude n'est pas exhaustive, elle a pour objet de montrer que des informations, intéressant le mécanisme réactionnel d'une transformation chimique, peuvent être obtenues par la technique développée dans ce travail.

CHAPITRE I

LES PROFILS DE RAIES DE DIFFRACTION DES RAYONS X

1. - ORIGINE DES PROFILS DE RAIES

1.1. - Conditions géométriques de la diffraction.

Les conditions géométriques de la diffraction des rayons X sont exprimées par la loi de Bragg [3].

$$2 d \sin \theta = \lambda,$$

où la distance réticulaire d des plans diffractants d'un réseau cristallin est reliée à l'angle 2θ entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi par ces plans, λ étant la longueur d'onde du rayonnement.

Cette formulation implique en fait la réalisation de trois conditions :

(i) Les dimensions du cristal sont considérées infinies par rapport à la distance entre deux centres diffractants en position

adjacente.

(ii) Un ordre tridimensionnel parfait existe dans la structure du cristal.

(iii) La source ponctuelle émet des rayons X monochromatiques de longueur d'onde λ ; l'échantillon a des dimensions négligeables et le détecteur est ponctuel.

Alors l'intensité diffractée est une distribution de Dirac située à un angle 2θ par rapport au faisceau incident.

1.2. - Elargissement des raies de diffraction.

Lorsque au moins l'une des trois conditions énoncées ci-dessus n'est pas satisfaite, les raies s'élargissent.

La condition (i) est en défaut lorsque les cristallites (ou plus précisément les domaines homogènes de diffraction cohérente) présentent des dimensions inférieures à 1μ perpendiculairement aux plans diffractants considérés. La condition (ii) est en défaut lorsque l'ordre tridimensionnel n'est pas respecté dans le cristal ; ce sera le cas des solides à organisation cristalline imparfaite, ou ayant subi une déformation plastique. La condition (iii) n'est jamais vérifiée.

En résumé, les profils de raies observés au moyen d'un diffractomètre à poudre sont la résultante de trois composantes :

- Le profil de raie d'émission de l'anticathode,
- Les aberrations géométriques de l'appareillage,

- Le profil de raie de diffraction X de l'échantillon.

En termes mathématiques, les trois composantes sont convoluées ensemble. Avant toute interprétation physique d'une réflexion, il faut restituer le profil de raie de diffraction de l'échantillon (appelé "profil de raie vrai") à partir de l'enregistrement expérimental ("profil élargi") : c'est l'opération de déconvolution sur laquelle nous reviendrons au paragraphe I.-4.

2. - PARAMETRES DEFINISSANT LES PROFILS DE RAIES DE DIFFRACTION

Une distribution d'intensité $f(2\theta)$ est caractérisée par sa position et son élargissement (ou dispersion).

2.1. - Paramètres de position.

Les deux paramètres de position les plus utilisés sont l'angle $2\theta_m$ pour lequel l'intensité du profil est maximale, et le centre de gravité (ou centroïde) qui a pour expression :

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\int (2\theta) f(2\theta) d(2\theta)}{\int f(2\theta) d(2\theta)} \quad (1.1)$$

2.2. - Paramètres de dispersion.

Pour caractériser l'élargissement, on dispose de plusieurs grandeurs :

- La largeur à mi-hauteur, ω , introduite par Scherrer [1]

et correspondant à l'intervalle angulaire pour lequel l'intensité est supérieure ou égale à la moitié de l'intensité maximale.

- La variance, introduite par Tournarie [4] et Wilson [5] :

$$W_{2\theta} = \frac{\int (\theta - \langle \theta \rangle)^2 f(\theta) d(\theta)}{\int f(\theta) d(\theta)} \quad (1.2)$$

où $\langle \theta \rangle$ est le centroïde. Les paramètres $\langle \theta \rangle$ et $W_{2\theta}$ correspondent aux moments de rang 1 et 2 de la distribution d'intensité $f(\theta)$.

- La largeur intégrale, β , introduite par Laue [6], égale au rapport de l'intensité intégrée de la distribution $f(\theta)$ à la valeur de l'intensité maximale f_m :

$$\beta = \frac{\int f(\theta) d(\theta)}{f_m} \quad (1.3)$$

- D'autre part, la représentation en série de Fourier d'une distribution d'intensité conduit à la définition des coefficients de Fourier qui, bien que n'étant pas à proprement parlé des paramètres de dispersion, sont cependant représentatifs de l'élargissement de la raie.

3. - INTERPRETATION DU PROFIL DE RAIE DE DIFFRACTION DES RAYONS X DE L'ECHANTILLON

Chacun des paramètres caractérisant l'élargissement d'une raie de diffraction des rayons X peut être relié aux dimensions des

domaines homogènes de diffraction cohérente ou aux distorsions affectant la périodicité du réseau ; nous limiterons les développements ci-dessous au premier cas.

3.1. - Analyse de Fourier

3.1.1. - Expression du profil de raie vrai en série de Fourier

Bertaut [7] ainsi que Warren et Averbach [8], représentent le profil de raie de diffraction X de l'échantillon par une série de Fourier :

$$f(h_3) = \sum_{-\infty}^{+\infty} (A_n \cos 2\pi n h_3 + B_n \sin 2\pi n h_3), \quad (1.4)$$

où $h_3 = 2 a_3 \sin \theta / \lambda$, a_3 est la distance interréticulaire des plans diffractants considérés, λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé et θ l'angle de Bragg.

Pratiquement, il est nécessaire de changer h_3 et a_3 en variables fictives h'_3 et a'_3 telles que : $h'_3 = 2 a'_3 \sin \theta / \lambda$; en normalisant l'intervalle de h'_3 incluant toutes les valeurs non nulles de l'intensité du profil de raie de diffraction X de telle sorte que $\Delta h'_3 = 1$, l'équation (1.4) devient :

$$f(s-s_0) = A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} 2 \left[A_n \cos \frac{2\pi n(s-s_0)}{\Delta s} + B_n \sin \frac{2\pi n(s-s_0)}{\Delta s} \right], \quad (1.5)$$

où $s = 2 \sin \theta / \lambda$, $s_0 = 2 \sin \theta_0 / \lambda$ et $\Delta s = 2 \sin \theta_2 / \lambda - 2 \sin \theta_1 / \lambda$;

$[\theta_1, \theta_2]$ est l'intervalle angulaire définissant le profil de raie ; θ_0 peut correspondre à la position angulaire de l'intensité maximale ou du centroïde de la distribution d'intensité et l est le nombre de coefficients de Fourier significatifs.

Au nombre harmonique n est associée une distance M exprimée en Angstroms, normale aux plans diffractants et telle que :

$$M = \frac{a_3}{\Delta s} = n a_3' \text{ (\AA)} . \quad (1.6)$$

3.1.2. - Interprétation des coefficients de Fourier

Dans le cas général, les coefficients A_n et B_n dépendent de la dimension des domaines homogènes de diffraction cohérente et des distorsions du réseau. En présence d'un seul effet de taille, les coefficients B_n sont nuls et les coefficients A_n s'écrivent [8] :

$$A_n = \frac{1}{\langle N \rangle} \sum_{i=|n|}^1 (i - |n|) P(i) , \quad (1.7)$$

où $P(n)$ est une fonction de répartition des diamètres cristallins dans l'échantillon, introduite pour la première fois par Bertaut [2]. Il imagine les domaines homogènes de diffraction cohérente constitués de colonnes de mailles élémentaires juxtaposées perpendiculairement aux plans diffractants ; $P(i)$ représente alors la fraction numérique de colonnes de longueur i mailles, $\langle N \rangle$ étant le nombre moyen de mailles par colonne.

En supposant la variable n continue, Bertaut ainsi que

Warren et Averbach ont montré que la pente à l'origine de la fonction $A_n = f(n)$ est au signe près inversement proportionnelle au nombre moyen de mailles par colonne $\langle N \rangle$. Pratiquement il est plus avantageux de porter A_n en fonction de M (équation 1.6) ; la dimension moyenne apparente déduite de l'analyse de Fourier, ϵ_F , est alors donnée par :

$$-\frac{1}{\epsilon_F} = \left| \frac{dA_n}{dM} \right|_{M \rightarrow 0}$$

Ces auteurs ont également montré que la dérivée seconde de la fonction $A_n = f(n)$ est proportionnelle à $P(n)$:

$$\frac{d^2 A_n}{dn^2} = \frac{P(n)}{\langle N \rangle}$$

En réalité, n est une variable discrète et les deux relations précédentes sont remplacées par [9] [10] :

$$\frac{A_1 - A_0}{M_1 - M_0} = -\frac{1}{\epsilon_F} \quad (1.8)$$

$$P(n) = \frac{A_{n+1} - 2A_n + A_{n-1}}{A_0 - A_1} \quad (1.9)$$

Lorsque $P(n)$ est portée en fonction de la variable M , la moyenne arithmétique pondérée \bar{M} de cette distribution est équivalente à ϵ_F .

La distribution $P(M)$ [ou $P(n)$], représente indifféremment la proportion numérique des colonnes de longueur M (ou n mailles) ou la proportion des éléments de surface portés par les colonnes de longueur M ; dans ce dernier cas, la dimension moyenne \bar{M} peut s'interpréter comme le rapport du volume de l'ensemble des domaines de diffraction cohérente à l'aire de leur projection sur le plan $(hk l)$ considéré.

A partir de $P(M)$, il devient possible de définir une nouvelle distribution, $G(M)$, représentant la proportion de volume des colonnes de longueur M ; $P(M)$ et $G(M)$ sont reliées par l'expression :

$$G(M) = \frac{M P(M)}{\bar{M}},$$

lorsque la relation suivante est vérifiée :

$$\sum P(M) = \sum G(M) = 1.$$

La moyenne de $G(M)$, représentée par \bar{M}_1 , est alors une dimension pondérée en volume et se différencie de \bar{M} qui est pondérée en surface.

3.2. - Largeur intégrale .

La largeur intégrale β (équation 1.3) est reliée à la dimension des domaines homogènes de diffraction cohérente par la relation [6] :

$$\epsilon_{\beta} = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1.10)$$

Il est possible de montrer [7] que ϵ_{β} est identique à la moyenne \bar{M}_1 de la distribution pondérée en volume $G(M)$.

En considérant le cas où les domaines de diffraction cohérente ont des formes homothétiques, on définit parfois une dimension "vraie" qui correspond pour un domaine donné à la racine cubique de son volume. Dans un échantillon polycristallin, la dimension moyenne "vraie" est alors :

$$P = K_{\beta} \epsilon_{\beta} ,$$

où K_{β} est la constante de Scherrer relative à la largeur intégrale; les valeurs de K_{β} ont été tabulées par Stokes et Wilson [11] pour diverses formes de cristallites en fonction des indices de Miller hkl .

On peut remarquer que la largeur intégrale est également obtenue lors de l'analyse de Fourier [12] :

$$\beta_F = \frac{(2\theta_2 - 2\theta_1)}{\sum_{n=-1}^{+1} A_n} . \quad (1.11)$$

La dimension moyenne ϵ_{β_F} obtenue d'après l'équation (1.10) est identique à ϵ_{β} .

3.3. - Largeur à mi-hauteur.

La largeur à mi-hauteur ω d'un profil de raie est reliée à une dimension moyenne "vraie", ϵ_{ω} , des domaines de diffraction

cohérente par l'expression [1] :

$$\omega = \frac{K_{\omega} \lambda}{\epsilon_{\omega} \cos \theta} ,$$

où K_{ω} est la constante de Scherrer relative à la largeur à mi-hauteur ;
Murdock [13] a déterminé cette constante dans quelques cas particuliers.

3.4. - Variance.

Langford et Wilson [14] [15] [16] ont montré qu'à la place de la relation (1.2) il était préférable de retenir la variance "vraie" utilisant l'intensité intégrée en fonction de l'intervalle de troncature $\Delta(2\theta)$ centré sur le centroïde de la raie.

La théorie de la diffraction des rayons X montre que les queues de courbe d'un profil de raie $f(s)$, élargi par un seul effet de taille, varient en première approximation suivant s^{-2} . Dans ce cas, la variance W définie ci-dessus, exprimée en fonction de l'intervalle de troncature $\Delta(2\theta)$ dans la région des queues de courbe est une droite :

$$W = W_0 + k \Delta(2\theta) .$$

La pente k de cette droite conduit à une dimension moyenne apparente suivant l'expression [5] :

$$\epsilon_k = \frac{\lambda}{2\pi^2 k \cos \theta} . \quad (1.12)$$

Cette dimension apparente ϵ_k a la même signification physique que ϵ_F déterminée lors de l'analyse de Fourier. Dans les deux cas, la dimension moyenne "vraie" est le produit de la dimension apparente et de la constante de Scherrer relative à la variance, K_v . Tournarie [17] et Wilson [18] ont tabulé K_v pour différentes formes de cristallites en fonction des indices de Miller hkl .

L'ordonnée à l'origine W_0 de la fonction linéaire $W = f[\Delta(2\theta)]$ est inversement proportionnelle au carré d'une autre dimension apparente des domaines de diffraction cohérente :

$$\epsilon_0 = \frac{\lambda}{2\pi(-W_0)^{1/2} \cos \theta} \quad (1.13)$$

Le rapport de la dimension "vraie" à la dimension apparente ϵ_0 est $L_v^{1/2}$, où L_v est appelé le paramètre d'effilement. Wilson [18] a déterminé la constante L_v pour quelques cas particuliers.

REMARQUE

Il convient de distinguer les résultats qui peuvent s'interpréter de façon générale, de ceux qui font appel à des hypothèses simplificatrices concernant la forme et les dimensions des cristallites.

Nous avons vu que l'analyse des profils de raie de diffraction des rayons X peut conduire à la détermination des fonctions de répartition numériques et pondérales des colonnes de mailles constituant les domaines homogènes de diffraction cohérente (domaines de Bragg) ainsi qu'aux moyennes \bar{M} et \bar{M}_j de ces fonctions. Il s'agit donc de renseignements purement statistiques indépendants d'un quelconque arrangement des colonnes de mailles dans le volume effectivement irradié de l'échan-

tillon divisé. Il est ainsi possible d'imaginer une infinité de formes des domaines de Bragg dans un échantillon, qui, considérées dans leur ensemble, réalisent les mêmes répartitions des colonnes de mailles [7]. Il faut noter, de plus, que toute la multiplicité des plans diffractants (hkl) associée à la symétrie de la classe cristalline participe au phénomène de diffraction ; en conséquence, dans le cas d'une multiplicité supérieure à 1, on observera une répartition suivant, au moins deux directions.

En tenant compte de ces difficultés il est toutefois possible de déterminer, à partir de l'analyse de plusieurs raies, une forme privilégiée des domaines de Bragg. Cependant, pour peu que les fonctions de répartition soient suffisamment dispersées autour de leur valeur moyenne, le fait que l'on ait obtenu des domaines en forme de plaquettes par exemple, n'exclut pas qu'il puisse exister des cubes ou des aiguilles (...) en quantité non négligeable.

Il faut également souligner le fait que les "cristallites" qui peuvent éventuellement être observés au microscope électronique ne sont pas nécessairement identiques aux domaines de Bragg.

Tout ceci montre que les constantes de Scherrer doivent être utilisées avec prudence.

4. - TRAITEMENT DES DONNEES ET DECONVOLUTION

4.1. - Correction des profils de raies de diffraction des rayons X.

Jones [19] a montré que le profil de raie "élargi" $h(x)$ obtenu expérimentalement est le produit de convolution du profil de raie

"vrai" $f(x)$ spécifique de l'échantillon, par un profil de raie "standard" $g(x)$ représentant l'ensemble des aberrations instrumentales :

$$h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y) g(x-y) dy = f * g, \quad (1.14)$$

où les variables x et y définissant la position angulaire de chaque point des profils de raies ont la même dimension que 2θ . Le profil de raie "standard" est obtenu à partir d'un échantillon parfaitement cristallisé, si possible de même composition chimique que le produit à analyser et dont les dimensions des domaines homogènes de diffraction cohérente sont supérieures à 1μ . La recherche du profil de raie "vrai" par déconvolution peut s'effectuer après correction des profils de raies h et g par le facteur de Lorentz-polarisation et après déduction du fond continu. Lorsque l'on utilise un monochromateur, le facteur de Lorentz-polarisation, LP , est donné par :

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\alpha}{\sin^2 \theta \cos^2 \theta}$$

où α est l'angle de réflexion sur le cristal monochromateur.

4.2. - Correction des aberrations instrumentales.

Différents procédés de correction des aberrations instrumentales peuvent être utilisés suivant les paramètres de dispersion des profils de raies choisis et la précision recherchée.

4.2.1. - Corrections liées aux largeurs intégrales et à mi-hauteur.

En l'absence d'une déconvolution des données

expérimentales, des procédés approchés de correction ont été proposés ; ils supposent que les profils de raies soient représentés par des expressions analytiques. Si ω_f , ω_h , et ω_g sont les largeurs à mi-hauteur des fonctions f , h et g , il existe les relations suivantes :

$$\omega_h^2 = \omega_g^2 + \omega_f^2, \quad \text{si les fonctions sont Gaussiennes,}$$

$$\text{et } \omega_h = \omega_g + \omega_f, \quad \text{si elles sont des courbes de Cauchy.}$$

Ces expressions restent utilisables pour les largeurs intégrales β_f , β_g et β_h dans les mêmes conditions.

4.2.2. - Corrections liées à la variance.

L'expression de la région linéaire de la variance, $W = f[\Delta(2\theta)]$, après correction de l'erreur de troncature [20] [21] est donnée par :

$$W = W_0 - 4 k^2 + k[\Delta(2\theta)],$$

où $\Delta(2\theta)$ est l'intervalle de troncature centré sur le centroïde de la raie. Si l'on pose :

$$W'_0 = W_0 - 4 k^2,$$

alors, si k_f , k_h et k_g représentent les pentes des régions linéaires de la variance des fonctions f , h et g , on aura :

$$k_f = k_h - k_g.$$

La relation entre les ordonnées à l'origine est la suivante :

$$W'_{of} = W'_{oh} - W'_{og} - W_{ona}$$

où W_{ona} représente la correction de non-additivité à l'origine [22] :

$$W_{ona} = - 2\pi^2 k_f k_g$$

Il convient de noter l'avantage pratique de la méthode de la variance. L'utilisation d'une méthode directe de déconvolution est évitée ; ce résultat est théoriquement important en raison des difficultés d'inversion de l'opérateur de convolution sur lesquelles nous reviendrons ultérieurement.

4.3. - Correction par déconvolution.

Plusieurs méthodes de déconvolution des profils de raies de diffraction des rayons X ont été proposées ; nous rappellerons brièvement les fondements de trois méthodes. Il faut souligner le fait que l'analyse de Fourier du profil de raie "vrai" (cf. § I.-3.1.) nécessite l'utilisation de tels procédés de déconvolution.

4.3.1. - Méthode de Stokes

Si les fonctions $f(x)$ et $g(x)$ sont définies sur l'intervalle angulaire $(-\frac{a}{2}, +\frac{a}{2})$, l'équation (1.14) devient :

$$h(x) = \int_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} f(y) g(x-y) dy \quad (1.15)$$

Les trois fonctions intervenant dans (1.15) peuvent s'écrire sous la forme de séries de Fourier (cf. équation 1.5). Par inversion de Fourier

il est possible de calculer les coefficients en cosinus A_h et A_g et les coefficients en sinus B_h et B_g des séries correspondant aux deux fonctions connues, $h(x)$ et $g(x)$. Stokes [23] détermine ensuite les coefficients A_f et B_f du profil "vrai" d'après les relations suivantes, dérivant des propriétés du produit de convolution :

$$A_f = \frac{1}{a} \frac{A_h A_g + B_h B_g}{A_g^2 + B_g^2}, \quad (1.16)$$

$$B_f = \frac{1}{a} \frac{B_h A_g - A_h B_g}{A_g^2 + B_g^2}, \quad (1.17)$$

Les coefficients de Fourier ainsi obtenus peuvent alors être interprétés en termes de dimension des domaines homogènes de diffraction cohérente (cf. § I.-3.1.). La synthèse du profil "vrai" $f(x)$ peut éventuellement être réalisée d'après l'équation (1.5).

4.3.2. - Méthode L.W.L.

Louër, Weigel et Louboutin [24] [25], proposent une méthode directe de résolution de l'équation (1.14) en considérant $g(x)$ comme nul en dehors d'un certain intervalle d'intégration :

$$h(x) = \int_{x-\delta}^{x+\delta} f(y) g(x-y) dy. \quad (1.18)$$

Les auteurs soulignent le fait qu'il existe une infinité de solutions au problème de la déconvolution. Leur méthode est fondée sur la stabilisation de l'opérateur de convolution, réalisée à l'aide

du système matriciel suivant :

$${}^t A' A' f^* + \epsilon M f^* = {}^t A' h , \quad (1.19)$$

où A' est la matrice relative à un opérateur linéaire dépendant de $g(x)$ pour une formule de quadrature donnée ; ${}^t A'$ est la matrice transposée de A' ; M est une matrice de stabilisation, et ϵ un paramètre régularisant arbitraire sur lequel il est possible d'intervenir pour obtenir un compromis acceptable entre l'instabilité du système et la précision désirée.

4.3.3. - Méthode itérative.

Burger et Van Cittert [26], puis Ergun [27] ont proposé une méthode fondée sur des convolutions successives. Le produit de convolution s'écrit (cf. équation 1.14) :

$$h = f * g .$$

Ergun définit un incrément u_n tel que :

$$u_n = h - (f_n * g) ,$$

où h est choisi comme valeur initiale de f , et l'itération se termine par :

$$f_{n+1} = f_n + u_n ,$$

après satisfaction d'un critère de convergence.

Seules la méthode de Stokes et la méthode L.W.L. seront exploitées dans le présent travail.

CHAPITRE II

EVALUATION DIRECTE DES COEFFICIENTS

DE FOURIER

1. - INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent ont été décrites les possibilités théoriques importantes de l'analyse de Fourier. Les coefficients de Fourier, représentatifs du profil de raie "vrai", contiennent à eux seuls toutes les informations qu'il est possible de recueillir par les autres méthodes d'analyse des profils de raies de diffraction des rayons X ; de plus, ils permettent la détermination des fonctions de répartition numériques et pondérales des colonnes de mailles constituant les domaines homogènes de diffraction cohérente dans un échantillon divisé.

Nous développerons dans ce chapitre une technique originale conduisant directement à ces coefficients à partir des données expérimentales. Auparavant, nous rappellerons l'aspect pratique des procédés

généralement utilisés et qui ont été appliqués au cours de cette étude.

L'expression d'un profil de raie de diffraction des rayons X s'écrit d'une manière générale (cf. équation 1.5) :

$$f(s-s_0) = A_0 + \sum_{n=1}^1 \left[2 A_n \cos \frac{2\pi n(s-s_0)}{\Delta s} + 2 B_n \sin \frac{2\pi n(s-s_0)}{\Delta s} \right].$$

Pour des raisons de commodité, les coordonnées réciproques peuvent être remplacées par les coordonnées 2θ de l'expérience. Cette approximation est possible si $2\theta_0 < 120^\circ$, et à condition que les réflexions ne s'étendent pas sur un domaine angulaire trop grand. En effet, on montre facilement que pour $2\theta_0 < 120^\circ$, $\cos \theta (\approx \cos \theta_0)$ varie peu sur le domaine d'intégration $[\theta_1, \theta_2]$ et que :

$$\Delta s = \frac{2 \sin \theta_2 - 2 \sin \theta_1}{\lambda} \approx \frac{\cos \theta_0 (2\theta_2 - 2\theta_1)}{\lambda}.$$

Une expression analogue est obtenue pour $(s-s_0)$. Dans ces conditions, la variable réciproque normalisée par Δs peut s'écrire :

$$\frac{s-s_0}{\Delta s} = \frac{\sin \theta - \sin \theta_0}{\sin \theta_2 - \sin \theta_1} \approx \frac{x}{a},$$

où a est le nombre d'intervalles équidistants caractérisant le profil de raie, et x est une variable prenant toutes les valeurs entières de $-\frac{a}{2}$ à $+\frac{a}{2}$. La position ($x = 0$) correspond à la position du centroïde de la raie. L'équation (1.5) devient :

$$f(x) = A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(2 A_n \cos \frac{2\pi n x}{a} + 2 B_n \sin \frac{2\pi n x}{a} \right). \quad (2.1)$$

Rappelons que l'expérience ne conduit pas au profil de raie "vrai" $f(x)$ caractéristique des imperfections cristallines, mais à $h(x)$ correspondant au produit de convolution de $f(x)$ et de la fonction "standard" $g(x)$ représentant les aberrations instrumentales (cf. § I.-4.) :

$$h(x) = \int_{x-\delta}^{x+\delta} f(y) g(x-y) dy = f(x) * g(x). \quad (2.2)$$

Les deux opérations : évaluation des coefficients de Fourier du profil de raie "vrai" et déconvolution des données expérimentales sont donc toujours associées.

2. - QUELQUES PROCÉDES DE DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS DE FOURIER DU PROFIL DE RAIE "VRAI".

2.1. - Déconvolution par la méthode de Stokes.

La méthode de Stokes [23] est la méthode la plus souvent utilisée pour déterminer les coefficients de Fourier A_n et B_n du profil de raie "vrai" $f(x)$.

Connaissant les coefficients de Fourier des fonctions $h(x)$ et $g(x)$, les équations (1.16) et (1.17) conduisent alors aux coefficients caractéristiques de $f(x)$ (cf. § I.-4.3.1.). Cependant, l'évalua-

tion des coefficients de Fourier de $h(x)$ et $g(x)$ peut se faire à l'aide des deux techniques suivantes :

2.1.1. - Inversion directe de Fourier (méthode F.T.A. : "Fourier Transform Analysis").

Les coefficients de Fourier sont obtenus à l'aide des relations classiques d'inversion :

$$A_n = \frac{1}{a} \int_{x=-a/2}^{a/2} I(x) \cos \frac{2\pi nx}{a} dx,$$

$$B_n = \frac{1}{a} \int_{x=-a/2}^{a/2} I(x) \sin \frac{2\pi nx}{a} dx,$$

où $I(x)$ représente $h(x)$ ou $g(x)$ [28].

2.1.2. - Détermination par moindres carrés (méthode L.S.A. : "Least Square Analysis").

Kidron et De Angelis [29] ont montré récemment que les coefficients de Fourier de $I(x)$ peuvent s'obtenir selon un procédé de moindres carrés. La série de Fourier représentative de $I(x)$, analogue à l'équation (2.1) peut être considérée comme un système d'équations linéaires, la fonction discrète $I(x)$ prenant $N = a+1$ valeurs. Les coefficients A_n et B_n (n variant de 0 à 1) constituent les inconnues du système qui peut être résolu à l'aide d'une méthode de moindres carrés si le nombre des données est supérieur ou égal au nombre des inconnues.

Quelques avantages de cette méthode sur le procédé F.T.A. ont été décrits [29] [30] [31] [32] ; nous retiendrons :

- L'utilisation d'un nombre redondant d'équations permet théoriquement de s'affranchir de certaines d'entre elles. Cette propriété peut être intéressante lorsqu'une partie des données est entachée d'erreur, par exemple en cas de chevauchement partiel de deux réflexions.

- Le procédé ne nécessite pas d'avoir une fonction $I(x)$ définie suivant un pas constant, contrairement à la méthode F.T.A. Il est donc particulièrement intéressant lorsque $2\theta > 120^\circ$, car il permet d'éviter les interpolations, toujours délicates, des intensités lors de la transformation des coordonnées 2θ en coordonnées réciproques définies avec un pas constant.

2.2. - Déconvolution par la méthode L.W.L.

L'opération de déconvolution par la méthode L.W.L., conduit directement au profil de raie "vrai" $f(x)$ (cf. § I.-4.3.2.) ; l'inversion de Fourier de $f(x)$ permet alors la détermination de ses coefficients de Fourier.

3. - EVALUATION DIRECTE DES COEFFICIENTS DE FOURIER

3.1. - Principe de la méthode.

La méthode que nous avons mise au point, réalise

simultanément l'opération de déconvolution et l'évaluation des coefficients de Fourier du profil de raie "vrai" $f(x)$. Elle est fondée sur un processus de moindres carrés et peut être considérée comme une extension de la méthode L.S.A..

En combinant les deux équations fondamentales (2.1) et (2.2), il vient :

$$h(x) = A_0 \left[1 * g(x) \right] + \sum_{n=1}^1 2 A_n \left[\cos \frac{2\pi n x}{a} * g(x) \right] + \sum_{n=1}^1 2 B_n \left[\sin \frac{2\pi n x}{a} * g(x) \right]. \quad (2.3)$$

La fonction $h(x)$ est discrète, définie par N points ; l'équation (2.3) constitue donc un système d'équations linéaires dont les inconnues sont les coefficients de Fourier A_n et B_n du profil de raie "vrai". Le système d'équations peut s'écrire sous forme matricielle :

$$[h_i]_{N \times 1} = [C_{i,k}]_{N \times (2l+1)} [X_k]_{(2l+1) \times 1}. \quad (2.4)$$

Le vecteur solution $[X_k]$, de composantes $(A_0, A_1, \dots, A_l, B_1, \dots, B_l)$, peut être obtenu à l'aide d'une méthode de moindres carrés (à condition que $N > 2l+1$) :

$$[X_k]_{(2l+1) \times 1} = [C^t C]_{(2l+1) \times (2l+1)}^{-1} [C^t]_{(2l+1) \times N} [h]_{N \times 1},$$

où C^t représente la matrice transposée de C dont les coefficients $C_{i,k}$ ont pour expression :

$$\text{si } k = 1 \quad : \quad C_{i,k} = \int_{x_i - \delta}^{x_i + \delta} g(x_i - y) dy,$$

$$1 < k \leq 1+l \quad : \quad C_{i,k} = \int_{x_i - \delta}^{x_i + \delta} \cos \frac{2\pi(k-1)y}{a} g(x_i - y) dy,$$

$$1+l < k \leq 2l+1 \quad : \quad C_{i,k} = \int_{x_i - \delta}^{x_i + \delta} \sin \frac{2\pi(k-1-l)y}{a} g(x_i - y) dy.$$

Ces coefficients $C_{i,k}$ sont des produits de convolution que l'on peut calculer sans difficulté, à l'aide d'une formule de quadrature.

Les données expérimentales $h(x_i)$ sont définies sur l'intervalle $[x_1, x_N]$, par contre, on constate d'après l'équation (2.2) que l'intervalle de définition de $f(x)$ est $[x_1 - \delta, x_N + \delta]$. En fait, il a été considéré dans ce qui suit, que la relation (2.1) représentait $f(x)$ dans l'intervalle $[x_1, x_N]$ et qu'à l'extérieur, $f(x)$ s'annulait.

3.2. - Mise en oeuvre de la méthode.

Nous avons programmé cette méthode en langage FORTRAN IV et effectué les calculs sur un ordinateur CII 10070. Les coefficients $C_{i,k}$ ont été calculés à l'aide de la formule de quadrature de Simpson. Le système d'équations linéaires (2.4) a été résolu à l'aide du sous-programme LLSQ extrait de "IBM Scientific Subroutine Package" [33].

Dans le paragraphe suivant, nous donnons deux exemples traités parallèlement par les méthodes F.T.A., L.S.A., L.W.L. et par la méthode directe originale afin d'en comparer les résultats.

4. - COMPARAISON DES METHODES

4.1. - Les difficultés liées à la déconvolution.

Le procédé qui vient d'être décrit conduit directement aux coefficients de Fourier représentatifs du profil de raie "vrai" $f(x)$ à partir des données expérimentales. Cependant, la correction des aberrations physiques et géométriques du diffractomètre est réalisée implicitement ; par conséquent, les difficultés liées aux imprécisions expérimentales et à la multiplicité des solutions lors de l'inversion du produit de convolution doivent subsister dans cette méthode. En effet, en raison de l'instabilité de l'opérateur de convolution, toute solution I de l'équation (2.2) s'écrit de manière unique [25] :

$$I = I_{\perp} + I_N .$$

La composante I_N appartient au noyau de l'opérateur de convolution A , et est solution de l'équation homogène $AI = 0$ associée à (2.2), Il existe une infinité de ces composantes I_N , qui sont toutes de nature oscillante. La composante I_{\perp} , située dans l'orthogonal du noyau de A est unique et possède la norme minimale. La figure (2.1)

schématise dans un espace tridimensionnel la multiplicité des solutions de l'équation de convolution :

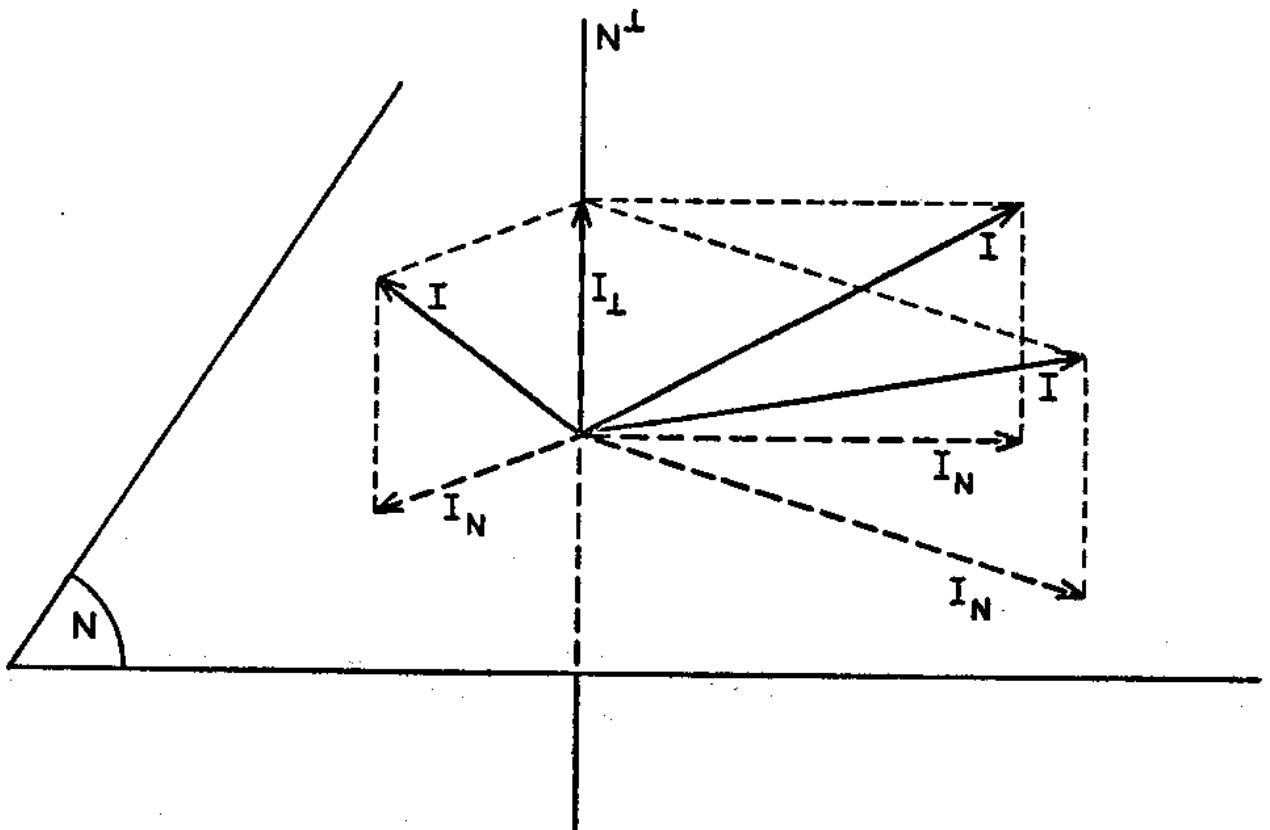


Figure 2.1 : Représentation schématique de la multiplicité des solutions lors de la déconvolution.
 N : Noyau de l'opérateur de convolution A
 N^\perp : Orthogonal du noyau de A .

L'expérience montre que les imprécisions expérimentales et les composantes parasites du noyau de l'opérateur A prennent d'autant plus d'importance que la fonction $h(x)$ est peu large devant $g(x)$ [24] [34] [35]. La stabilisation de A s'avère alors nécessaire. Afin de mettre en évidence ces difficultés, nous donnons dans ce qui

suit, les résultats obtenus lors du traitement de deux raies expérimentales.

4.2. - Applications et discussion.

4.2.1. - Conditions expérimentales.

L'enregistrement des réflexions a été effectué à l'aide d'un diffractomètre à poudre CGR Thêta 60, équipé d'un monochromateur, d'un tube à anticathode de cuivre ($K\alpha_1 = 1,5405 \text{ \AA}$) et d'une discrimination de hauteur d'impulsions. Les intensités discrétisées sont obtenues par l'intermédiaire d'un système pas à pas, avec un pas de $0,01^\circ(\theta)$. Les comptages sont limités à 3000 coups dans les queues de courbes et à 10 000 coups sur le corps de la courbe. La température de la pièce a été maintenue à $21 \pm 1^\circ\text{C}$ pendant la durée des expériences. Les intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation et le fond continu soustrait des données en supposant sa variation linéaire.

Les deux exemples choisis, extraits de l'étude présentée plus loin, correspondent à des rapports R de la largeur à mi-hauteur du profil de raie "standard" $g(x)$ à celle du profil "élargi" $h(x)$ de 0,25 et 0,38. Les résultats obtenus par la méthode directe sont comparés à ceux qui sont donnés par les procédés F.T.A. - STOKES, L.S.A. - STOKES, et par le procédé L.W.L. suivi de l'inversion de Fourier du profil de raie "vrai" $f(x)$. Nous avons retenu, comme principal critère de précision, l'erreur quadratique E_h , définie par la somme des carrés des

écarts entre les valeurs discrètes expérimentales $h(x)$ et calculées $h_c(x)$ en convoluant $g(x)$ et la solution $f(x)$ obtenue :

$$E_h = \sum [h(x) - h_c(x)]^2,$$

avec $\sum h(x) = \sum h_c(x) = 1.$

4.2.2. - Premier exemple : $R = 0,25$.

Les coefficients de Fourier normalisés, décrivant le profil de raie "vrai" $f(x)$, déterminés par les quatre techniques citées précédemment, sont rassemblés dans le tableau (2.1). On constate que les résultats obtenus par la méthode directe sont identiques à ceux qui sont donnés par les méthodes F.T.A.- STOKES et L.S.A. STOKES. La très faible différence observée avec la méthode L.W.L. s'explique par le processus de pondération existant dans cette technique. Les profils de raies $f(x)$ synthétisés à partir des valeurs du tableau (2.1) sont équivalents ; l'erreur quadratique E_h est de $20,4 \cdot 10^{-7}$ lors de l'utilisation des méthodes F.T.A., L.S.A. et de la méthode directe, et de $10,8 \cdot 10^{-7}$ avec la méthode L.W.L.

Ainsi que le font remarquer Kidron et De Angelis [29], l'utilisation d'un nombre surabondant d'équations dans la méthode L.S.A., permet de s'affranchir de certaines d'entre elles ; ceci est également possible avec la méthode directe. Nous avons étudié cette propriété sur l'exemple précédent : des résultats équivalents sont obtenus par les deux procédés. La figure (2.2) représente les coefficients de Fourier en cosinus du profil de raie "vrai" $f(x)$, lorsqu'une partie des données expérimentales n'est pas utilisée. Les zones inutilisées

n	F.T.A. - Stokes		B.S.A. - Stokes		Méthode directe		L.W.L.	
	A_n	B_n	A_n	B_n	A_n	B_n	A_n	B_n
0	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
1	0,8370	0,0097	0,8371	0,0097	0,8371	0,0097	0,8369	0,0097
2	0,6257	0,0360	0,6257	0,0360	0,6257	0,0361	0,6256	0,0361
3	0,4722	0,0558	0,4722	0,0558	0,4723	0,0559	0,4718	0,0558
4	0,3418	0,0659	0,3417	0,0659	0,3418	0,0660	0,3413	0,0659
5	0,2496	0,0706	0,2497	0,0706	0,2498	0,0707	0,2489	0,0704
6	0,1757	0,0684	0,1757	0,0684	0,1758	0,0685	0,1751	0,0682
7	0,1242	0,0638	0,1243	0,0638	0,1244	0,0639	0,1233	0,0633
8	0,0852	0,0546	0,0851	0,0547	0,0852	0,0548	0,0845	0,0542
9	0,0584	0,0459	0,0585	0,0459	0,0586	0,0459	0,0576	0,0452
10	0,0399	0,0408	0,0399	0,0409	0,0399	0,0399	0,0393	0,0401
11	0,0265	0,0361	0,0266	0,0361	0,0267	0,0362	0,0257	0,0351
12	0,0170	0,0286	0,0169	0,0286	0,0170	0,0287	0,0165	0,0277
13	0,0106	0,0232	0,0107	0,0231	0,0108	0,0232	0,0100	0,0240
14	0,0067	0,0208	0,0066	0,0209	0,0066	0,0210	0,0066	0,0196
15	0,0019	0,0181	0,0020	0,0180	0,0020	0,0181	0,0016	0,0166

Tableau 2.1 - Comparaison des coefficients de Fourier A_n et B_n obtenus par plusieurs procédés.

du profil "élargi" $h(x)$, correspondant à chacun des cas de la figure (2.2) sont représentées figure (2.3). Au delà de 5 % environ des points enlevés, les résultats sont très perturbés ; ceci peut paraître surprenant puisque dans ce cas, le système possède 219 équations pour 31 inconnues. En réalité, l'intervalle de définition (a) d'un profil de raie conditionne l'écriture de la série de Fourier (cf. équation 2.1), par conséquent, retirer des équations lors de la résolution du système, revient à résoudre un problème mal posé. On peut toutefois admettre une tolérance de 5 % ; cette faible proportion limite sur le plan pratique l'intérêt de s'affranchir d'une partie des données expérimentales. De plus, l'utilisation de cette propriété rend difficile la détermination du centroïde du profil de raie : l'origine des abscisses doit alors être fixée arbitrairement à la position de la valeur maximale de la distribution d'intensité.

4.2.3. - Deuxième exemple ; $R = 0,38$.

La figure (2.4) représente la variation des coefficients de Fourier A_n en fonction de n , correspondant à cet exemple, et obtenus par la méthode directe (les procédés F.T.A. et L.S.A. conduisent aux mêmes résultats) et la méthode L.W.L. suivie de l'inversion de Fourier de $f(x)$. Dans le cas de la méthode directe, la fonction $A_n = f(n)$ présente des oscillations pour les grandes valeurs du nombre harmonique n . Ce phénomène, déjà décrit [12] [36], se traduit par des perturbations importantes sur le profil de raie "vrai" $f(x)$ correspondant (figure 2.5a). Le processus de stabilisation et de pondération

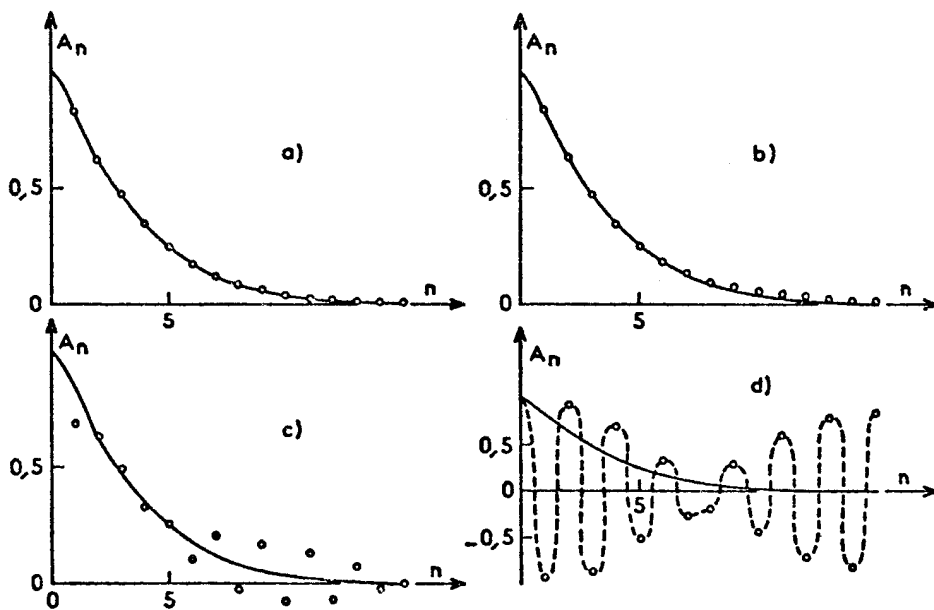


Figure 2.2. - Coefficients de Fourier A_n obtenus lorsqu'une partie des données expérimentales n'est pas utilisée (cf. fig. 2.3. ci-dessous).

	Zones inutilisées	%	E_h
a)	I	5 %	$42,0 \cdot 10^{-7}$
b)	II	5 %	$13,9 \cdot 10^{-6}$
c)	III	10 %	$70,3 \cdot 10^{-5}$
d)	III + IV	20 %	$35,9 \cdot 10^{-3}$

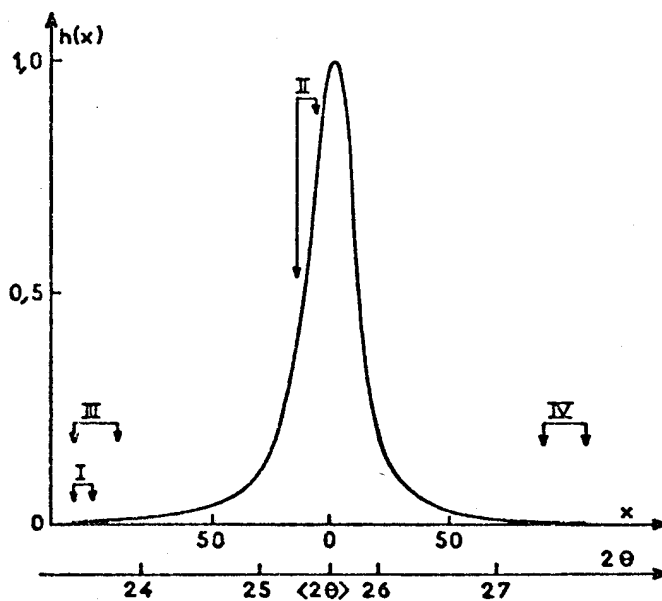


Figure 2.3. - Localisation des zones inutilisées de $h(x)$ relatives aux résultats de la figure (2.2).

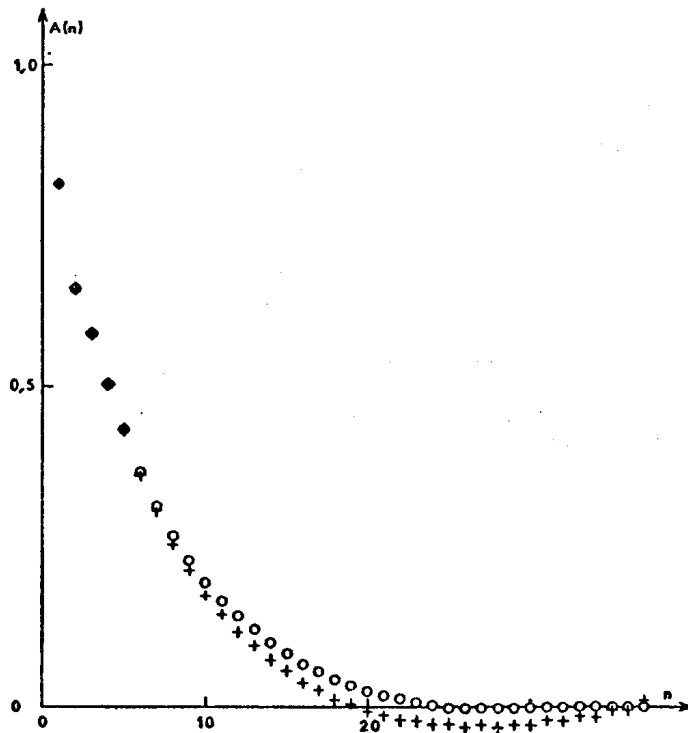


Figure 2.4. - Coefficients de Fourier A_n en fonction du nombre harmonique relatifs au deuxième exemple ($R = 0,38$), calculés par la méthode directe (+) et la méthode LWL (o).

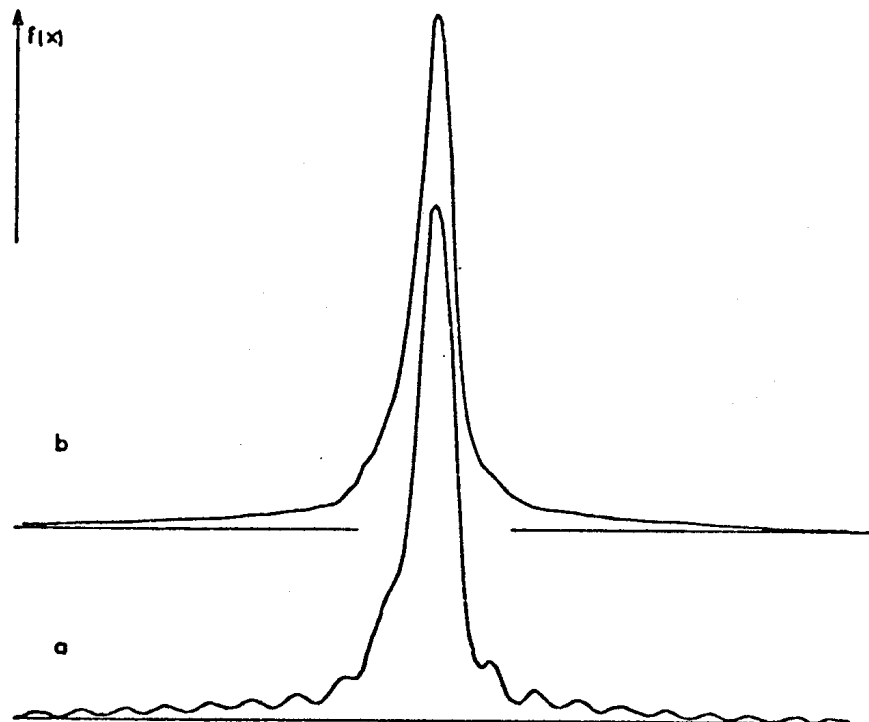


Figure 2.5. - Profil de raies de diffraction des rayons X déconvolués $f(x)$, relatifs au deuxième exemple ($R = 0,38$), suivant la méthode directe (a) et la méthode LWL (b).

utilisé dans la méthode L.W.L. permet d'atténuer ces oscillations parasites (figure 2.5b). Les erreurs quadratiques E_h relatives aux deux solutions de la figure (2.5), sont de $30,4 \cdot 10^{-6}$ pour la méthode directe et de $8,2 \cdot 10^{-6}$ pour la méthode L.W.L.

Le paramètre R, égal au rapport de la largeur à mi-hauteur du profil de raie "standard" $g(x)$ à celle du profil de raie "élargi" $h(x)$, ne peut fournir qu'une indication imprécise des difficultés qui pourraient être rencontrées lors de la déconvolution. La discrétisation des fonctions, l'existence d'erreurs statistiques de comptage, les phénomènes de troncature, contribuent à l'instabilité du système.

5. - CONCLUSION

La méthode d'évaluation directe des coefficients de Fourier du profil de raie "vrai", présentée dans ce chapitre, généralise le procédé L.S.A. proposé par Kidron et De Angelis. Les résultats qu'elle permet d'obtenir sont tout à fait comparables à ceux qui sont donnés par les techniques F.T.A. et L.S.A. associées à la méthode de Stokes. En évitant la détermination des coefficients de Fourier représentatifs des profils de raies expérimentaux $h(x)$ et $g(x)$, elle présente l'avantage pratique de ne pas imposer de relation directe entre les intervalles de définition des supports de ces deux fonctions. Pour les procédés F.T.A. et L.S.A., l'utilisation de la méthode de Stokes implique la connaissance des coefficients de Fourier de $h(x)$ et $g(x)$ pour les

mêmes valeurs du nombre harmonique [28] [37]. Enfin, en l'absence de stabilisation et de pondération des imprécisions expérimentales, l'utilisation des programmes de calcul de la méthode directe et des procédés F.T.A. et L.S.A. doit être limitée à l'étude des solides fortement écrouis et très divisés.

CHAPITRE III

COMPARAISON DES METHODES PERMETTANT LA DETERMINATION

DES DIMENSIONS DES DOMAINES DE BRAGG

I. - INTRODUCTION

Il est fréquent de rencontrer dans la littérature concernant la détermination des dimensions de "cristallites" pour des matériaux divers, des résultats assez différents pour des méthodes qui devraient donner théoriquement les mêmes. Par exemple, on constate que la méthode de la variance conduit souvent à une dimension moyenne, ϵ_k , inférieure à celle que l'on obtient par l'analyse de Fourier, ϵ_F . Il nous a semblé intéressant de tenter de définir les performances et le domaine d'application des méthodes de détermination des dimensions des domaines de Bragg fondées sur la largeur à mi-hauteur, la largeur intégrale, la variance et l'analyse de Fourier d'une réflexion.

2. - PROCEDURE DE COMPARAISON

Pour comparer les diverses méthodes, il est intéressant de se référer à des profils de raies de diffraction des rayons X simulés. Le profil de raie "vrai" répond alors à des caractéristiques connues a priori ; son interprétation par les différentes techniques permet une comparaison des résultats et donc une appréciation des approximations relatives à chacune d'entre elles. Les différentes étapes de cette étude ont été programmées en langage FORTRAN IV, et les calculs réalisés à l'aide d'un ordinateur C I I 10070. La procédure de simulation est la suivante :

2.1. - Choix d'une fonction de répartition P(M).

La fonction discrète P(M) représente les fractions numériques des colonnes de mailles de longueur M constituant les domaines homogènes de diffraction cohérente perpendiculairement à la famille de plans diffractants considérés (cf. § I.-3.1.2). Cette fonction doit satisfaire aux contraintes suivantes :

$$P(0) = 0 ,$$

$$P(M \neq 0) \geq 0 .$$

Parmi les nombreux essais réalisés, nous présentons cinq exemples très différents, mais qui se rapprochent parfois de cas observés expérimentalement.

La fonction de répartition numérique P(M) est caractérisée

par sa valeur moyenne :

$$\bar{M} = \frac{\sum_{M=0}^L M P(M)}{\sum_{M=0}^L P(M)} ,$$

où L est la hauteur maximale possible des colonnes. De plus, on définit d'après P(M) une fonction de répartition pondérale, G(M) (cf. § I.-3.1.2), de valeur moyenne \bar{M}_1 , à l'aide de la relation :

$$G(M) = \frac{M P(M)}{\bar{M}} ,$$

vérifiée lorsque $\sum_M G(M) = \sum_M P(M) = 1$.

En résumé, les valeurs moyennes connues à priori sont donc \bar{M} et \bar{M}_1 ; elles serviront de point de comparaison des diverses méthodes d'interprétation des profils de raies de diffraction des rayons X.

2.2. - Synthèse des coefficients de Fourier A_n de la réflexion simulée.

Les coefficients A_n peuvent se calculer d'après la relation suivante, équivalente à l'équation (1.7) :

$$A_n = \frac{\sum_{i=M}^L (i-M) P(i)}{\sum_{i=0}^L i P(i)} .$$

Rappelons que la variable discrète M représente les dimensions réelles

des colonnes de mailles, exprimées en Angstroms et définies par :

$$M = \frac{n}{\Delta S} = \frac{n \lambda}{2 (\sin \theta_2 - \sin \theta_1)} \approx \frac{n \lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta_0} \quad (\text{\AA}) \quad (3.1)$$

où $\Delta(2\theta)$ est l'intervalle de définition de la réflexion, θ_0 la position angulaire de l'intensité maximale et λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Dans chacun des cas simulés, les paramètres λ , $\Delta(2\theta)$ et ΔS sont choisis de façon arbitraire et conduisent ainsi à la détermination de θ_0 .

2.3. - Synthèse du profil de raie "vrai".

Le profil de raie "vrai", $f(x)$, est synthétisé à partir de la relation :

$$f(x) = A_0 + 2 \sum_{n=1}^1 A_n \cos \frac{2\pi n x}{a} .$$

La valeur limite 1 est évidemment conditionnée par la hauteur maximale possible, L , des colonnes de mailles.

Rappelons que x prend toutes les valeurs entières de $-\frac{a}{2}$ à $+\frac{a}{2}$; il convient donc de choisir un pas de discrétisation du profil de raie $f(x)$ suffisamment étroit par rapport à l'intervalle de définition $\Delta(2\theta)$ afin de limiter les pertes d'information.

2.4. - Détermination de la fonction $W = f(\Delta 2\theta)$.

A partir de $f(x)$, on détermine la variance de la raie,

W, en fonction de l'intervalle de troncature centré sur θ_0 :

$$W = \frac{\sum_{-\sigma}^{+\sigma} x^2 f(x)}{\sum_{-\sigma}^{+\sigma} f(x)}.$$

En pratique W est donné en fonction de $\Delta(2\theta)$ et s'exprime en $[\Delta(2\theta)]^2$

2.5. - Evaluation des dimensions moyennes.

L'interprétation des profils de raies simulés permet de déterminer les grandeurs suivantes, à partir des méthodes décrites au chapitre I :

- ϵ_F , d'après la pente à l'origine de la fonction $A_n = f(M)$ (cf. équation 1.8) ; ϵ_F est théoriquement identique à la valeur moyenne \bar{M} de la distribution numérique $P(M)$.
- ϵ_k , d'après la pente de la partie linéaire de la fonction $W = f(\Delta 2\theta)$ (cf. équation 1.12) ; ϵ_k est par définition identique à \bar{M} .
- ϵ_β , d'après la largeur intégrale de $f(x)$ (cf. équations 1.3 et 1.10) ; ϵ_β est théoriquement identique à la valeur moyenne \bar{M}_1 de la distribution pondérale $G(M)$.
- $\epsilon_{\beta F}$, d'après la largeur intégrale de Fourier (cf. équations 1.11 et 1.10) ; $\epsilon_{\beta F}$ doit être égal à \bar{M}_1 .
- ϵ_0 , d'après l'ordonnée à l'origine de la partie linéaire de la fonction $W = f(\Delta 2\theta)$ (cf. équation 1.13).

- ϵ_{ω} , d'après la largeur à mi-hauteur de la distribution d'intensité $f(x)$ (cf. § I.-3.3).

3. - RESULTATS ET DISCUSSION

Les caractéristiques des cinq exemples traités, ainsi que les représentations graphiques correspondantes sont données dans les figures 3.1,2,3,4,5. Au bas de chaque figure sont donnés les résultats relatifs à chaque méthode. Sur les schémas représentant la variance $W = f(\Delta 2\theta)$ ont été figurés l'intervalle $[\psi_1, \psi_2]$ pour lequel les courbes ont été assimilées à des droites, ainsi qu'une droite de pente égale à la valeur théorique. A partir de ces différents exemples, il est possible de faire quelques constatations que nous allons exposer dans les paragraphes suivants.

3.1. - Comparaison de ϵ_{β} , $\epsilon_{\beta F}$ et \bar{M}_1 .

Il apparaît que les dimensions ϵ_{β} et $\epsilon_{\beta F}$ relatives à la largeur intégrale de Laue et à la largeur intégrale de Fourier sont égales ou peu différentes des valeurs théoriques \bar{M}_1 ; cette légère différence peut s'expliquer par l'approximation utilisée pour déterminer ces valeurs (cf. équation 3.1) ainsi que par un effet de sommation finie. Le fait que l'on puisse trouver dans la littérature des écarts plus considérables entre ϵ_{β} et $\epsilon_{\beta F}$ est dû à la propagation d'erreurs lors de l'inversion de Fourier (surestimation ou sous-estimation du fond continu, troncature, effet de sommation finie, etc...).

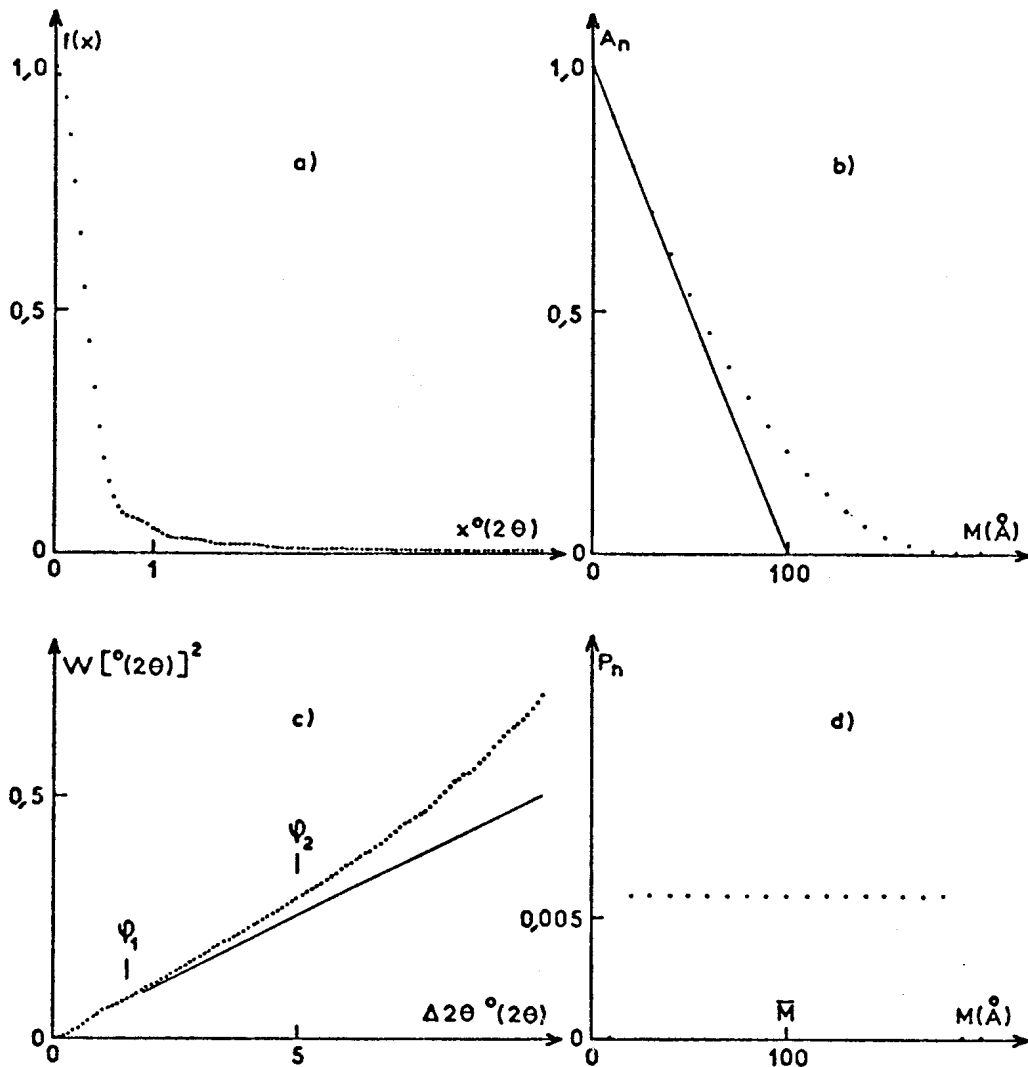


Figure 3.1. - Exemple simulé à partir d'une répartition $P(n)$ en créneau (pour $1 < n < 19$). a) profil "vrai" ; b) coefficients de Fourier ; c) variance ; d) répartition.
Dimensions moyennes calculées (Å) :

\bar{M}	ϵ_F	ϵ_k	\bar{M}_1	ϵ_{BF}	ϵ_B	ϵ_O	ϵ_w
100,00	100,00	86,13	123,88	123,87	123,87	166,76	140,62

Caractéristiques de $f(x)$:

θ_0	$\Delta^\circ(2\theta)$	a	$\lambda(\text{Å})$	$1/\Delta S(\text{Å})$
28,037	10,00	200	1,5405	10,00

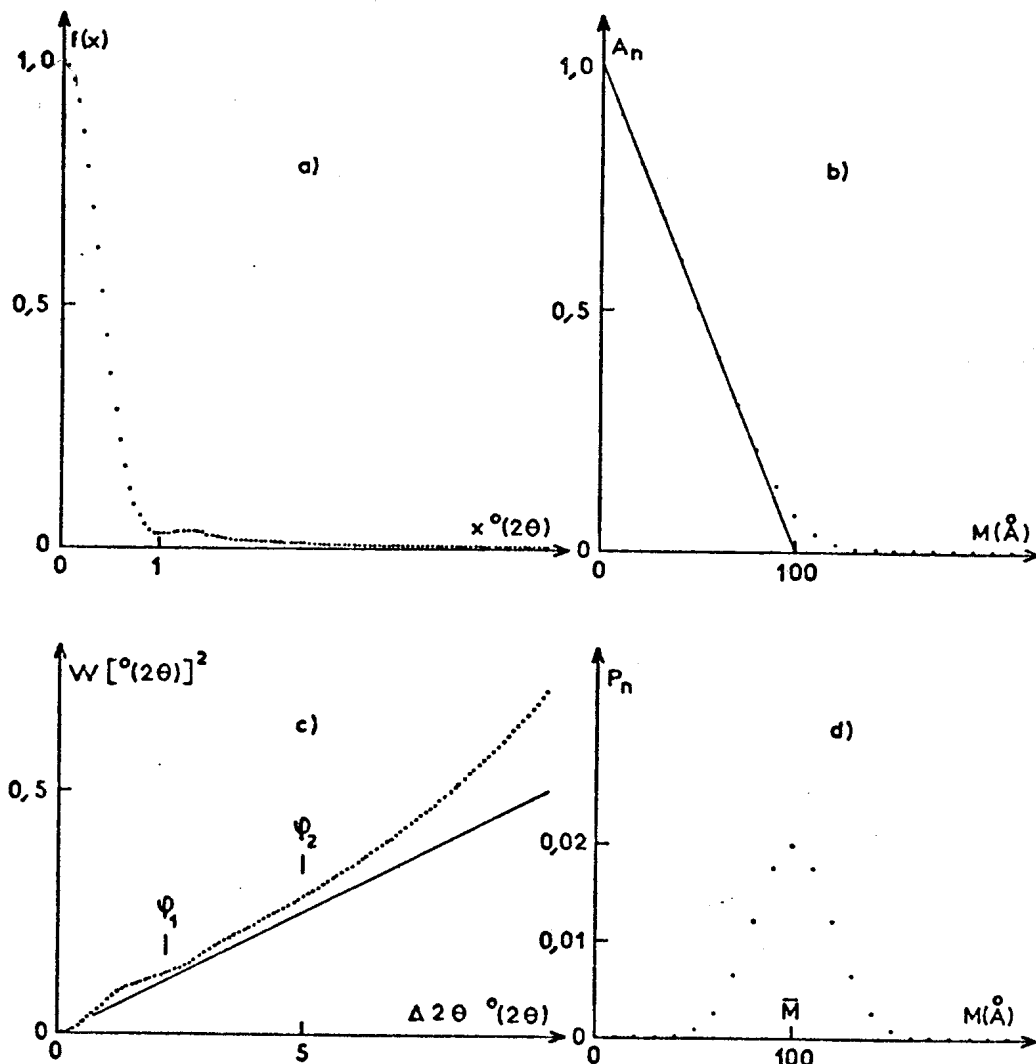


Figure 3.2. - Exemple simulé à partir d'une répartition $P(n)$ Gaussienne (pour $1 < n < 19$) a) profil "vrai" ; b) coefficients de Fourier ; c) variance ; d) répartition.

Dimensions moyennes calculées (Å)

\bar{M}	ϵ_F	ϵ_k	\bar{M}_1	ϵ_{BF}	ϵ_β	ϵ_O	ϵ_ω
100,00	100,00	88,94	104,00	103,99	103,99	323,26	109,75

Caractéristiques de $f(x)$:

θ_0	$\Delta^\circ(2\theta)$	a	$\lambda(\text{Å})$	$1/\Delta S(\text{Å})$
28,037	10,00	200	1,5405	10,00

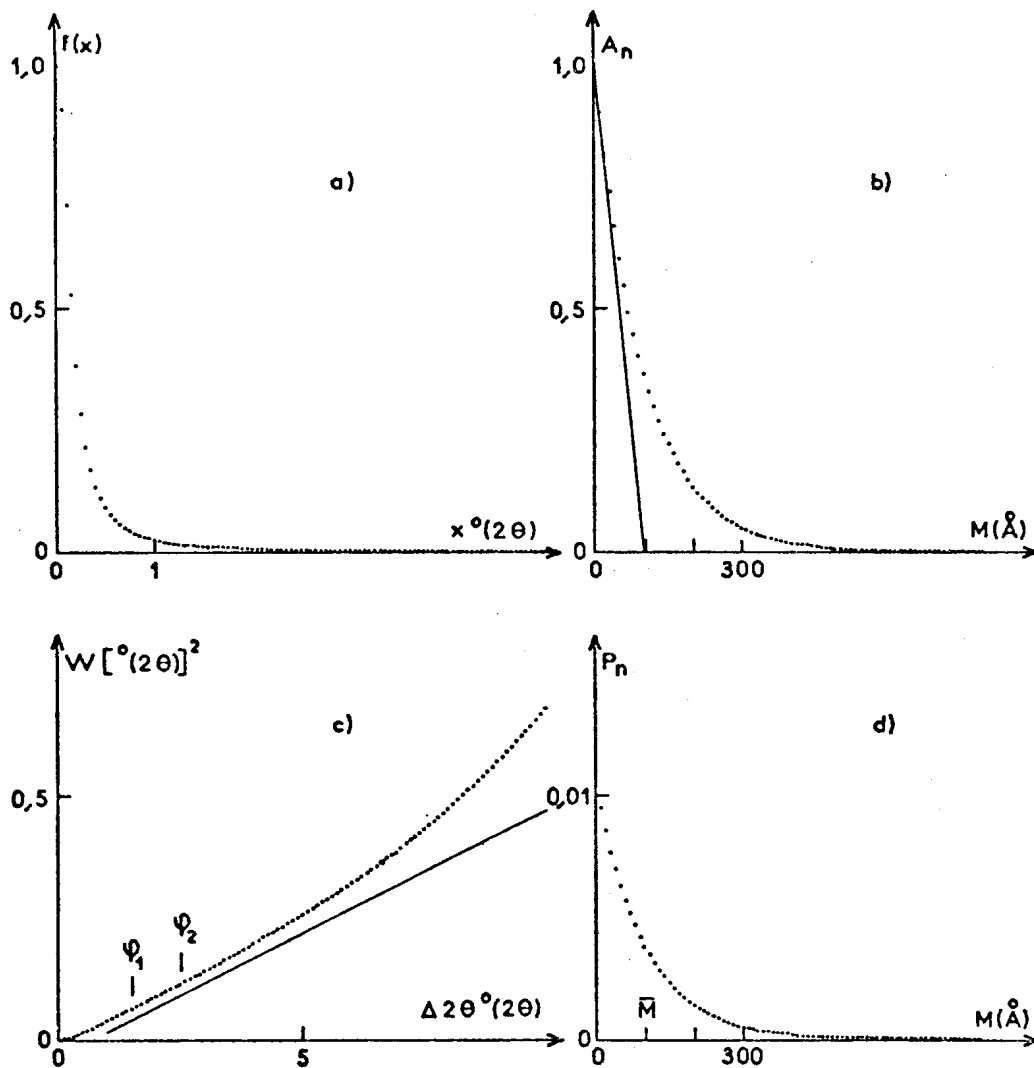


Figure 3.3. - Exemple simulé à partir d'une répartition $P(n)$ exponentielle (pour $0 < n < 78$). a) profil "vrai" ; b) coefficients de Fourier ; c) variance ; d) répartition.

Dimensions moyennes calculées (Å) :

\bar{M}	ϵ_F	ϵ_k	\bar{M}_1	ϵ_{BF}	ϵ_B	ϵ_O	ϵ_w
105,08	105,08	98,40	200,08	200,08	199,08	142,73	281,25

Caractéristiques de $f(x)$:

θ_0	$\Delta^\circ(2\theta)$	a	$\lambda(\text{Å})$	$1/\Delta S(\text{Å})$
28,037	10,00	200	1,5405	10,00

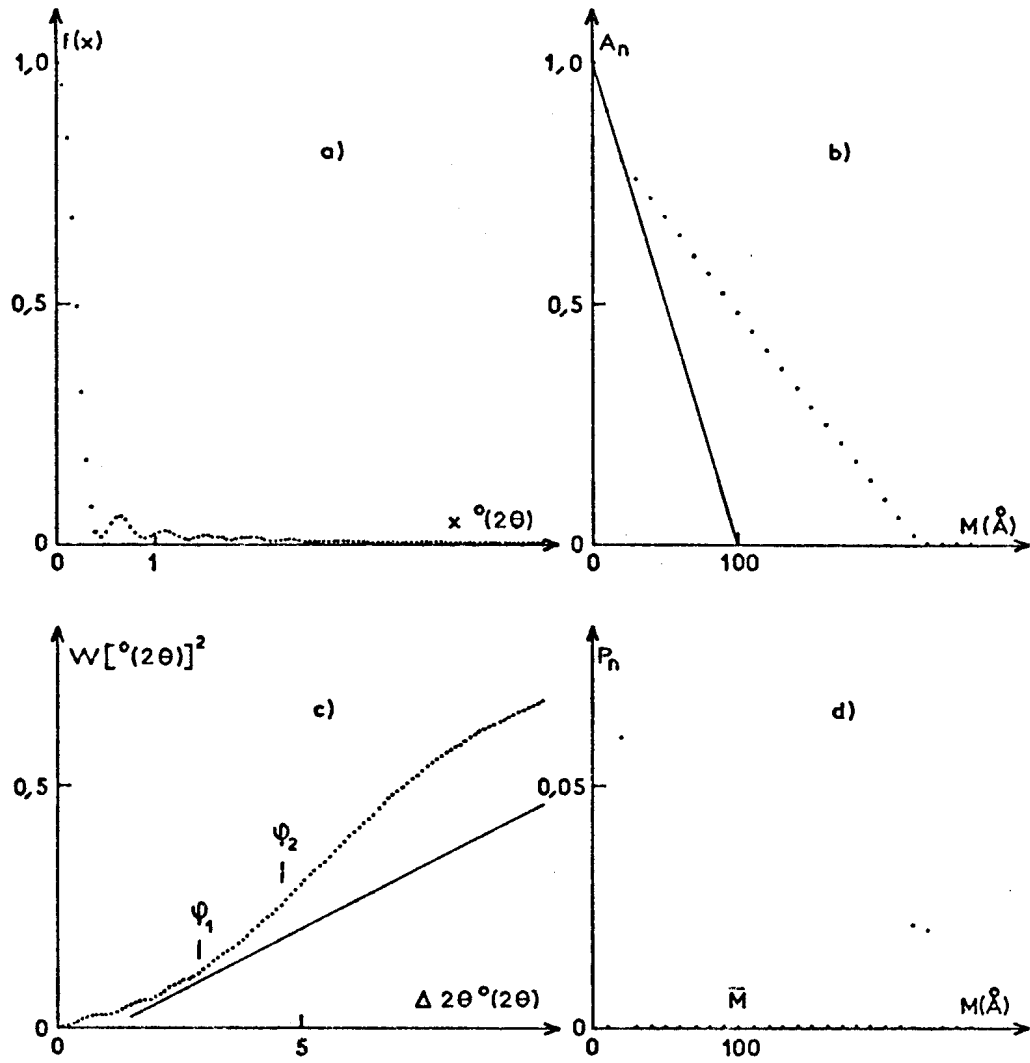


Figure 3.4. - exemple simulé à partir d'une répartition $P(n)$ à deux maxima. a) profil "vrai" ; b) coefficients de Fourier ; c) variance ; d) répartition.

Dimensions moyennes calculées (Å)

\bar{M}	ϵ_F	ϵ_k	\bar{M}_1	ϵ_{BF}	ϵ_β	ϵ_O	ϵ_w
100,00	100,00	65,90	198,28	198,27	198,21	49,64	225,00

Caractéristiques de $f(x)$:

θ_0	$\Delta^\circ(2\theta)$	a	$\lambda(\text{Å})$	$1/\Delta S(\text{Å})$
28,037	10,00	200	1,5405	10,00

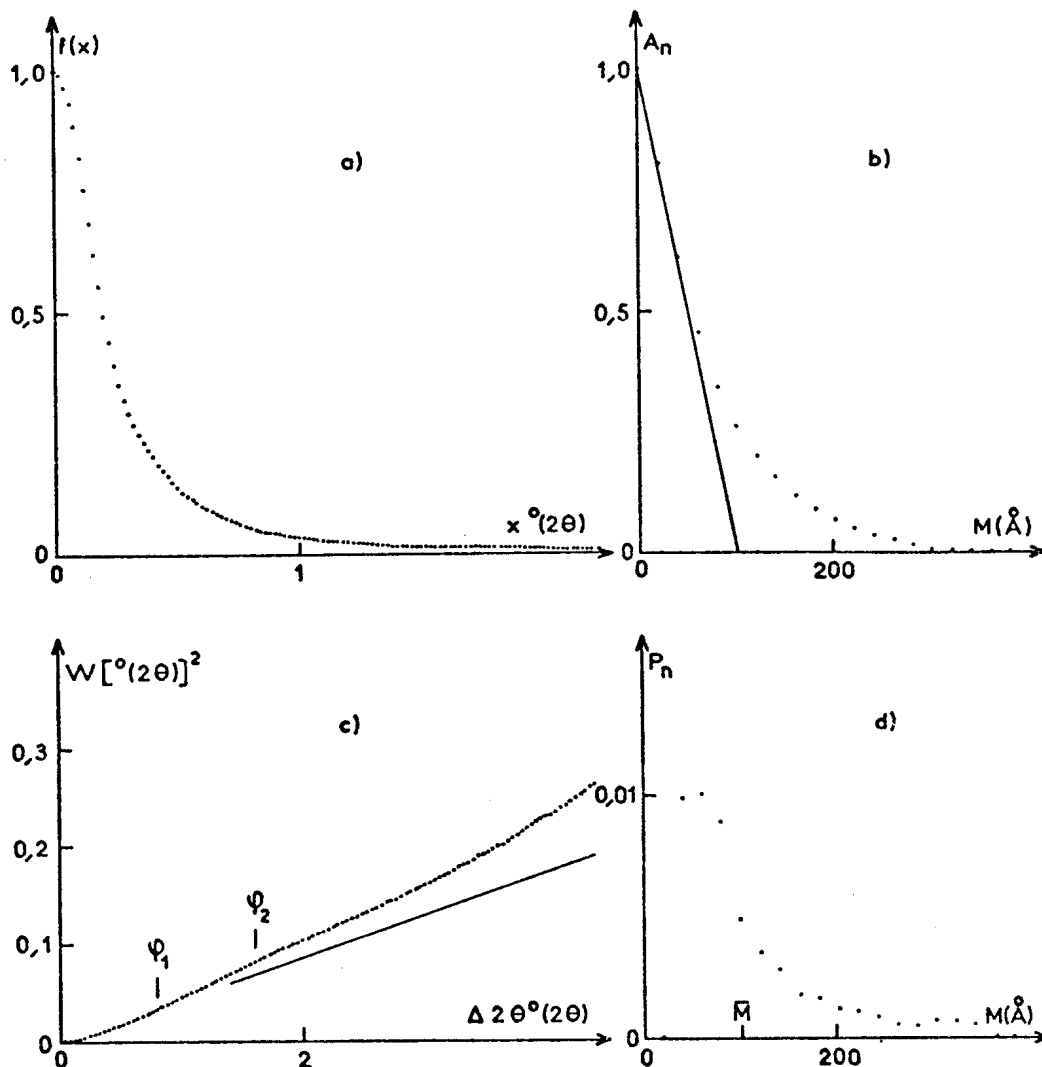


Figure 3.5. - Exemple simulé à partir d'une répartition $P(n)$ d'origine expérimentale. a) profil "vrai" ; b) coefficients de Fourier ; c) variance ; d) répartition.

Dimensions moyennes calculées (Å) :

\bar{M}	ϵ_F	ϵ_k	\bar{M}_1	ϵ_{BF}	ϵ_B	ϵ_O	ϵ_w
104,55	104,55	75,79	151,41	151,26	150,57	117,58	199,82

Caractéristiques de $f(x)$:

θ_o	$\Delta^\circ(2\theta)$	a	$\lambda(\text{Å})$	$1/\Delta S(\text{Å})$
6,360	4,42	221	1,5405	20,20

3.2. - Comparaison de ϵ_k , ϵ_F et \bar{M} .

Les dimensions ϵ_F vérifient exactement la valeur moyenne \bar{M} des fonctions de répartition numériques $P(M)$ simulées au départ. Par contre, les valeurs de ϵ_k sont systématiquement inférieures à ϵ_F et donc à \bar{M} . Il convient de noter les difficultés qui apparaissent dans le choix de la portion linéaire $[\psi_1, \psi_2]$ des fonctions $W = f(\Delta 2\theta)$ (cf. fig. 3.1,2,3,4,5). D'une façon quasi générale, on peut remarquer que la pente des diverses portions de la courbe $W = f(\Delta 2\theta)$ est supérieure à celle de la droite de pente k représentée sur les figures précédentes et qui correspond à $\epsilon_k = \bar{M}$.

Ce résultat confirme ce que l'on observe fréquemment lors du traitement de raies expérimentales. Le tableau (3.1) compare quelques couples de valeurs (ϵ_k , ϵ_F) extraits de la littérature ; des résultats analogues sont donnés au chapitre V.

La dimension apparente ϵ_k est par définition identique à ϵ_F que l'on obtient par analyse de Fourier [18] ; les écarts observés doivent donc s'expliquer par les approximations réalisées dans la méthode de la variance. En effet, Wilson [18] montre qu'une distribution d'intensité $I(S)$ oscille, pour les grandes valeurs de S , autour d'une valeur asymptotique donnée par le premier terme du développement en série de l'intégrale de Fourier représentant $I(S)$:

$$I(S) \approx - \frac{F'(0)}{2(\pi S)^2 U}, \quad (3.2)$$

ϵ_F (Å)	ϵ_k (Å)	BIBLIOGRAPHIE
263	178	LANGFORD (1968) [38]
32	26	GUILLIATT & BRETT (1970) [39]
42	33	
46	39	
72	67	
33	27	
48	36	
110	125	
229	237	
54	40	GUILLIATT & BRETT (1971) [40]
54	41	
56	40	
57	41	
58	42	
60	44	
62	49	
68	54	
73	55	
77	59	
96	74	
48	41	LOUËR, WEIGEL & LANGFORD (1972) [21]
284	275	
69	49	
395	384	MIGNOT & RONDOT (1973) [41]
270	215	
292	193	
265	203	
260	114	
103	67	
610	593	
555	517	
467	394	
392	351	
317	265	
172	125	
59	50	NIEPCE (1976) [42]
56	43	
57	42	
64	55	

Tableau 3.1. - Comparaison des dimensions ϵ_F et ϵ_k obtenues par analyse de Fourier et par la méthode de la variance. Exemples extraits de la littérature

où $F'(0)$ est la dérivée à l'origine de la transformée de Fourier de $I(S)$, et U est le volume de la maille élémentaire. C'est la variation de l'intensité en S^{-2} (lorsque $S \rightarrow \infty$) qui conditionne la linéarité de la fonction $W = f(\Delta 2\theta)$. Les différents exemples traités, tant théoriques qu'expérimentaux, montrent qu'il est souvent difficile de définir précisément l'abscisse de la raie à partir de laquelle l'approximation (3.2) est vérifiée. Les oscillations (présentes dans certains des exemples simulés) n'ont été que très rarement observées expérimentalement [43]. Toutefois, on peut remarquer que le profil de raie $h(x)$ expérimental résulte de l'opération de convolution de $f(x)$ et $g(x)$ et donc les oscillations sur les queues de courbe de $f(x)$ peuvent disparaître sur $h(x)$ ou s'atténuer considérablement et se perdre dans les erreurs statistiques de comptage. Une autre approximation est constituée par le fait que l'équation (3.2) est obtenue d'après une intégrale de Fourier alors que par définition, la fonction de répartition $P(M)$ étant une fonction discontinue, la distribution d'intensité doit être représentée par une série de Fourier [9] [10] [44] [45].

3.3. - Les dimensions ϵ_0 et ϵ_ω .

Les dimensions ϵ_0 et ϵ_ω relatives à l'ordonnée à l'origine de la fonction $W = f(\Delta 2\theta)$ et à la largeur à mi-hauteur du profil de raie "vrai" $f(x)$ ne sont données qu'à titre indicatif. En effet, elles ne peuvent être comparées directement à \bar{M} ou à \bar{M}_1 (cf. § I.-3.3 et I.-3.4).

4. - CONCLUSION

Il serait prématuré de conclure, d'après cette étude comparative théorique aux meilleures performances de l'analyse de Fourier et de la largeur intégrale par rapport à la méthode de la variance dans des cas expérimentaux. En effet, les procédés relatifs à la variance, la largeur à mi-hauteur et la largeur intégrale de Laue, ne sont généralement pas utilisés d'après $f(x)$ mais d'après les profils expérimentaux $h(x)$ et "standard" $g(x)$ en évitant l'opération directe de déconvolution qui est parfois délicate (cf. chapitre II).

Cependant, il apparaît que certains processus de lissage des queues de courbes en S^{-2} doivent être utilisés avec prudence, car ils peuvent conduire à des erreurs systématiques.

Il semble souhaitable, en définitive, de ne pas se limiter à l'application d'une seule méthode mais de tenir compte des résultats obtenus par plusieurs procédés pour estimer les dimensions moyennes \bar{M} et \bar{M}_1 . Rappelons toutefois que seule l'analyse de Fourier est susceptible de fournir les fonctions de répartition numérique des colonnes de mailles constituant les domaines de Bragg dans un échantillon divisé.

CHAPITRE IV

CORRECTION DES PERTURBATIONS

AFFECTANT LES FONCTIONS DE REPARTITION

DE TAILLE DES DOMAINES DE BRAGG

1. - INTRODUCTION

Les fonctions de répartition de taille des domaines de Bragg constituent l'information la plus complète que l'on peut obtenir de l'analyse des profils de raies de diffraction des rayons X d'un échantillon divisé. L'expérience montre que cette information est souvent perturbée par des oscillations parasites dont l'amplitude peut être comparable à celle de la fonction cherchée, et se traduisant par des régions négatives sans signification physique.

Le problème de la correction des fonctions de répartition a été étudié par plusieurs auteurs au cours de ces dernières années. Dans ce chapitre, nous décrirons brièvement les différents procédés

proposés, puis nous développerons une méthode originale qui réalise la correction de ces fonctions sans faire appel à des hypothèses sur la forme des profils de raies. Enfin, pour illustrer cette technique et tenter de dégager la crédibilité des fonctions de répartition, nous traiterons deux exemples expérimentaux. L'un des cas traités sera décrit dans ce chapitre ; quant au deuxième, il fera l'objet du chapitre V en raison des incidences physico-chimiques qu'il entraîne.

2.- ORIGINE DES PERTURBATIONS

Les perturbations qui affectent les fonctions de répartition sont liées à la propagation d'erreurs au cours des diverses étapes de calcul numérique : erreurs statistiques de comptage, estimation erronée du fond continu, effets de troncature et de sommation finie [45] [52] [53]. Les difficultés rencontrées lors de la déconvolution peuvent également intervenir [24] ; rappelons qu'il est indispensable de réaliser cette opération avant de rechercher les fonctions de répartition.

Toutefois, une des causes d'erreurs citées ci-dessus affecte tout spécialement la valeur $P(n=1)$ de la fonction de répartition numérique et ce problème peut être traité à part. Comme l'a montré Bertaut [52], les courbes $A_n = f(n)$ représentant les coefficients de Fourier en cosinus du profil de raie "vrai" devraient être des droites de pente négative pour les petites valeurs de n . Or, l'expérience conduit généralement à une courbure, appelée "hook-effect" [54], qui se traduit

par une valeur négative de $P(1)$. Ce défaut peut être corrigé en renormalisant les coefficients de Fourier par une nouvelle valeur de A_0 , obtenue à l'intersection de l'axe des ordonnées et de la droite passant par A_1 et A_2 . En ce qui concerne le profil "vrai" $f(x)$, ceci revient uniquement à ajouter une constante en chacun des points de la courbe [45]. Le "hook-effect" provient donc essentiellement d'une surestimation du fond continu. Nous tenons à souligner que nous avons appliqué ce procédé de correction lorsqu'il se révélait nécessaire ; il s'agit évidemment d'un compromis qui conduit à interpréter les moyennes \bar{M} et \bar{M}_1 des fonctions de répartition numérique et pondérale comme des valeurs pouvant être surestimées dans une certaine mesure, mais en aucun cas sousestimées.

Il est clair que les erreurs liées à la déconvolution ne peuvent être corrigées que par l'intermédiaire d'une méthode réalisant cette opération de façon parfaite. D'autre part, il apparaît impossible de corriger une erreur due à un effet de troncature à moins de formuler des hypothèses sur la forme des queues de courbe des profils de raies. Le problème est donc complexe ; ceci explique qu'il ait été abordé différemment suivant les auteurs.

3. - METHODES DE CORRECTION DES FONCTIONS DE REPARTITION

Différents procédés de correction des fonctions de répartition sont proposés dans la littérature.

Tournarie [46], puis Hossfeld et Oel [47], ont montré que la fonction $P(n)$ pouvait s'obtenir selon un procédé de moindres carrés. Tournarie propose une méthode de résolution distorsive : il ne cherche pas à décrire la fonction de répartition en détail mais seulement en des points espacés groupant des paquets de colonnes de mailles. Les auteurs allemands indiquent que l'utilisation de la méthode itérative de Gauss-Siedel permet d'obtenir une correction de la fonction de répartition ; nous reviendrons ultérieurement sur le principe de cette méthode.

De Bergevin et Germi [48] ainsi que Moraweck [49] s'appuient sur les considérations théoriques à l'origine de la méthode de la variance (cf. § III.-3.2.). Les premiers calculent la fonction de répartition en introduisant une fonction simple de correction de la forme $K \sin x/x$. La constante K est déterminée d'après l'ordonnée à l'origine de la fonction $W = f(\Delta 2\theta)$ introduite par Wilson [5]. De Bergevin et Germi montrent sur un exemple théorique que cette méthode introduit une erreur importante près de l'origine de la répartition et une bonne précision pour les dimensions plus grandes. Moraweck détermine $P(n)$ après avoir lissé les queues de courbes des profils de raies suivant la forme en A/x^2 qui conditionne la linéarité de la fonction $W = f(\Delta 2\theta)$.

Enfin, Pausescu, Manaila, Popescu et Jijovici [50] modifient les queues de courbes du profil de raie "vrai" en utilisant une fonction exponentielle : $f(x) = A \exp(-Bx)$ approchant au mieux les données. La répartition obtenue est ensuite corrigée en éliminant les minima

négatifs par un procédé itératif proche de celui qui a été proposé par Kaplow, Strong et Averbach [51] pour la correction des fonctions de distribution radiales de matériaux amorphes.

4. - METHODE ORIGINALE DE CORRECTION DES FONCTIONS DE REPARTITION

4.1. - Généralités.

Il est important de constater que les moyennes des fonctions de répartition déduites de l'expérience sont significatives en dépit des oscillations parasites qui perturbent ces fonctions. En effet, la moyenne \bar{M}_1 d'une fonction de répartition pondérale est généralement très peu différente de la moyenne ϵ_β déduite de la largeur intégrale du profil de raie "vrai" $f(x)$. On peut admettre que l'erreur relative à ϵ_β dépend uniquement de l'erreur statistique de comptage sur l'intensité maximale de la raie (soit environ 1 %) (cf. équation 1.3). Cette remarque fournit donc un critère de comparaison lorsqu'un procédé correctif des répartitions est utilisé.

Corriger les perturbations d'une répartition revient à rechercher une solution physiquement acceptable ($P(n) \geq 0$), de mêmes moyennes \bar{M} et \bar{M}_1 que la répartition non corrigée et vérifiant "au mieux" les observables $f(x)$. C'est ce que nous avons cherché à réaliser dans le procédé suivant.

4.2. - Principe de la méthode.

4.2.1. - Détermination des fonctions de répartition par moindres carrés.

Lorsque l'élargissement des profils de raies de diffraction des rayons X est dû au seul effet de taille, le profil de raie "vrai" $f(x)$ est une fonction paire (cf. équation 2.1) :

$$f(x) = A_0 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos \frac{2\pi nx}{a} .$$

Les coefficients de Fourier A_n ont pour expression (cf. équation 1.7) :

$$A_n = \frac{1}{\langle N \rangle} \sum_{i=|n|}^{\infty} (i-|n|) P(i) ,$$

où $\langle N \rangle$ est une constante pour un échantillon donné et $P(n)$ est la fonction de répartition numérique des colonnes de mailles définie au paragraphe I.-3.1.2..

En combinant les deux équations précédentes, il vient :

$$f(x) = \frac{1}{\langle N \rangle} \sum_{n=1}^{\infty} P(n) \left[n+2 \sum_{i=1}^n (n-i) \cos \frac{2\pi ix}{a} \right] . \quad (4.1)$$

Cette relation peut s'écrire plus simplement, à l'aide de la relation trigonométrique suivante :

$$\frac{\sin^2 (nx/2)}{\sin^2 (x/2)} = n+2(n-1) \cos x + 2(n-2) \cos 2x + \dots + 2 \cos (n-1)x ,$$

La relation (4.1.) devient alors :

$$f(x) = \frac{1}{\langle N \rangle} \sum_{n=1}^1 P(n) \frac{\sin^2(\pi n x/a)}{\sin^2(\pi x/a)} \quad (4.2)$$

Cette expression, dérivée à l'aide du formalisme utilisé par Warren est bien connue [7].

En pratique, la fonction $f(x)$ est discrète, définie par $(a+1)$ points ; l'équation (4.2) constitue donc un système d'équations linéaires dont les inconnues sont $P(n)$. Le profil de raie est théoriquement une fonction paire ; il est donc possible de se limiter aux valeurs de l'intensité pour lesquelles $0 \leq x \leq +\frac{a}{2}$, soient $N = \frac{a}{2} + 1$ équations qui peuvent s'écrire sous forme matricielle :

$$[A_{i,k}]_{(N \times 1)} [X_k]_{(1 \times 1)} = [f_i]_{(N \times 1)}$$

Le vecteur solution $[X_k]$ de composantes $P(1), P(2), \dots, P(1)$ peut être obtenu selon un processus de moindres carrés, lorsque $1 \leq N$:

$$A^t A X = A^t f \quad (4.3)$$

où A^t représente la matrice transposée de A dont les coefficients $a_{i,k}$ ont pour expression :

$$a_{i,k} = \frac{\sin^2(\pi k x_i/a)}{\sin^2(\pi x_i/a)} \quad (4.4)$$

Nous avons programmé cette méthode en langage FORTRAN IV et réalisé les calculs à l'aide d'un ordinateur C I I 10070. Le sys-

tème représenté par les équations normales (4.3) a été résolu suivant le procédé itératif de Gauss-Siedel. Le critère d'arrêt des itérations est le suivant :

$$|| A^t A X^* - A^t f || < \delta \quad , \quad 4.5)$$

où δ est petit et donné *a priori*. Le vecteur $[X_k^*]$ peut alors être considéré comme une solution mathématique satisfaisante du problème.

REMARQUES

Dans les expressions ci-dessus, nous avons utilisé la variable sans dimension x qui correspond à l'approximation explicitée au chapitre II :

$$\frac{S-S_0}{\Delta S} \approx \frac{x}{a} \quad .$$

La résolution de l'équation (4.2), selon une méthode de moindres carrés, rend possible l'utilisation de la variable réciproque ; en effet, il n'est pas nécessaire de connaître les données expérimentales avec un pas constant en $\sin \theta$.

Pour la suite de l'exposé, il est intéressant de noter l'évolution des coefficients $\alpha_{i,k}$ de la matrice $A^t A$. Ils présentent une croissance continue à partir de l'élément (1,1). La matrice suivante donne un ordre de grandeur pour $l = 30$ et $a = 220$:

$$\begin{bmatrix} 10^2 & \dots & \dots & \dots & \dots & 10^3 & \dots & 10^4 \\ \cdot & \cdot & & & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot & & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & & & & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & & & & & \cdot & & \cdot \\ 10^3 & \dots & \dots & \dots & \dots & 10^4 & \dots & 10^5 \\ \cdot & & & & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & & & & & \cdot & & \cdot \\ 10^4 & \dots & \dots & \dots & \dots & 10^5 & \dots & 10^6 \end{bmatrix} \quad , \quad (4,6)$$

4.2.2. - Comparaison des répartitions obtenues par moindres carrés et analyse de Fourier.

La comparaison entre la solution obtenue par la méthode de moindres carrés et celle qui résulte de l'application de l'équation (1.9) :

$$P(n) = \frac{A_{n+1} - 2 A_n + A_{n-1}}{A_0 - A_1} \quad ,$$

a été effectuée à l'aide de l'exemple traité au paragraphe II.-4.2.2 par la méthode LWL (f(x) est alors rendu symétrique en calculant la moyenne des intensités situées à égale distance du centroïde). Le tableau (4.1) reproduit les deux résultats. On peut remarquer qu'ils sont très voisins ; les faibles écarts s'expliquent vraisemblablement par la propagation d'erreurs d'arrondi lors de l'utilisation de la méthode itérative de Gauss-Siedel.

Cet exemple montre que la résolution de l'équation (4.2) selon un processus de moindres carrés ne régularise nullement les

n	M (Å)	P(n) (x10 ²)	
		Equation (1.9)	Equation (4.2)
0	00,000	0,0000	0,0000
1	20,807	0,0000	0,0000
2	41,614	1,3091	1,3134
3	62,422	0,5302	0,5216
4	83,229	0,8669	0,8776
5	104,036	0,4205	0,4111
6	124,843	0,5032	0,4945
7	145,650	0,2924	0,3280
8	166,458	0,2719	0,2453
9	187,265	0,1965	0,1871
10	208,072	0,1060	0,1254
11	228,879	0,1009	0,0899
12	249,684	0,0603	0,0645
13	270,494	0,0021	0,0014
14	291,301	0,0999	0,1053
15	312,108	-0,0286	-0,0395
16	332,915	0,0387	0,0461
17	353,722	0,0065	0,0034
18	374,530	0,0198	0,0216
19	395,337	0,0015	0,0036
20	416,144	0,0129	0,0126
21	436,951	-0,0020	-0,0063
22	457,758	0,0156	0,0111
23	478,566	0,0771	0,0861
24	499,373	-0,0955	-0,0978
	\bar{M} (Å)	103,19	103,18
	\bar{M}_1 (Å)	140,99	141,09

Tableau 4.1. - Comparaison des distributions P(n) obtenues par les moindres carrés (équation 4.2) et analyse de Fourier (1.9).

les fonctions de répartition.

Il convient de noter que Hossfeld et Oel [47] ont proposé une méthode voisine de celle décrite ci-dessus. Contrairement à ce que nous observons, leurs résultats diffèrent de ceux qu'ils obtiennent par analyse de Fourier. Il est possible que cette différence s'explique par un choix du paramètre δ d'arrêt des itérations trop élevé. La solution obtenue dans ce cas s'éloigne alors de la solution mathématique. Il est dommage que les auteurs allemands ne caractérisent pas leurs résultats par un critère de précision.

4.2.3. - Correction des perturbations.

Afin de régulariser les répartitions, nous avons expérimenté successivement trois processus de pondération sur l'exemple précédent (cf. fig. 4.1). Ils permettent d'obtenir une solution X_ϵ qui minimise une relation proche de celle qui est définie par (4.5). Pour caractériser la précision de ces solutions, nous utiliserons le critère de l'erreur quadratique E , défini au paragraphe II.4.2.1., calculé ici pour le profil de raie "vrai" $f(x)$. La solution approchée X_ϵ s'obtient en résolvant les systèmes matriciels suivants :

$$(A^t A + \epsilon I) X_\epsilon = A^t f \quad , \quad (4.7)$$

où I est la matrice unité, et ϵ un paramètre régularisant arbitraire, petit. Un tel processus est utilisé dans la méthode LWL, son rôle de pondération et de stabilisation est bien établi. Ce procédé ne conduit pas à une solution physiquement satisfaisante (cf. fig. 4.1b) à moins d'accepter un écart quadratique E_f important.

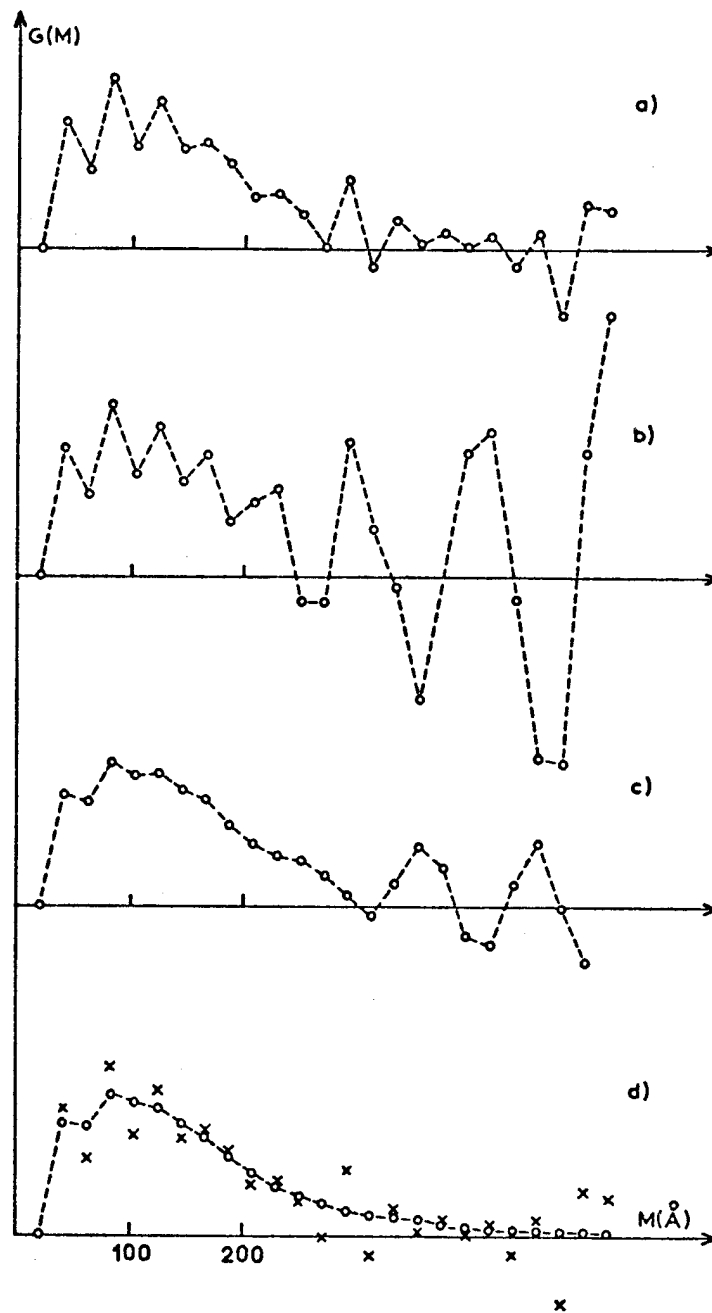


Figure 4.1. - Fonctions de répartition pondérales $G(M)$:

	METHODE	ϵ	$\bar{M}(\text{Å})$	$\bar{M}_1(\text{Å})$	E_f
a	$A^t A X = A^t f$	0	103,19	141,09	$0,010 \cdot 10^{-6}$
b	$(A^t A + \epsilon I) X = A^t f$	0,1	103,34	140,50	$2,682 \cdot 10^{-6}$
c	$(B + \epsilon I) X = C$	0,002	104,97	142,11	$1,072 \cdot 10^{-6}$
d	$(A^t A + \epsilon M) X = A^t f$	0,02	104,27	141,63	$0,908 \cdot 10^{-6}$

$$(B + \epsilon I) X_{\epsilon} = C .$$

Ce système matriciel est en fait dérivé de la relation (4.7). Il est obtenu après homogénéisation de la matrice $A^t A$ dont les coefficients $\alpha_{i,k}$ (4.6), considérés ligne par ligne, ont des valeurs numériques très dispersées. Les coefficients $b_{i,k}$ de la matrice B sont définis de la façon suivante :

$$b_{i,k} = 1 \cdot \alpha_{i,k} / \sum_k \alpha_{i,k} .$$

Les coefficients de la matrice colonne $A^t f$ sont également multipliés par les mêmes facteurs $1 / \sum_k \alpha_{i,k}$ pour donner les composantes de la matrice C . Cette modification de la relation (4.7) permet d'atténuer considérablement les oscillations parasites qui affectent la répartition pour les faibles valeurs de n (fig. 4.1c). Cependant, pour des petites valeurs de ϵ (correspondant à une erreur quadratique E_f acceptable), la correction des perturbations n'est pas satisfaisante pour les grandes valeurs de n .

$$(A^t A + \epsilon M) X_{\epsilon} = A^t f , \quad (4.8)$$

où M représente une matrice diagonale dont les éléments sont ceux de la diagonale principale de la matrice $A^t A$. Ce système matriciel permet de modifier chacun des éléments de la diagonale principale de la matrice $A^t A$ proportionnellement à leur valeur numérique ; c'est évidemment le processus de régularisation le mieux adapté à la forme de la matrice $A^t A$ donnée plus haut. La figure (4.1d) donne un exemple de pondération

par cette méthode. Dans tous les cas que nous avons étudiés, la solution était physiquement satisfaisante, vérifiant les observables et les moyennes \bar{M} et \bar{M}_1 avec une bonne précision.

Les résultats relatifs aux trois procédés qui viennent d'être décrits, sont représentés figure (4.1) sous la forme des fonctions de répartition pondérales $G(M)$. Ils peuvent être comparés à la fonction obtenue sans pondération (figure 4.1a). Les valeurs des paramètres régularisants ϵ ont été choisies de telle sorte que les précisions sur les moyennes \bar{M} , \bar{M}_1 et les observables $f(x)$ soient comparables.

REMARQUE

Afin de donner une idée plus précise de l'importance de l'erreur quadratique, nous avons représenté au tableau (4.2) les pourcentages d'écart entre les valeurs de $f(x)$ observées et calculées dans le cas de la figure (4.1d) où $E_f = 0,908 \cdot 10^{-6}$. Ce tableau indique que les écarts se répartissent sur l'ensemble des valeurs, et que la bande de confiance correspondant à l'erreur statistique de comptage est d'environ 1 % sur le corps de la courbe et 5 à 10 % dans les queues de la courbe (nous avons volontairement limité la comparaison à une seule courbe sur trois des données effectivement traitées).

En conclusion, cet exemple de régularisation des fonctions de répartition expérimentales montre que c'est le processus de

f(x) observé	f(x) calculé	$\Delta(\%)$
33691	34033	1,014
32511	32624	0,348
27897	27955	0,207
21223	21358	0,635
15922	15795	0,792
11967	11866	0,839
8876	8914	0,430
6890	6852	0,557
5323	5387	1,198
4206	4287	1,914
3561	3519	1,169
2911	2935	0,847
2472	2486	0,562
2207	2142	2,972
1856	1857	0,082
1628	1634	0,344
1488	1446	2,791
1290	1292	0,102
1203	1205	0,146
1144	1089	4,856
1019	992	2,699
913	909	0,336
889	837	5,852
818	776	5,198
762	720	5,487
725	672	7,379
649	629	3,125
625	590	5,526
613	557	9,098
590	527	10,798
557	501	10,113
476	478	0,276
449	457	1,718
438	447	1,839
385	432	12,281
388	422	8,588

Tableau 4.2. - Précision (%) correspondant à la figure (4.1d). $E_f = 0,908 \cdot 10^{-6}$.

ration réalisé par l'équation (4.8) qui est le mieux adapté au problème. Nous avons utilisé cette méthode dans la suite de ce travail. Le programme correspondant, écrit en langage FORTRAN IV, est donné en annexe.

5. - LA CREDIBILITE DES FONCTIONS DE REPARTITION

Afin de tenter de dégager la crédibilité des distributions de diamètres cristallins déduites de l'analyse de Fourier des profils de raies, ainsi que de la méthode de correction que nous proposons, nous avons réalisé l'expérience suivante : deux échantillons de même nature chimique, mais de granulométrie différente, sont mélangés en proportions pondérales connues. La fonction de répartition de l'échantillon composite est alors comparée à celle que l'on peut calculer d'après la granulométrie des deux échantillons constituant le mélange.

5.1. - Caractéristiques des fonctions de répartition d'un échantillon composite.

Soient A et B deux échantillons de même composition, dont les fonctions de répartition pondérales sont $G_A(M)$ et $G_B(M)$ dans une direction cristallographique donnée. Si C_A et C_B représentent les proportions en poids de A et B dans l'échantillon composite ($C_A + C_B = 1$), alors la fonction de répartition pondérale du mélange est donnée par l'expression :

$$G(M) = C_A \cdot G_A(M) + C_B \cdot G_B(M) \quad .$$

La fonction de répartition numérique $P(M)$ est reliée aux distributions $P_A(M)$ et $P_B(M)$ des deux composantes par l'intermédiaire de l'expression :

$$\frac{P(M)}{\bar{M}} = C_A \cdot \frac{P_A(M)}{\bar{M}_A} + C_B \cdot \frac{P_B(M)}{\bar{M}_B} \quad .$$

On montre que les moyennes \bar{M}_1 et \bar{M} de $G(M)$ et $P(M)$ sont données par :

$$\bar{M}_1 = C_A \cdot \bar{M}_{1A} + C_B \cdot \bar{M}_{1B} \quad ,$$

$$\text{et } \frac{1}{\bar{M}} = \frac{C_A}{\bar{M}_A} + \frac{C_B}{\bar{M}_B} \quad .$$

Ces relations sont applicables lorsque les profils de raies des échantillons A, B et du mélange sont analysés sur le même intervalle angulaire.

5.2. - Etude de deux échantillons composites.

Les échantillons A et B sélectionnés sont constitués par deux poudres d'hydroxyde de nickel de granulométrie différente, dont les conditions de préparation seront précisées au chapitre V. A partir de ces échantillons deux mélanges ont été réalisés, correspondant aux proportions pondérales suivantes : $C_A = 0,5$ et $C_A = 0,2584$. L'analyse des réflexions 001 a été effectuée suivant les conditions expérimentales décrites au paragraphe II.-4.2.1. Les enregistrements expérimentaux ont été déconvolués à l'aide de la méthode LWL en uti-

Echantillons (raies 001)	LWL : E_h ($\times 10^6$)	Moyennes des répartitions "brutes" $A^t A X = A^t f$			Moyennes des répartitions corrigées - précision - $(A^t A + \epsilon M) X = A^t f$, $\epsilon = 0,02$		
		\bar{M} (Å)	\bar{M}_1 (Å)	E_f ($\times 10^6$)	\bar{M} (Å)	\bar{M}_1 (Å)	E_f ($\times 10^6$)
A	0,200	38,50	47,05	0,742	38,95	47,46	
B	6,507	181,08	248,19	0,750	183,38	248,24	
50 % A	Observé	67,62	146,72	1,635	68,96	147,72	
+							
50 % B	Calculé	63,50	147,62		64,25	147,85	
25,84 % A	Observé	90,41	190,82	1,001	92,70	192,04	
+							
74,16 % B	Calculé	92,53	196,22		93,65	196,37	

Tableau 4.3. - Dimensions moyennes, observées et calculées, des échantillons de $Ni(OH)_2$ A et B et des échantillons composites.
 E_h : erreur quadratique sur $h(x)$ lors de la déconvolution par la méthode LWL.
 E_f : erreur quadratique sur $f(x)$ relative à la méthode de correction des fonctions de répartition.

lisant la raie 111 de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ comme profil de raie standard (sa position angulaire est peu différente de celle de la réflexion 001 de $\text{Ni}(\text{OH})_2$). Enfin, les fonctions de répartition ont été calculées d'après les profils de raie "vrai" $f(x)$ en résolvant les systèmes matriciels (4.3.) et (4.8) qui conduisent respectivement aux distributions "brutes" et corrigées de leurs perturbations.

Le tableau (4.3) rassemble les caractéristiques observées et calculées pour A, B et les mélanges. La figure (4.2) présente les fonctions de répartition pondérales $G(M)$, relatives aux quatre échantillons, corrigées des oscillations parasites. Afin de permettre une meilleure comparaison des fonction $G(M)$, calculées et observées, caractérisant les échantillons composites, elles sont représentées superposées figures (4.3) et (4.4).

L'accord entre les résultats observés et calculés, est satisfaisant pour les deux échantillons composites. L'écart maximum entre les moyennes \bar{M} ou \bar{M}_1 est inférieur à 7 %. Les figures (4.3) et (4.4) montrent que si les fonctions de répartition pondérales corrigées ne se superposent pas parfaitement, elles présentent une allure globalement similaire. Il faut noter que l'importance des oscillations parasites observées sur les répartitions "brutes" ne permettait pas cette comparaison.

6. - CONCLUSION

Nous avons proposé une méthode originale de correction des

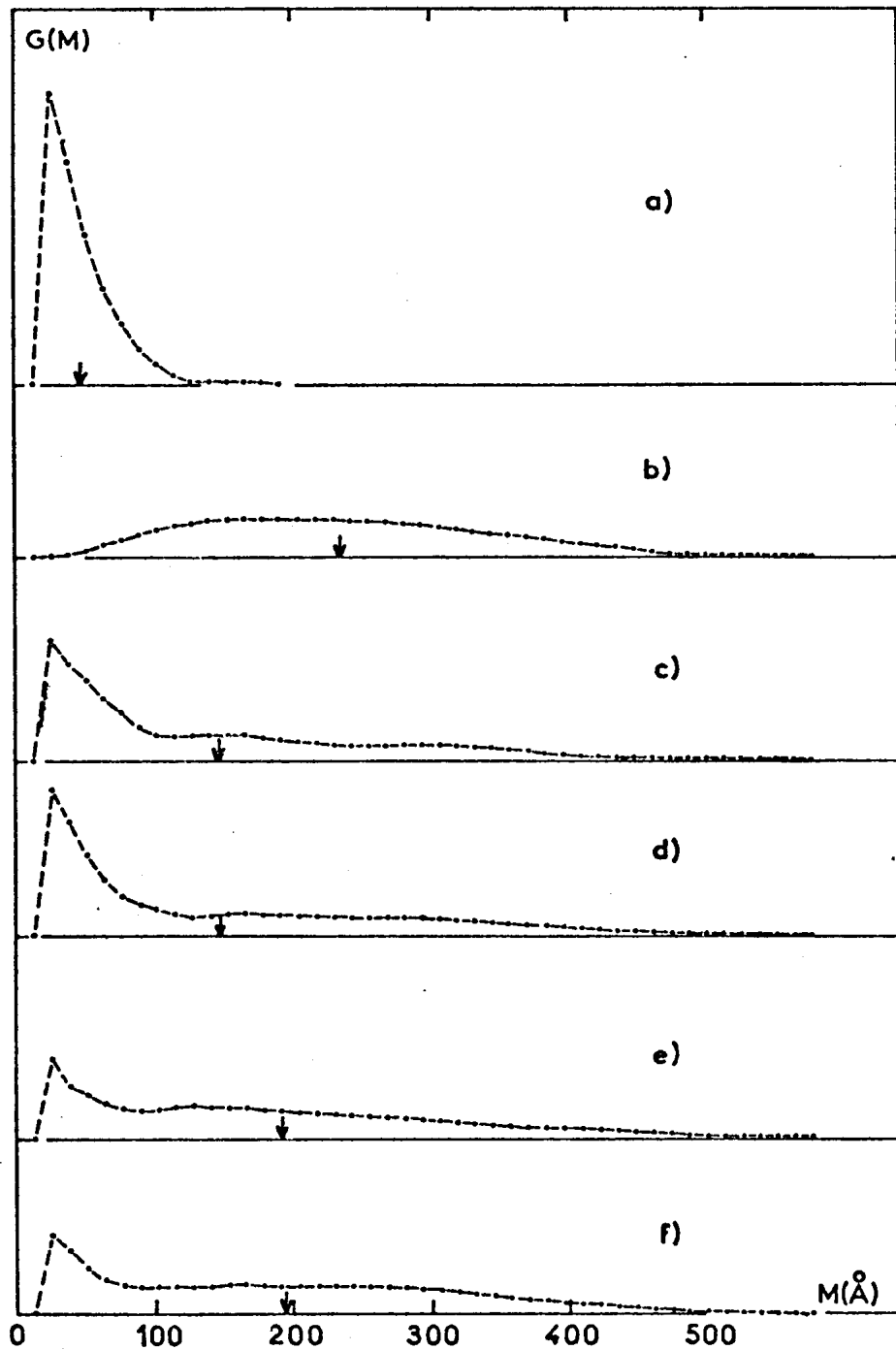


Figure 4.2. - Fonctions de répartition pondérales des échantillons de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ A, B et composites. a) échantillon A ; b) échantillon B ; c) et d) échantillon composite ($C_A = 0,5$) observé et calculé ; e) et f) échantillon composite ($C_A = 0,2584$) observé et calculé. Les flèches matérialisent les moyennes \bar{M}_1 .

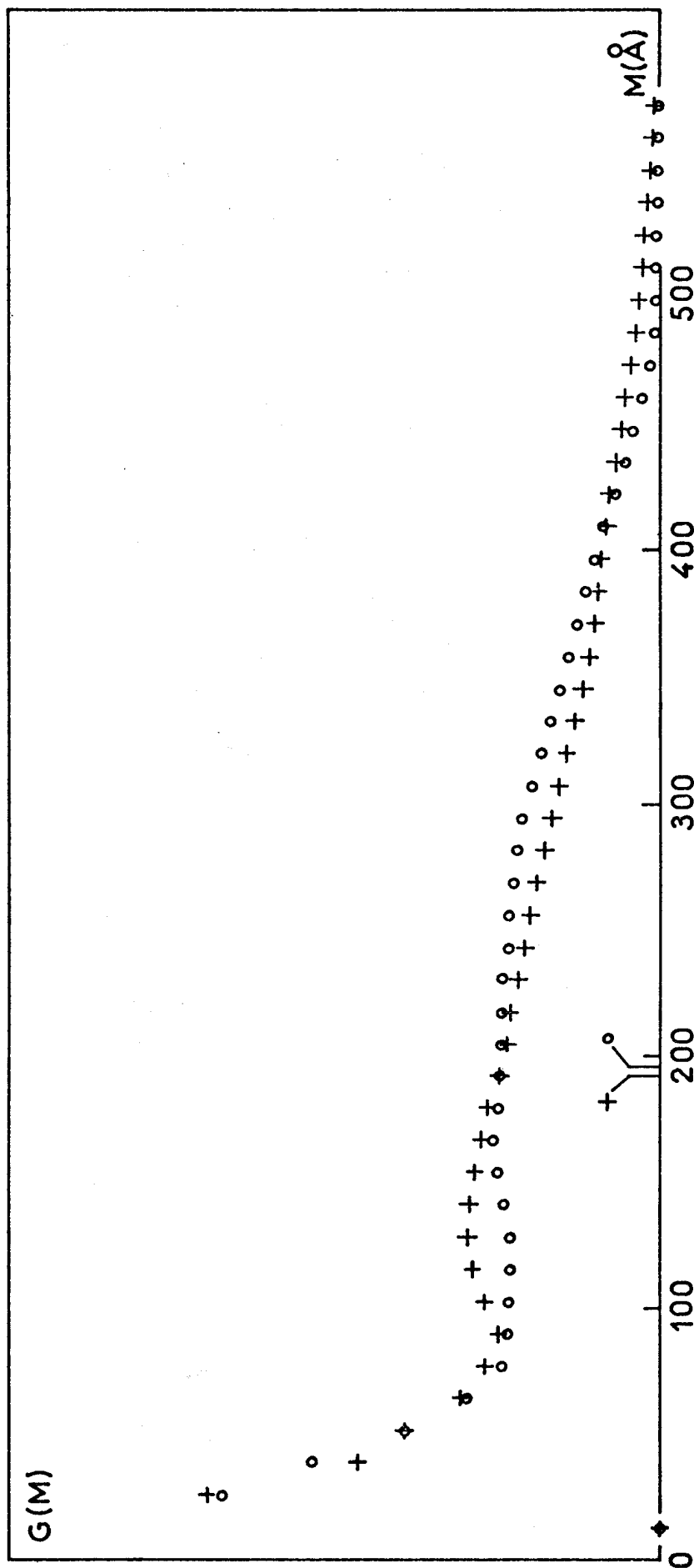


Figure 4.3. - Fonctions de répartition pondérales, observée (+) et calculée (o), d'un échantillon d'hydroxyde de nickel composite ($C_A = 0,2584$). Les dimensions moyennes \bar{M}_1 correspondantes sont matérialisées sur l'axe des abscisses.

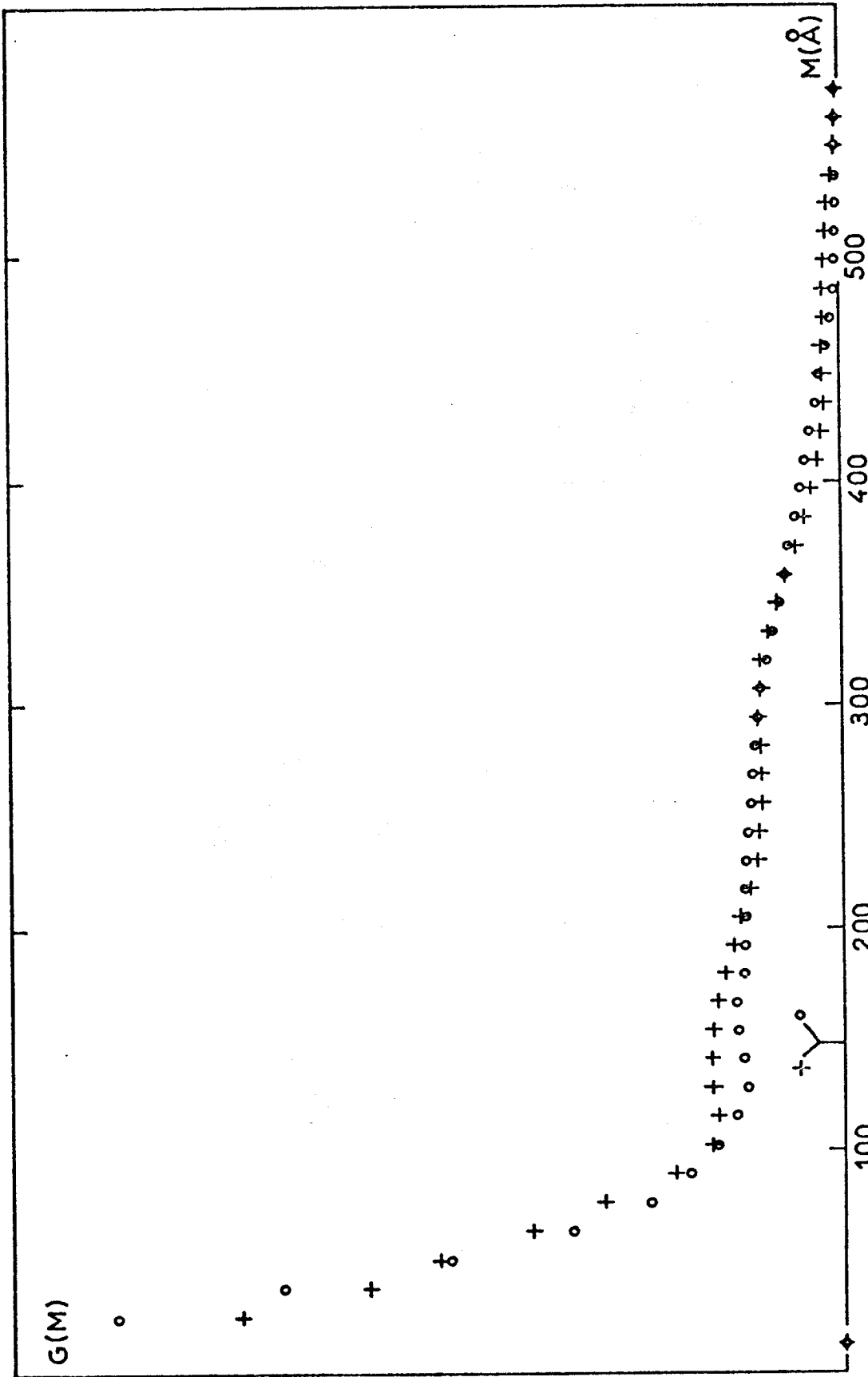


Figure 4.4. - Fonctions de répartition pondérales, observée (+) et calculée (o), d'un échantillon d'hydroxyde de nickel composite ($C_A = 0,5$). Les dimensions moyennes \bar{M}_1 correspondantes sont matérialisées sur l'axe des abscisses.

perturbations affectant les fonctions de répartition des dimensions des domaines de Bragg. Par ailleurs, l'exemple test constitué par l'étude d'échantillons composites, ne doit pas être considéré comme une preuve définitive de la fiabilité de ces distributions, puisque le processus de vérification est interne à ces méthodes. Cependant, les résultats mettent en évidence, dans un cas difficile, une bonne cohérence entre la théorie et l'expérience. Ils traduisent aussi l'efficacité de la méthode proposée pour régulariser les fonctions de répartition. Il convient de préciser que cette caractéristique de la méthode ne doit pas dispenser l'expérimentateur d'apporter le plus grand soin tant pour l'enregistrement des données expérimentales (afin de minimiser la propagation de certaines erreurs) que pour le traitement de ces informations.

CHAPITRE V

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MECANISME REACTIONNEL

DE LA TRANSFORMATION D'UN HYDROXYNITRATE

DE NICKEL EN HYDROXYDE

1. - INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent a été décrite une méthode originale de régularisation des fonctions de répartition des dimensions des domaines de Bragg. Un exemple expérimental a permis de montrer que ces distributions corrigées pouvaient être considérées comme physiquement significatives. Nous nous proposons de décrire, dans ce dernier chapitre, une application physico-chimique de cette méthode.

La transformation lente en milieu aqueux d'un hydroxynitrate de nickel en hydroxyde est suivie à l'aide de l'analyse des profils de raie de diffraction des rayons X. L'objet essentiel de cette étude est de mettre en évidence l'évolution des fonctions de répartition des longueurs

de colonnes de mailles dans les deux phases solides. Bien que cette étude ne soit pas exhaustive, il nous semble que certains des renseignements déduits de l'analyse des pics de diffraction X, peuvent contribuer à l'interprétation du mécanisme réactionnel ; c'est ce que nous tenterons d'expliciter.

2. - GENERALITES.

L'hydroxynitrate de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_{1+s}(\text{NO}_3)_{1-s}$ ($0,288 < s < 0,452$) cristallise dans le système hexagonal ($a = 3,13 \text{ \AA}$; $c = 6,90 \text{ \AA}$) [55] [56]. Il appartient au type I de la classification cristallographique proposée par Louër, Louër et Grandjean [57] pour les hydroxynitrates de métaux bivalents. Sa structure dérive de l'hydroxyde correspondant (c'est-à-dire du type brucite) par remplacement de certains ions hydroxyle par des ions nitrate ; cette modification entraîne un écartement des feuillets de type brucite (cf. fig. 5.1). L'hydroxysel

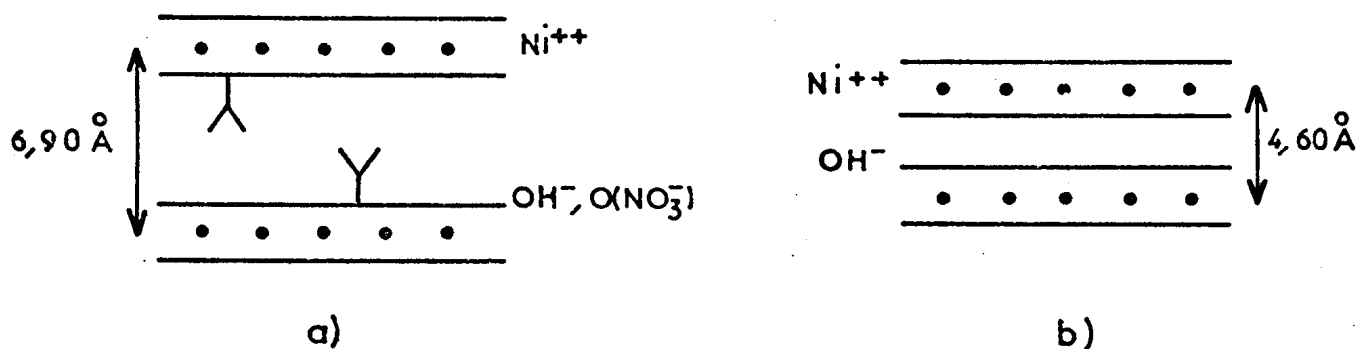


Figure 5.1. - Représentation schématique de l'empilement des couches dans $\text{Ni}(\text{OH})_{1+s}(\text{NO}_3)_{1-s}$ (a) et dans $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (b).

apparaît lors de la pyrolyse du nitrate de nickel dihydraté entre 115 et 210°C, température au-delà de laquelle il commence à se transformer en oxyde NiO. Lors de son apparition vers 115°C, il présente des défauts de cristallisation : désordres planaires de type turbostratique et fluctuations dans les espacements interfeuilletés [56] [58]. Gallezot et Prettre [56], ainsi que Louër [58], ont montré que lorsque la température s'élève, l'hydroxysel se réorganise parallèlement à un appauvrissement en ions nitrate ; ainsi les fluctuations dans les espacements interfeuilletés deviennent tout à fait négligeables vers 200°C. On peut alors considérer que la petite dimension des cristallites est pratiquement seule responsable de l'élargissement des réflexions 0 0 1.

L'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ cristallise dans le système hexagonal ($a = 3,12 \text{ \AA}$; $c = 4,60 \text{ \AA}$). Un échantillon d'hydroxyde, résultant de l'hydrolyse d'hydroxynitrates de nickel a déjà fait l'objet d'une étude par analyse des profils de raies de diffraction des rayons X : Louër, Weigel et Langford [21] ont déterminé la morphologie des domaines de diffraction cohérente et vérifié que l'élargissement des réflexions était essentiellement dû à la petite taille des cristallites. Les cristallites ont une forme moyenne se rapprochant d'un "cylindre aplati" suivant [0 0 1].

3. - CONDITIONS EXPERIMENTALES

L'hydroxynitrate de nickel a été obtenu par thermolyse, sous la pression atmosphérique, du nitrate de nickel hexahydraté. La pyrolyse

a été réalisée dans une étuve, avec une élévation de température de 5°C tous les deux jours. Le sel de départ était d'origine Merck "pro analysi" et a été recristallisé dans l'eau distillée. L'expérience a été arrêtée à 208°C, la composition chimique de l'hydroxynitrate, déduite de l'analyse thermogravimétrique est $\text{Ni}(\text{OH})_{1,55}(\text{NO}_3)_{0,45}$.

L'hydrolyse de l'hydroxysel étant très lente à la température ambiante, en milieu neutre, la réaction chimique a été réalisée à 50°C dans un bain thermostaté régulé à $\pm 0,1^\circ\text{C}$. L'hydroxysel est placé avec de l'eau distillée dans un récipient clos. Une deuxième expérience a été réalisée en milieu désionisé, dans les mêmes conditions de température ; l'hydroxynitrate est alors introduit avec de l'eau distillée, dans des sacs à dialyse en cellulose d'une capacité de 5 cm³ environ. Ces sacs sont placés dans un récipient de 2 litres d'eau distillée qui est renouvelée quotidiennement. Des échantillons de la phase solide sont prélevés dans le temps et analysés par diffraction des rayons X.

L'enregistrement discrétisé des réflexions 002 de l'hydroxysel et 001 de l'hydroxyde a été effectué suivant les conditions expérimentales décrites au paragraphe II.-4.2.1. (l'enregistrement d'une raie demande une semaine environ). La déconvolution a été réalisée à l'aide de la méthode LWL en utilisant les raies 200 de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 2 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et 111 de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ comme raies standards.

L'analyse quantitative du mélange binaire d'hydroxynitrate et d'hydroxyde de nickel a été effectuée, à l'aide du diffractomètre, d'après les surfaces des réflexions 001 de l'hydroxyde et 002 de

l'hydroxysel (il est nécessaire de tenir compte des surfaces et non plus des intensités maximales en raison de l'état de division très élevé des deux solides et de l'évolution de cet état). Un étalonnage, réalisé à partir de mélanges en proportions pondérales connues, permet de relier le titre massique, α , de l'hydroxyde au titre apparent α' relatif aux distributions d'intensités (fig. 5.2.).

$$\alpha = \frac{\text{masse de Ni(OH)}_2}{\text{masse de Ni(OH)}_2 + \text{masse de Ni(OH)}_{1,55}(\text{NO}_3)_{0,45}}$$

Nous utiliserons ce coefficient α , qui varie de 0 à 1, pour caractériser l'avancement des réactions. Il sera porté en fonction d'un temps

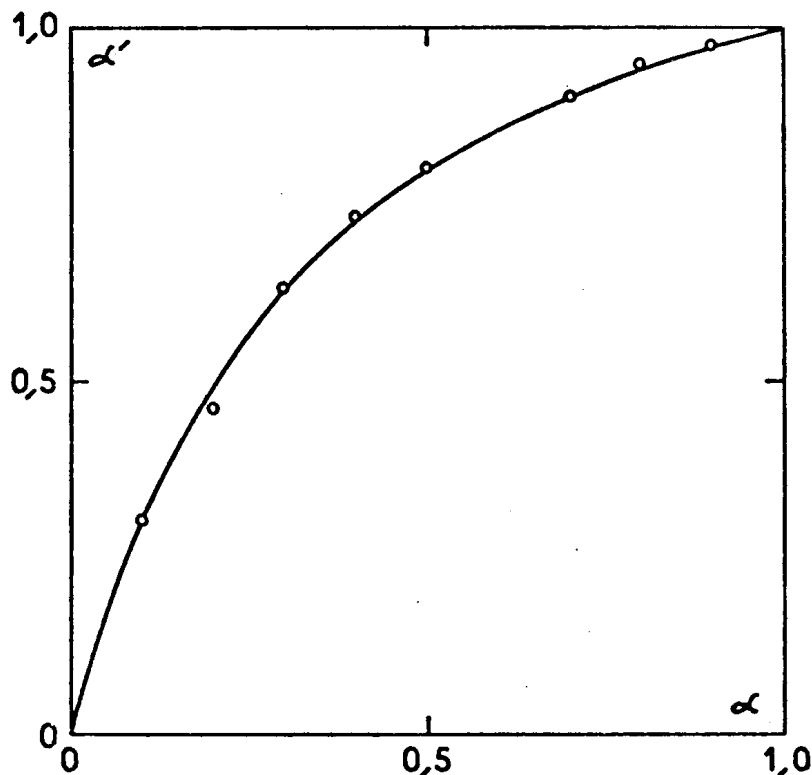


Figure 5.2. - Courbe d'étalonnage du titre massique apparent α' de Ni(OH)_2 , déduit des surfaces des réflexions, en fonction du titre réel α dans un mélange.

réduit τ [59] obtenu en faisant le rapport du temps courant t au temps $t(\alpha=1)$ nécessaire pour obtenir la transformation totale de l'hydroxynitrate.

4. - RESULTATS ET INTERPRETATION

4.1. - Hydrolyse à 50°C dans l'eau distillée.

4.1.1. - Courbe cinétique de la réaction.

L'avancement de la réaction en fonction du temps est représenté sur la figure (5.3). Elle reproduit l'évolution du coefficient α (titre massique de $\text{Ni}(\text{OH})_2$) en fonction du temps réduit $\tau = t/t(\alpha=1)$. La courbe cinétique est pratiquement linéaire jusqu'à $\tau = 0,4$, et présente au delà une pente continuellement décroissante. La concentration en ions $[\text{H}^+]$, déterminée par pH-métrie dans la solution surnageante, diminue régulièrement en fonction de τ (cf. fig. 5.4) et se stabilise à $\text{pH} \approx 6,38$ en fin de réaction ($t = 552$ heures).

4.2.2. - Evolution de l'épaisseur moyenne des cristallites.

Le traitement des raies 002 de l'hydroxynitrate et 001 de l'hydroxyde a été réalisé à l'aide de la méthode de la variance et de l'analyse de Fourier. Le tableau (5.1) rassemble les dimensions moyennes des colonnes de mailles constituant les domaines de Bragg, perpendiculairement aux feuilletts, obtenues pour les deux solides. Les résultats déduits de l'analyse de Fourier sont reproduits

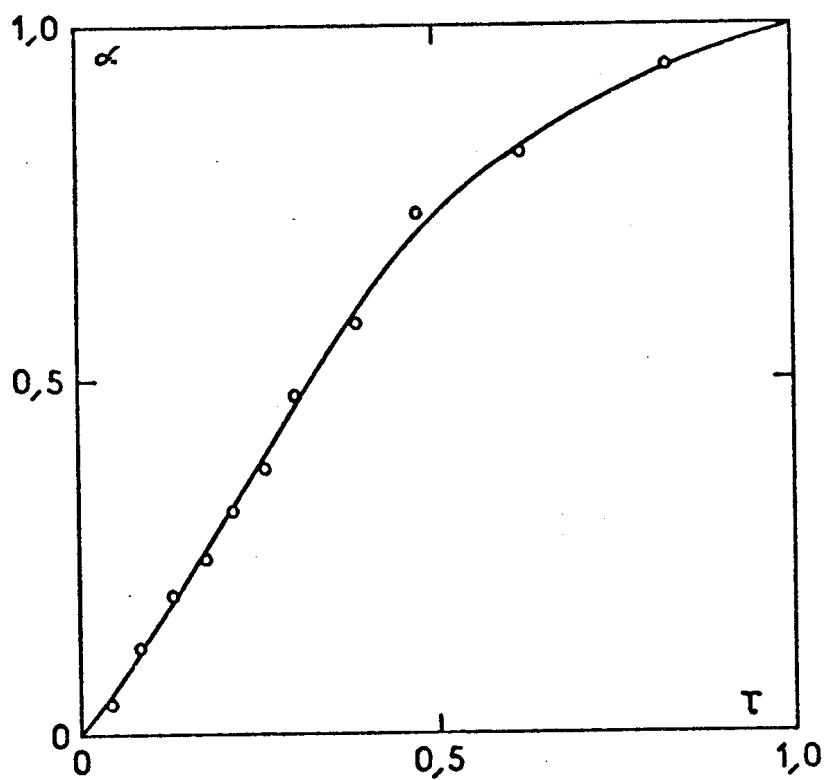


Figure 5.3. - Courbe $\alpha = f(\tau)$ relative à l'hydrolyse de $Ni(OH)_{1,55}(NO_3)_{0,45}$.

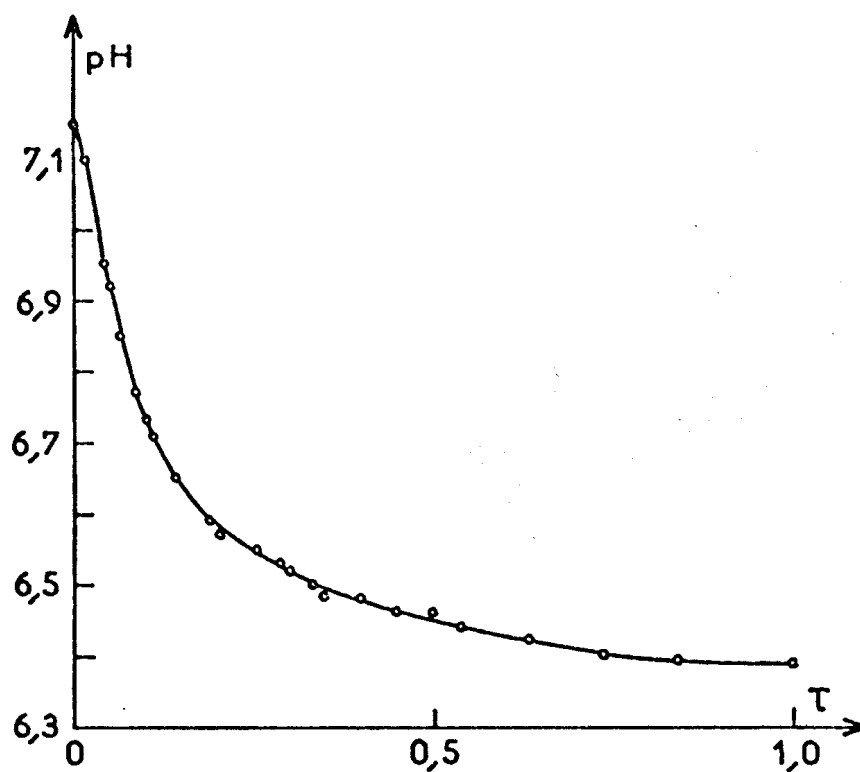


Figure 5.4. - Evolution du pH en fonction du temps réduit.

	TEMPS		DIMENSIONS MOYENNES (Å)				ERREURS QUADRATIQUES	
	t (heures)	τ	ϵ_k	\bar{M}	\bar{M}_1	$E_h (x10^6)$	$E_f (x10^6)$	
Ni(OH) _{1,55} (NO ₃) _{0,45} (Raie 0 0 2)	0	0,0000	141	164	231	3,915	0,624	
	24	0,0435	144	167	243	4,117	0,334	
	72	0,1304	154	178	247	5,652	0,622	
	144	0,2608	164	185	250	6,195	0,571	
	216	0,3913	166	189	253	6,573	0,889	
	360	0,6522	176	204	262	10,046	1,553	
	552	1,0000	000	000	000	—	—	
Ni(OH) ₂ (Raie 0 0 1)	0	0,0000	000	000	000	—	—	
	72	0,1304	121	97	228	6,621	6,299	
	216	0,3913	116	108	247	8,178	0,927	
	552	1,0000	106	119	247	6,531	4,488	
	936	1,6956	123	139	267	10,981	0,977	
	2376	4,3043	144	157	286	34,724	3,813	

Tableau 5.1. - Evolution des dimensions des deux solides en fonction du temps (hydrolyse de Ni(OH)_{1,55}(NO₃)_{0,45} dans l'eau distillée à 50°C).

E_h : erreur quadratique sur $h(x)$ lors de la déconvolution par la méthode LWL.

E_f : erreur quadratique sur $f(x)$ relative à la méthode de correction des fonctions de répartition.

sur les figures (5.5) et (5.6) en fonction du temps réduit.

Rappelons que \bar{M} caractérise la moyenne de la répartition numérique $P(M)$ tandis que \bar{M}_1 est la moyenne de la répartition pondérale $G(M)$.

REMARQUE

Le tableau (5.1) fait ressortir une nouvelle fois l'écart existant entre les dimensions ϵ_k (variance) et ϵ_F (analyse de Fourier ; \bar{M} dans le tableau) (cf. § III.-3.2). D'autre part, les difficultés de la déconvolution apparaissent clairement liées à l'élargissement des profils de raies. En effet, l'erreur quadratique E_h caractérisant la précision de l'opération de déconvolution augmente rapidement avec les dimensions des cristallites.

4.1.3. - Fonctions de répartition.

L'un des objectifs essentiels de ce travail était de suivre l'évolution des distributions de tailles des colonnes de mailles perpendiculairement aux feuillets au cours de la réaction chimique. Nous reproduisons figures (5.7) et (5.8) les distributions pondérales $G(M)$ pour les deux phases. Elles ont été déterminées à l'aide de la méthode de correction originale décrite au chapitre IV. Il convient de noter que ces fonctions de répartition sont représentées à surface égale pour chacune des deux séries.

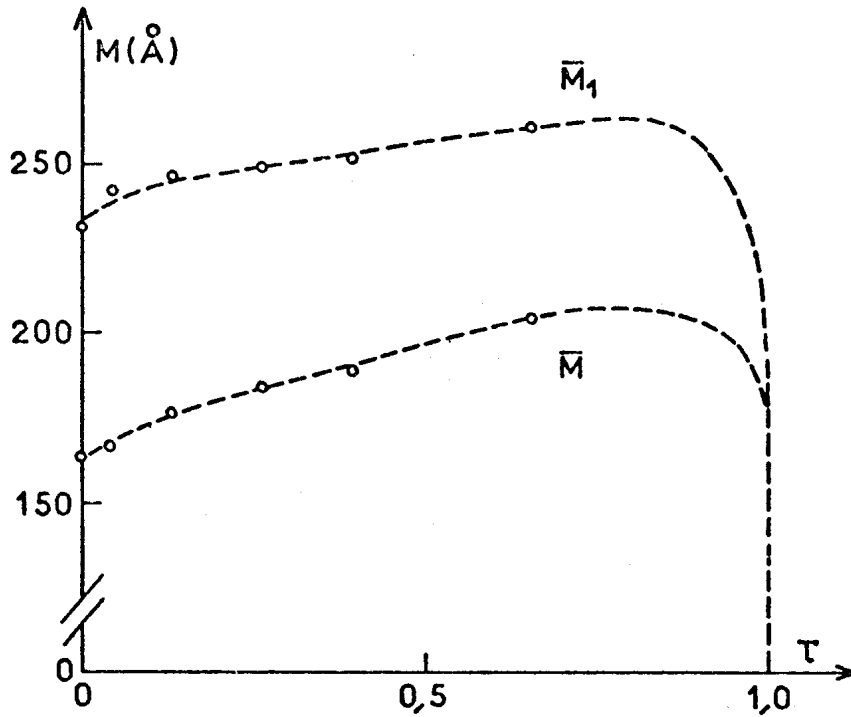


Figure 5.5. - Evolution des dimensions moyennes ($\perp (001)$) de $\text{Ni(OH)}_{1,55}(\text{NO}_3)_{0,45}$ en fonction de temps réduit τ .

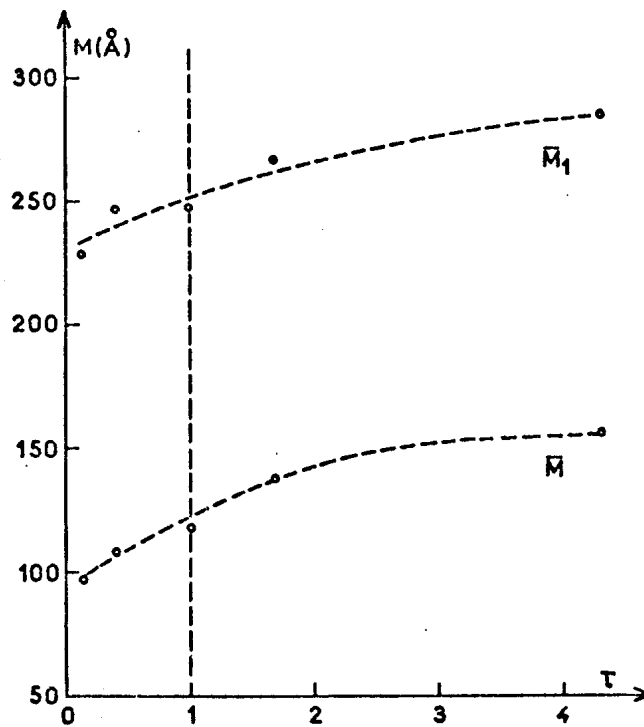


Figure 5.6. - Evolution des dimensions moyennes ($\perp (001)$) de Ni(OH)_2 en fonction du temps réduit. La droite discontinue parallèle à l'axe des ordonnées matérialise la fin de la réaction.

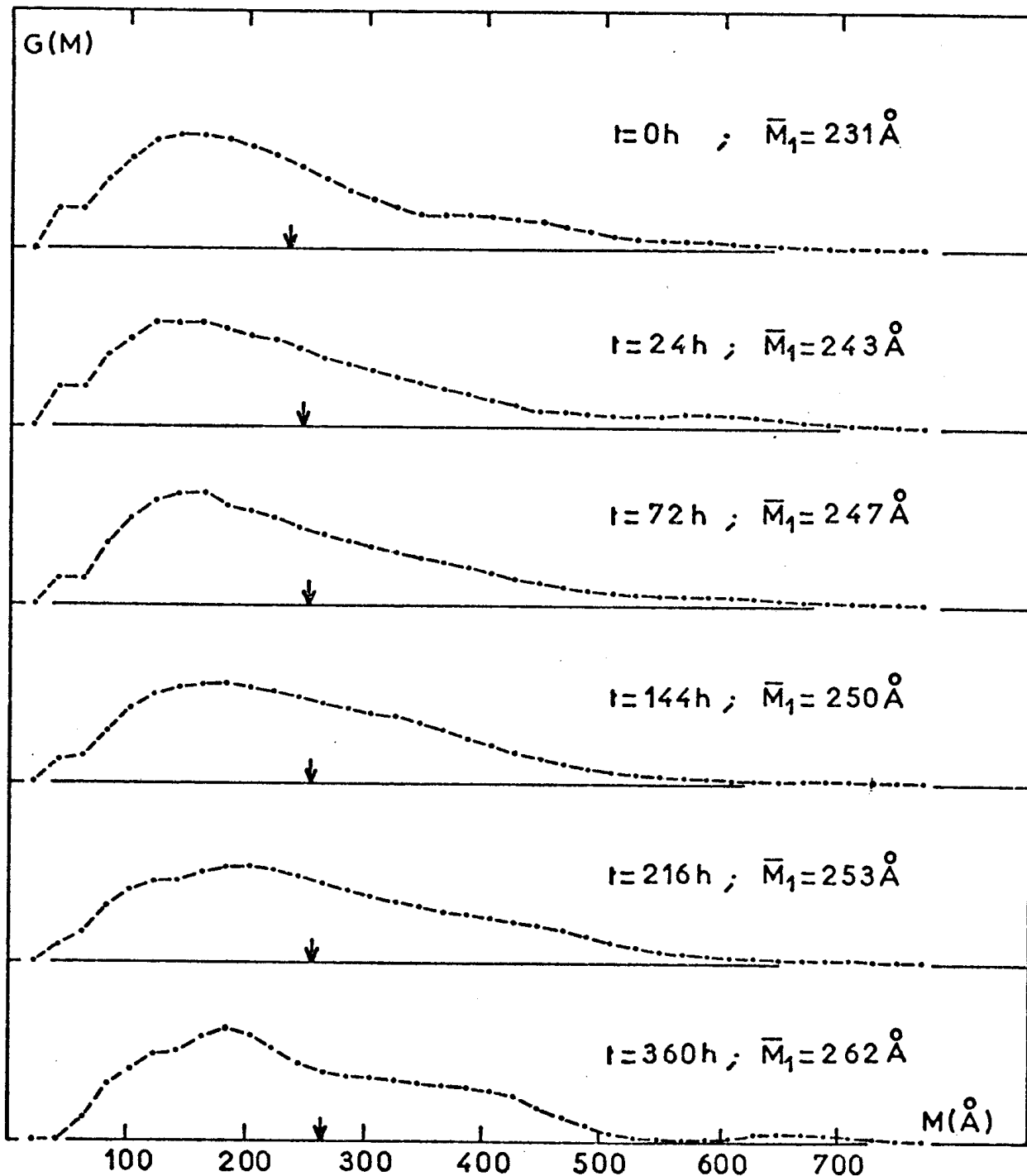


Figure 5.7. - Evolution des fonctions de répartition de taille de $Ni(OH)_{1.55}(NO_3)_{0.45}$. Les flèches matérialisent la position des moyennes \bar{M}_1 .

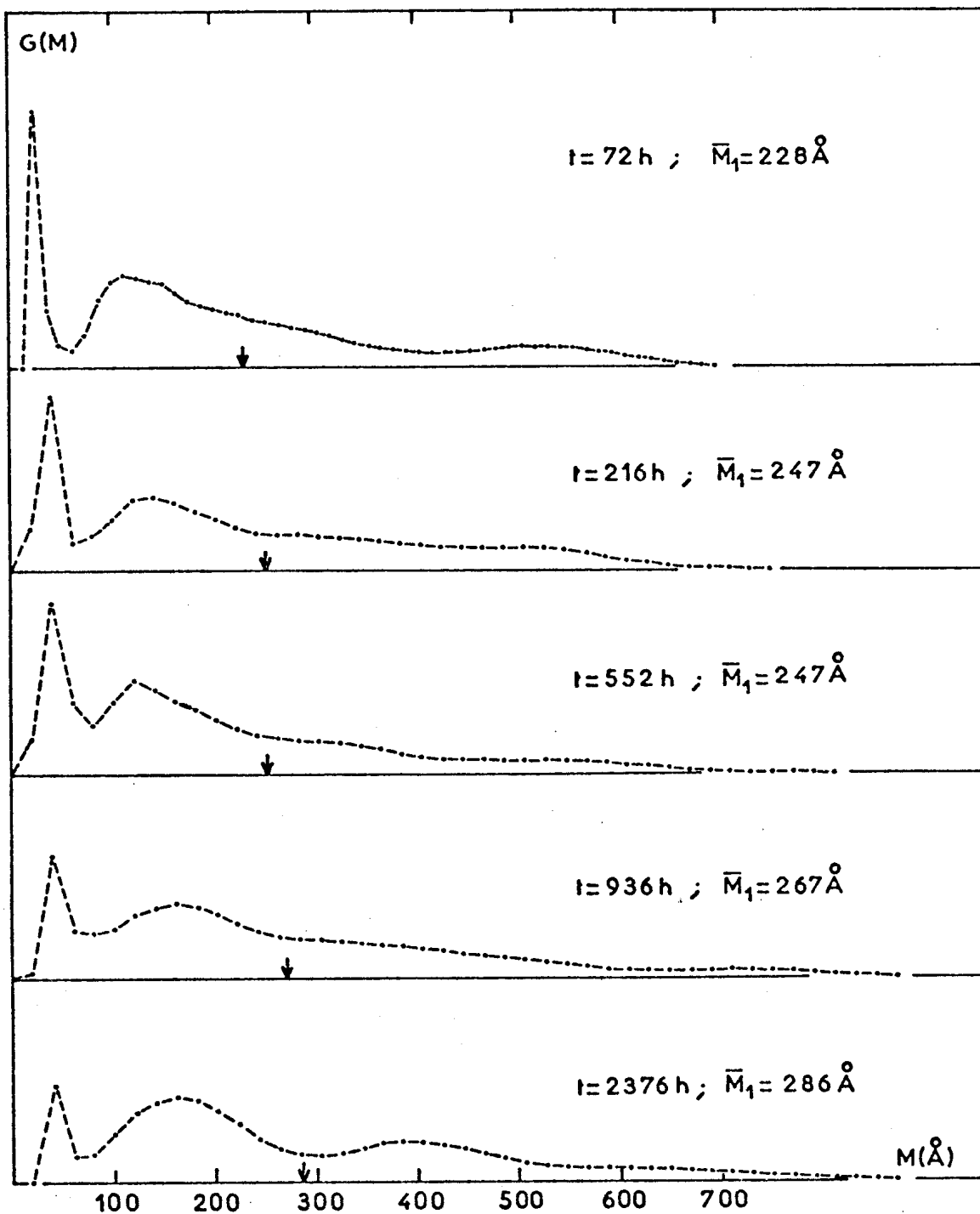


Figure 5.8. - Evolution des fonctions de répartition de taille de Ni(OH)₂. La position des moyennes \bar{M}_1 est matérialisée par une flèche. La fin de la réaction d'hydrolyse se situe à t = 552 heures.

4.1.4. - Interprétation des résultats déduits de l'analyse des profils de raies de diffraction X.

Les résultats mettent en évidence deux phénomènes essentiels :

- Anisotropie de la dégradation des cristallites d'hydroxynitrate.

Au cours de l'hydrolyse, la variation des dimensions moyennes des colonnes de mailles, perpendiculairement aux feuillets de l'hydroxynitrate, est d'environ 20 % (cf. fig. 5.5). Cette variation est assez régulière pour conduire à la remarque *a priori* paradoxale : *l'épaisseur moyenne des cristallites d'hydroxynitrate augmente lors de sa conversion en hydroxyde.*

Pour expliquer ces résultats, il faut admettre une dégradation anisotrope des cristallites : elle s'effectue dans les directions $[hk0]$. Cette constatation est en accord avec la structure de l'hydroxysel ; en effet, la cohésion la plus forte se rencontre dans les plans contenant les atomes de nickel.

L'augmentation de la taille moyenne au cours de la réaction peut s'expliquer par le fait que les cristallites d'hydroxynitrate les plus petits, suivant la direction $[001]$, disparaissent les premiers. Ceci provoque un déplacement progressif du centre de gravité \bar{M}_1 des répartitions pondérales vers des valeurs plus grandes. L'évolution des distributions représentée figure (5.7) met en évidence ce phénomène de disparition plus rapide des petits cristallites.

Il faut noter que, suivant le mode de dégradation de l'hydroxynitrate, ce sont naturellement les petits cristallites suivant les directions $[hk0]$ qui doivent disparaître les premiers. On peut donc conclure qu'il existe une relation de proportionnalité entre les dimensions suivant ces directions et suivant la direction $[001]$: les cristallites les moins épais sont aussi les moins larges.

- Croissance des cristallites d'hydroxyde.

La figure (5.6) met en évidence une croissance des cristallites d'hydroxyde suivant $[001]$. Cette croissance se poursuit après la fin de la réaction ($\tau=1$), mais les dimensions moyennes tendent à se stabiliser progressivement.

En début de réaction, l'intensité de la réflexion 001 de Ni(OH)_2 est trop faible pour en permettre l'étude ; il n'a donc pas été possible de préciser la dimension des cristallites au moment de leur génèse. Cependant, les fonctions de répartition pondérales (cf. fig. 5.8) permettent de supposer que la dimension des grains à leur apparition est très faible et qu'il existe une croissance très rapide en début de réaction. En effet, la répartition correspondant à $\tau = 0,1304$ (soit en temps réel $t = 72$ heures) présente un maximum très marqué aux environs de 25 \AA ; ce maximum diminue ensuite d'intensité, lorsque τ croît, au profit des dimensions plus élevées.

REMARQUE

L' chantillon A d'hydroxyde de nickel cité au paragraphe

IV.-5.2 provient de l'hydrolyse de $\text{Ni}(\text{OH})_{1,55}(\text{NO}_3)_{0,45}$ en milieu basique (solution aqueuse de soude 4M) à température ambiante. La réaction est dans ce cas complète au bout de 200 heures environ. Le même processus de dégradation de l'hydroxynitrate est observé ; par contre, la croissance des cristallites d'hydroxyde est très faible. La fonction de répartition correspondant à l'échantillon A (cf. fig. 4.2a), prélevé en fin de réaction montre un maximum très intense à 25 Å.

4.1.5. - Observations au microscope électronique.

Quelques clichés des cristallites de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ prélevés en fin de réaction (cf. fig. 5.9) mettent en évidence un phénomène intéressant. Les cristallites observés couchés sur les plans (hk0) (fig. 5.9a) ont en moyenne une dimension de 6000 Å suivant $[001]$; on distingue en fait dans cette position, l'empilement disjoint de différents cristallites dont l'épaisseur (de l'ordre de 200 Å) est en bon accord avec les dimensions mesurées par analyse des profils de raies de diffraction des rayons X. Posés à plat sur les plans (001) (fig. 5.9b), les cristallites présentent une morphologie hexagonale et semblent également constitués d'un assemblage de plus petits cristallites.

4.2. - Essai d'interprétation du mécanisme réactionnel.

Ce travail avait pour objectif de suivre l'évolution d'une réaction chimique par analyse fine des profils de raies de diffraction des rayons X. Seules les phases solides en présence ont donc été

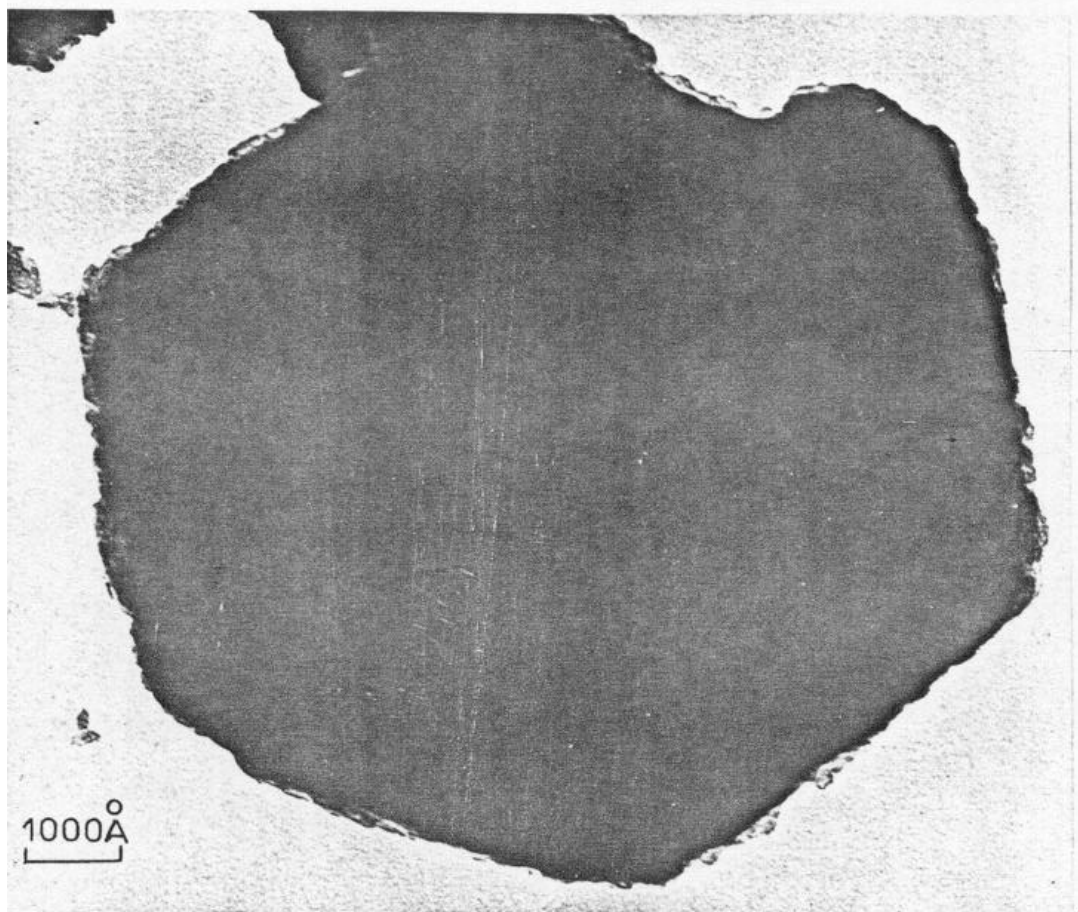
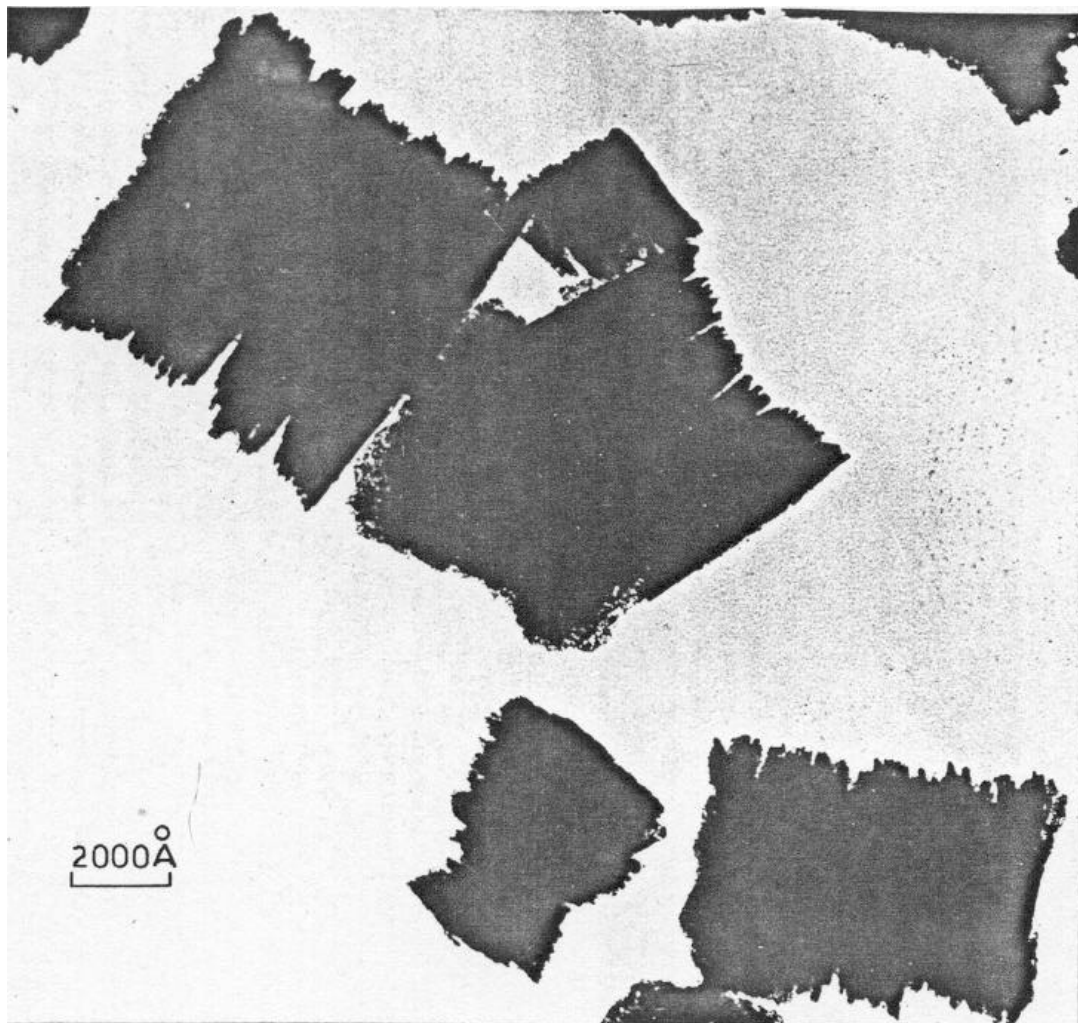


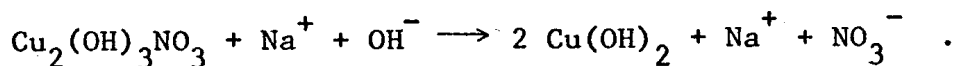
Figure 5.9. - *Micrographies électroniques de Ni(OH)₂.*

étudiées. Il est certain qu'une étude complète aurait nécessité de suivre l'évolution de certains paramètres caractérisant la solution par des méthodes analytiques, conductimétriques.... Ceci sortait du cadre fixé à ce travail. Toutefois, il nous semble raisonnable d'examiner des hypothèses de mécanisme réactionnel à la lumière des résultats décrits précédemment. Avant une telle interprétation, nous rappellerons quelques données bibliographiques qui peuvent aider à la compréhension du phénomène.

4.2.1. - Rappels bibliographiques.

L'évolution de précipités d'hydroxyde de nickel (et d'hydroxydes de type brucite) obtenus à partir de solutions aqueuses de sels neutres a fait l'objet de plusieurs études, notamment par Méring et coll. [60] [61] [62] et Le Bihan et Figlarz [63]. Dans tous les cas, les auteurs obtiennent un hydroxyde mal cristallisé, présentant des défauts de nature turbostratique et des défauts d'empilement (apparition de bandes supplémentaires dans la région des petits angles de Bragg). Au cours du vieillissement, ils observent une recristallisation du solide. Méring et coll. ont décrit le processus de croissance : celle-ci s'effectue par accollement de cristallites élémentaires formant finalement des individus de grande taille ayant une morphologie hexagonale.

Par ailleurs, il est intéressant de noter l'étude au microscope électronique, réalisée par Oswald [64], concernant la réaction suivante :



A partir de la morphologie d'un cristal d'hydroxynitrate et du pseudomorphe obtenu après réaction, ainsi que des relations cristallographiques d'orientation, l'auteur conclut au caractère topotactique de la transformation. Il convient de noter que cet hydroxynitrate appartient au type I de la classification structurale proposée par Louër, Louër et Grandjean [57] de même que l'hydroxysel étudié dans ce travail.

4.2.2. - Hypothèses de mécanisme réactionnel.

Il est possible d'émettre, *a priori*, plusieurs hypothèses compatibles avec nos observations pour expliquer le mécanisme de la transformation de l'hydroxynitrate de nickel en hydroxyde. Nous en retiendrons trois, que l'on peut classer en deux types, en fonction du rôle attribué à la solution.

4.2.2.1. - Transformation à l'état solide (topotaxie).

L'hypothèse de transformation à l'état solide suppose une diffusion, en sens contraire entre les feuillets de l'hydroxynitrate, des ions OH^- et NO_3^- . L'édifice initial doit alors se fractionner pour conduire à des cristallites d'hydroxyde élémentaires. Cette fragmentation est rendue nécessaire en raison des contraintes importantes introduites dans le réseau par la substitution (la contraction suivant l'axe \vec{c} est de 33 %).

La croissance des cristallites de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ peut s'expliquer

par un accolement des grains élémentaires suivant un processus analogue à celui décrit par Méring.

En raison de la fragmentation de l'édifice cristallin initial, une telle hypothèse peut être qualifiée de pseudo-topographique.

4.2.2.2. - Transformation par l'intermédiaire de la solution.

Dans une telle hypothèse, on doit admettre que l'hydroxynitrate se dissout progressivement dans la solution au cours de la réaction. Lorsque le produit de solubilité de l'hydroxyde de nickel se trouve atteint, celui-ci apparaît au sein de la solution. On peut imaginer deux modes d'apparition des cristallites d'hydroxyde :

- à l'état de précipité au sein de la solution. Dans ce cas, la croissance des cristallites se feraient selon un processus analogue à celui décrit par Méring. Nous éliminerons cette possibilité ; en effet, à aucun moment nous n'avons constaté de bandes supplémentaires aux faibles angles de Bragg dans le diagramme de diffraction X de l'hydroxyde (cf. §. V.-4.2.1) ; l'hydroxyde apparaît d'emblée bien cristallisé.
- il est plus vraisemblable que l'hydroxyde naissant cherche à se déposer sur la surface d'accueil que lui offrent les cristallites de l'hydroxysel. En effet, les plans (001) des deux édifices cristallins sont très peu différents ;

les conditions d'une croissance épitactique sont réunies et aucune contrainte mécanique ne vient limiter la croissance des cristallites d'hydroxyde. Un tel processus peut expliquer le phénomène de dégradation anisotrope de l'hydroxysel.

Pour tenter de trancher entre les deux hypothèses (topotactique et épitactique), nous avons cherché à éliminer de façon continue les ions susceptibles d'apparaître en solution. Pour cela, nous avons reproduit l'expérience précédente en milieu dialysé.

4.3. - Hydrolyse en milieu désionisé.

Le résultat essentiel de cette expérience est constitué par l'apparition et la croissance de cristallites d'hydroxyde de nickel dans les sacs à dialyse. Une telle constatation devrait à elle seule éliminer une hypothèse de mécanisme réactionnel faisant intervenir la solution. Toutefois, il convient d'émettre quelques réserves. Nous reviendrons sur ce problème dans la discussion finale.

4.3.1. - Courbe cinétique de la réaction.

La réaction réalisée en milieu désionisé est environ quatre fois plus rapide qu'en milieu non dialysé (144 h contre 552 h). La courbe représentant le titre massique, α , de l'hydroxyde en fonction du temps réduit, τ , est

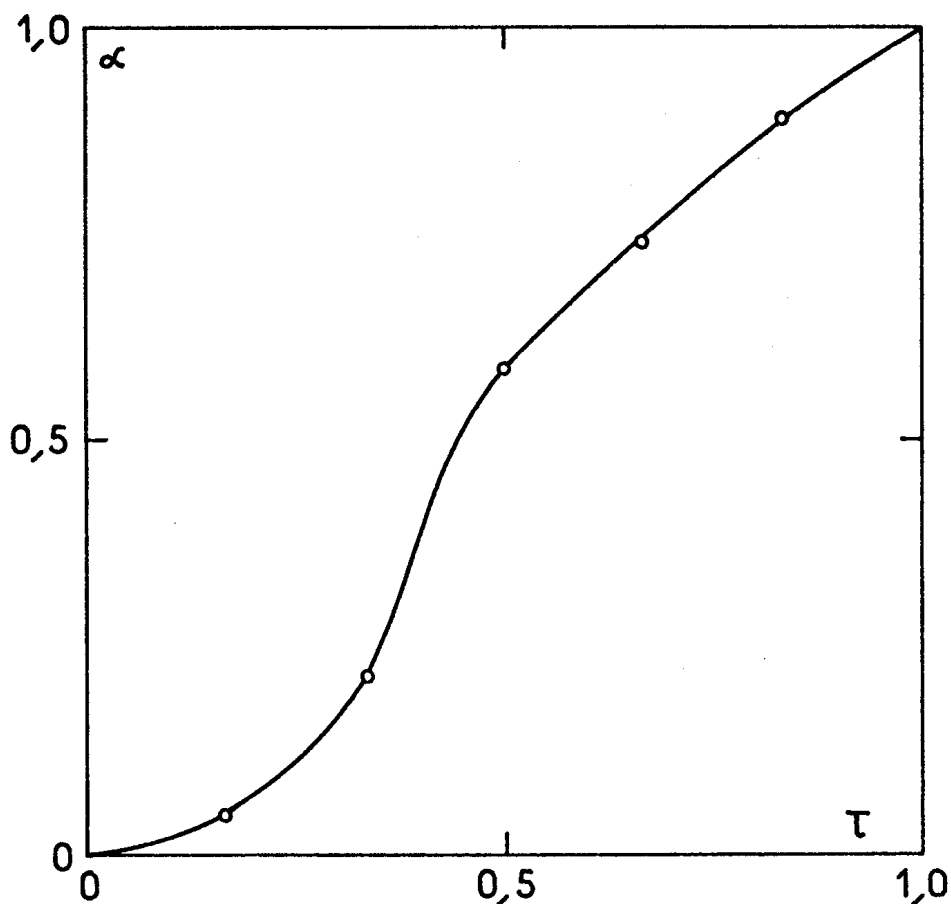


Figure 5.10. - *Courbe $\alpha = f(\tau)$ relative à l'hydrolyse de l'hydroxynitrate en milieu désionisé.*

donnée figure (5.10).

4.3.2. - Dimensions moyennes et fonctions de répartition.

Le tableau (5.2) rassemble les dimensions moyennes des domaines de Bragg observées pour l'hydroxynitrate et l'hydroxyde de nickel, perpendiculairement aux feuillets, en fonction du temps. L'évolution des dimensions pour l'hydroxynitrate est représentée figure (5.11) et pour l'hydroxyde figure (5.12). Ces courbes mettent en évidence un processus de dégradation anisotrope du réactif identique à celui qui a été observé en milieu

	TEMPS		DIMENSIONS MOYENNES (Å)			ERREURS QUADRATIQUES	
	t (heures)	τ	ϵ_k	\bar{M}	\bar{M}_1	$E_h (x10^6)$	$E_f (x10^6)$
Ni(OH) ₂ (Raie 0 0 2) 1,55 (NO ₃) _{0,45}	0	0,0000	141	164	231	3,915	0,624
	24	0,1666	144	162	231	3,534	0,878
	48	0,3333	154	172	250	5,542	0,471
	72	0,5000	164	185	255	6,814	0,714
	96	0,6666	166	198	264	8,054	0,694
	120	0,8333	176	196	261	8,976	0,687
	144	1,000	000	000	000	—	—
Ni(OH) ₂ (Raie 0 0 1)	0	0,0000	00	00	00	—	—
	24	0,1666	56	36	79	0,364	1,237
	48	0,3333	57	58	97	0,795	3,329
	72	0,5000	72	79	127	0,709	1,517
	120	0,8333	114	121	196	2,652	1,995
	264	1,8333	114	143	216	2,441	0,661
	552	3,8333	142	183	248	6,507	0,750

Tableau 5.2. - Evolution des dimensions des deux solides en fonction du temps (hydrolyse en milieu désionisé de Ni(OH)₂ 1,55 (NO₃)_{0,45} dans l'eau distillée à 50°C).
 E_h : erreur quadratique sur $h(x)$ lors de la déconvolution par la méthode L W L.
 E_f : erreur quadratique sur $f(x)$ relatives à la méthode de correction des fonctions de répartition.

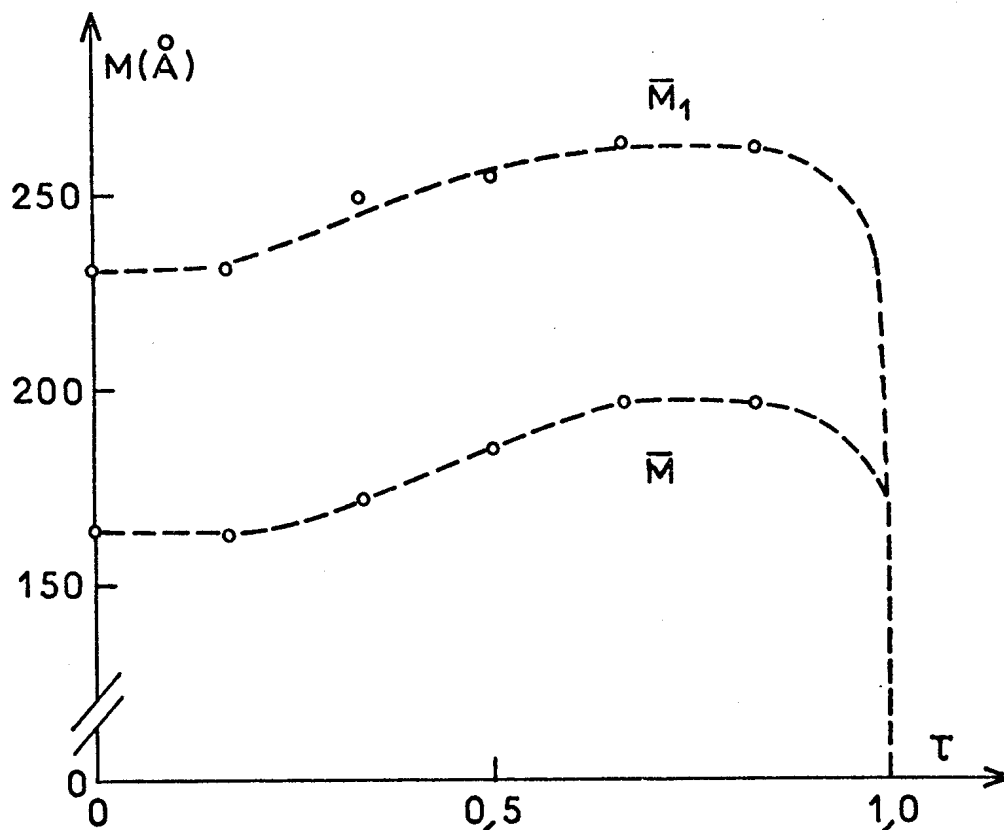


Figure 5. 11. - Evolution des dimensions moyennes de $Ni(OH)_{1,55}(NO_3)_{0,45}$ en fonction du temps réduit τ .

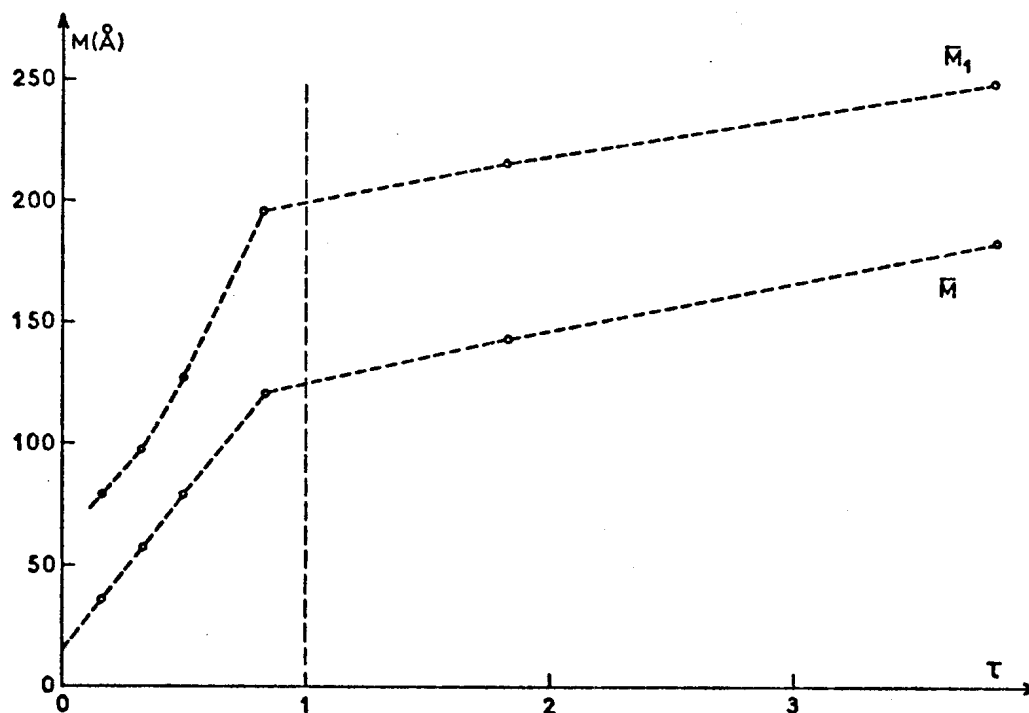


Figure 5. 12. - Evolution des dimensions moyennes de $Ni(OH)_2$ en fonction du temps réduit. La droite discontinue parallèle à l'axe des ordonnées matérialise la fin de la réaction.

non dialysé. Les fonctions de répartition pondérales de l'hydroxynitrate à divers instants de la réaction (cf. fig. 5.13) montrent le même phénomène de disparition plus rapide des petits cristallites du réactif. L'évolution des dimensions des cristallites d'hydroxyde de nickel (cf. fig. 5.12) en fonction du temps réduit présente deux domaines distincts de part et d'autre du temps de fin de réaction ($\tau=1$). Dans ces deux domaines les courbes sont pratiquement linéaires, la pente de la droite au delà de $\tau=1$ est beaucoup plus faible que celle qui est obtenue pendant la réaction. On remarque, par ailleurs, sur les fonctions de répartition pondérales $G(M)$ de l'hydroxyde (fig. 5.14), le même phénomène que dans l'expérience précédente : il existe un maxima bien individualisé centré sur 20-25 Å. Il est intéressant de noter que l'extrapolation de la droite $\bar{M} = f(\tau)$ (fig. 5.12) conduit à une valeur $\bar{M} \approx 20$ Å pour $\tau=0$. Cette valeur pourrait matérialiser la dimension de grains d'hydroxyde à leur apparition.

REMARQUE

L'échantillon B d'hydroxyde de nickel cité au paragraphe IV.-5.2 provient de l'hydrolyse de $\text{Ni}(\text{OH})_{1,55}(\text{NO}_3)_{0,45}$ en milieu désionisé. La fonction de répartition caractérisant cet échantillon est représentée figure (5.14) pour $t = 552$ heures.

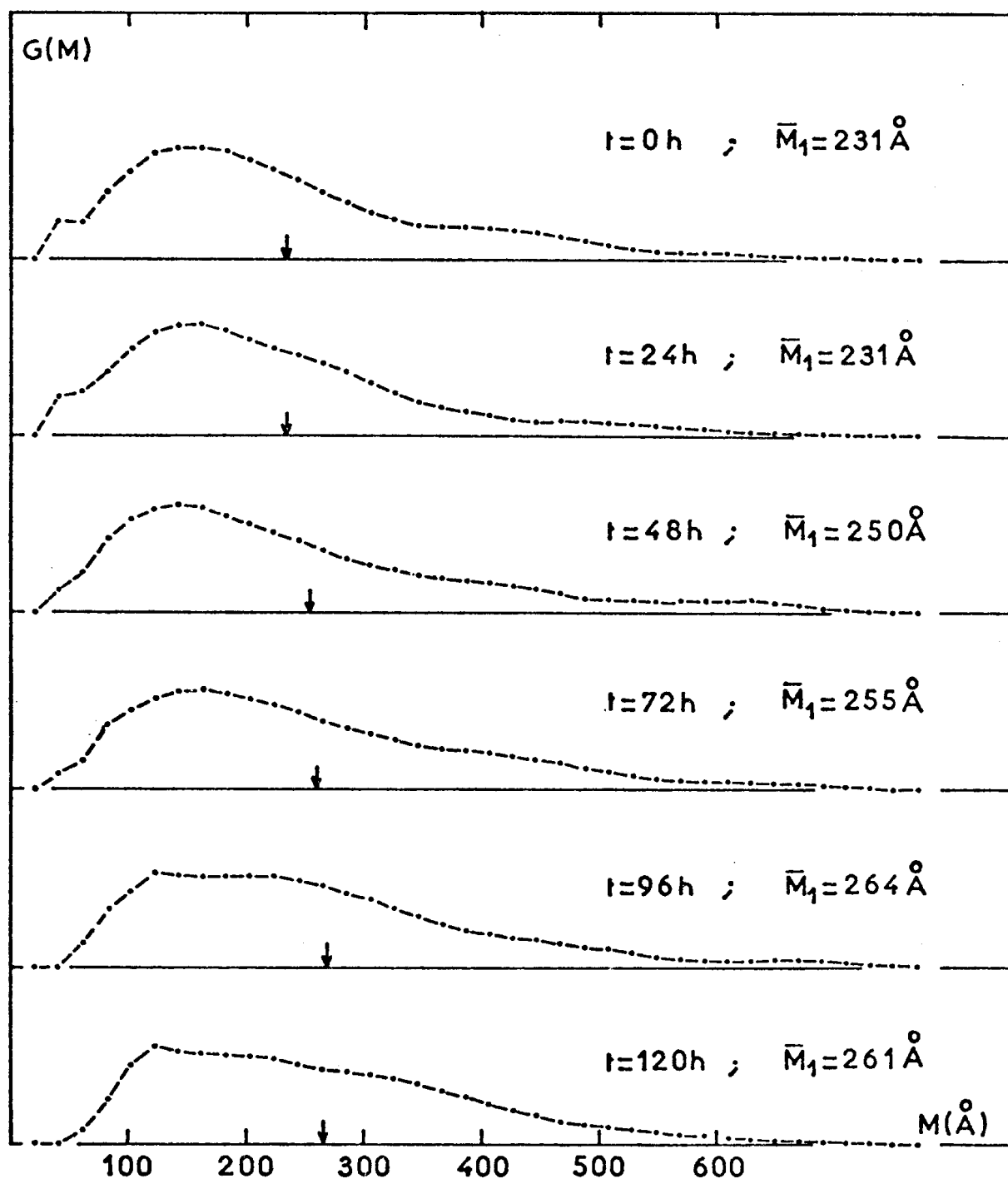
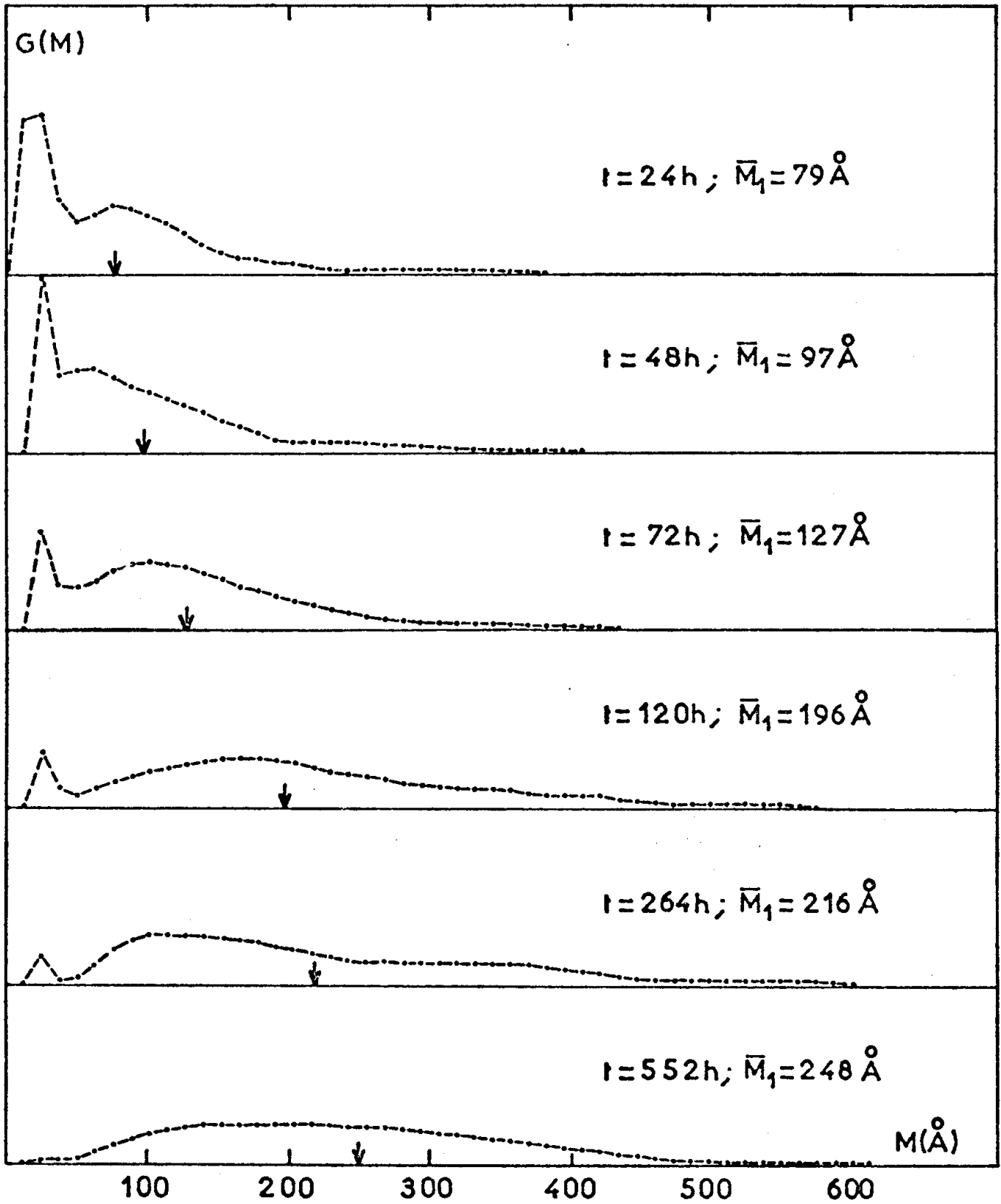


Figure 5.13. - Fonctions de répartition de taille de $\text{Ni}(\text{OH})_{1,55}(\text{NO}_3)_{0,45}$. Les flèches matérialisent la position des moyennes \bar{M}_1 .



4.4. - Corrélations entre cinétique et dimensions des cristallites.

La réaction réalisée en milieu désionisé confirme les observations faites en milieu non dialysé. A la lumière de ces deux expériences, il est possible de faire les deux remarques suivantes :

- la transformation de l'hydroxynitrate se traduit par une augmentation sensible des dimensions moyennes des cristallites perpendiculairement aux plans (0 0 1). Pour les deux expériences, le régime de cette croissance suit relativement bien le régime d'avancement de la réaction (cf. fig. 5.3 et 5.5 ; 5.10 et 5.11). Cette observation va dans le sens de la simultanéité des phénomènes de dégradation de l'hydroxysel et d'apparition de l'hydroxyde. En effet, le paramètre α qui caractérise l'avancement de la réaction dépend des masses des deux solides en présence (cf. § V.- 3).
- la vitesse de croissance des cristallites d'hydroxyde s'effectue en deux régimes. Ce résultat est plus net en milieu désionisé (fig. 5.12) qu'en milieu non dialysé (fig. 5.6). Dans le premier cas, le changement de régime coïncide sensiblement avec la fin de la réaction ($\tau=1$). Si la croissance se poursuit après la fin de l'hydrolyse, le phénomène est beaucoup plus rapide tant qu'il demeure de l'hydroxynitrate.

5. - DISCUSSION SUR LE MECANISME REACTIONNEL.

Deux hypothèses ont été proposées au paragraphe V.-4.2.2. pour expliquer le mécanisme de la transformation de l'hydroxynitrate en hydroxyde. A partir des différents résultats que nous avons exposés, il nous semble que le mécanisme de type pseudo-topotactique, avec une croissance de l'hydroxyde par accollement de grains élémentaires, est le plus vraisemblable. On peut relever un certain nombre de faits en sa faveur.

- L'expérience réalisée en milieu dialysé a montré que le phénomène présente des caractéristiques comparables à celles qui ont été observées en milieu non désionisé. La vitesse plus grande de la seconde réaction peut s'expliquer par un apport continu en ions OH^- et l'évacuation des ions NO_3^- dû au renouvellement quotidien du milieu liquide. On peut noter que la courbe de variation du pH en milieu non dialysé traduit l'appauvrissement de la solution en ions OH^- lorsque la réaction progresse (cf. fig. 5.4).

Cette expérience est donc en faveur de l'hypothèse topotactique. Toutefois, on peut émettre la réserve suivante : un gradient de concentration en ions Ni^{++} et OH^- pourrait s'établir au voisinage de la phase solide. Dans une telle éventualité, les ions réagiraient avant leur évacuation pour donner de l'hydroxyde de nickel selon l'hypothèse épitactique. La remarque qui suit n'est guère compatible avec cette possibilité.

- Dans le cas d'une transformation de type épitactique, on devrait observer, en milieu dialysé, un arrêt de la croissance des cristallites d'hydroxyde de nickel. La figure (5.12) montre nettement qu'il n'en est rien. L'augmentation de la taille des domaines de Bragg, ultérieurement à la fin de la réaction, s'expliquerait alors par un processus d'accolement. D'autre part, les fonctions de répartition des épaisseurs des cristallites d'hydroxyde de nickel (fig. 5.8 et 5.14) montrent l'existence de grains de faibles tailles durant toute la réaction. A une croissance de type épitactique devraient correspondre des distributions présentant un seul maxima se déplaçant progressivement vers les dimensions croissantes. Les résultats suggèrent plutôt une génération continue de petits cristallites.
- Les clichés de microscopie électronique laissent apparaître les possibilités d'accolement des cristallites suivant les plans (001) (fig. 5.9a). L'observation de ces plans montre une morphologie hexagonale (fig. 5.9b). Bien que ce dernier cliché ne permette pas de distinguer nettement la partie centrale des hexagones, les irrégularités des arêtes laissent deviner des cristallites élémentaires plus petits.
- Enfin, les travaux d'Oswald [64] sur l'hydrolyse d'un hydroxynitrate de cuivre, présentant des analogies structurales avec l'hydroxynitrate de nickel étudié ci-dessus, sont aussi en faveur de l'hypothèse topotactique.

6. - CONCLUSION

Au cours de ce chapitre, nous avons suivi l'évolution d'une réaction chimique par analyse fine des profils de raies de diffraction des rayons X. C'est à notre connaissance la première fois qu'une telle étude a été envisagée. Elle a permis de donner une nouvelle illustration de la cohérence des fonctions de répartition des longueurs de colonnes de mailles dans un échantillon pulvérulent. De plus, elle montre que la transformation de l'hydroxynitrate de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_{1,55}(\text{NO}_3)_{0,45}$ en hydroxyde est vraisemblablement de type pseudo-topotactique. Précisons toutefois que les seules caractéristiques clairement mises en évidence à partir de l'analyse des profils de raies de diffraction des rayons X sont :

- la dégradation anisotrope des cristallites d'hydroxynitrate.
- l'augmentation de l'épaisseur moyenne des cristallites d'hydroxynitrate. Ce résultat apparemment paradoxal a été expliqué à l'aide des fonctions de répartition.
- la croissance des cristallites d'hydroxyde de nickel, ainsi que la génération de cristallites de petites tailles tout au long de la réaction.

CONCLUSION GENERALE

Nous avons mis au point deux méthodes originales qui contribuent à l'interprétation des profils de raies de diffraction des rayons X. La première permet l'évaluation directe des coefficients de Fourier du profil de raie "vrai" caractéristique d'un échantillon. Cette méthode conduit à des résultats comparables à ceux qui sont donnés par la méthode de Stokes, toutefois son application doit être limitée à l'étude des solides fortement écrouis ou très divisés ; en effet, son domaine d'application apparaît plus réduit que celui de la méthode directe de déconvolution LWL. La deuxième méthode permet de régulariser les fonctions de répartition de taille des domaines de Bragg. L'étude d'échantillons composites d'hydroxyde de nickel a permis de montrer la cohérence de ce procédé.

L'objectif de ce travail était de dégager le type d'information que le physico-chimiste peut attendre de l'analyse des profils de raies de diffraction des rayons X par des solides très divisés. Pour cela, nous avons suivi la variation de la forme des raies au cours d'une réaction chimique. Ainsi, l'étude de la transformation lente d'un hydroxynitrate de nickel en hydroxyde a mis en évidence

une évolution des fonctions de répartition des diamètres cristallins. C'est à notre connaissance la première fois qu'une telle application physico-chimique était envisagée. Bien que l'obtention des fonctions de répartition soit une opération délicate, les résultats que nous avons décrits traduisent la cohérence de ces distributions. L'interprétation des phénomènes observés ne suffit évidemment pas pour expliquer totalement le mécanisme de la réaction ; toutefois, elle montre la vraisemblance d'une hypothèse de type pseudo-topotactique.

En conclusion, il ressort de ce travail que des informations utiles peuvent être déduites de l'analyse approfondie des profils de raies de diffraction des rayons X, lorsque l'on est en présence de solides à grains fins. Ces renseignements apparaissent particulièrement intéressants pour l'étude de la texture des catalyseurs et des mécanismes réactionnels, notamment lors de réactions de décomposition de solides.

ANNEXE

METHODE DE CORRECTION DES FONCTIONS DE REPARTITION PROGRAMMEE EN FORTRAN IV

Le programme donné dans cette annexe, est relatif à la méthode de correction des perturbations qui affectent les fonctions de répartition des diamètres cristallins, décrite au paragraphe IV.-4.3.2.

Ce programme permet la résolution de l'équation (4.8) :

$$(A^t A + \epsilon M) X_\epsilon = A^t f \quad ,$$

suivant le procédé itératif de Gauss-Siedel. En outre, les répartitions numériques et pondérales corrigées sont comparées aux répartitions "brutes" obtenues d'après l'équation (1.9). Une vérification est effectuée pour différents paramètres synthétisés à partir des distributions modifiées. Notamment sont calculés les pourcentages d'écarts entre les valeurs de $f(x)$ observées et calculées, ainsi que l'erreur

quadratique E_f . Le programme n'est utilisable, naturellement, que dans la mesure où l'effet de taille est seul responsable de l'élargissement du profil de raie "vrai" d'un échantillon. La distribution d'intensité, $f(x)$, obtenue après déconvolution des données expérimentales doit donc être une fonction paire. Cette condition n'étant jamais parfaitement respectée expérimentalement, le programme réalise une symétrisation de $f(x)$; cette procédure permet de réduire les dimensions des matrices. L'introduction de la solution de l'équation (1.9) à la première itération, entraîne une diminution importante des temps de calculs.

Il faut noter qu'une correction du "hook-effect" est réalisée, si nécessaire, suivant le procédé décrit au paragraphe IV.-2.

LECTURE ET DEFINITION DES DONNEES NECESSAIRES

Carte 1 : LIM1 ; Format (I2)

= nombre de jeux de données

Carte 2 : Carte titre ; Format (30A2)

Carte 3 : POURC ; Format (E14.7)

= critère d'arrêt des itérations (valeur conseillée : de 10^{-4} à 10^{-6})

Carte 4 : THEMAX, THEFIN, WAVE ; Format (2F6.3, F6.4)

THEMAX = Position de l'intensité maximale de $f(x)$ en $^\circ(\theta)$.

THEFIN = Position de la dernière intensité de $f(x)$ en $^\circ(\theta)$.

WAVE = Longueur d'onde, $\lambda(\text{Å})$, du rayonnement X.

Carte 5 : YM, W, MM ; Format (F4.0, F6.3, I3)

YM = Nombre d'intervalles caractérisant $f(x)$ (<401).

W = $1+\epsilon$, où ϵ est le paramètre régularisant intervenant dans l'équation (4.8) (valeur conseillée : $W = 1,02$).

MM = Nombre de valeurs discrètes de la fonction de répartition recherchée (<61).

Cartes suivantes : Valeurs discrètes de $f(x)$; Format (5E14.7). Le maximum d'intensité doit impérativement se situer au milieu de la raie, soit à la position $(YM/2+1)$ en nombre de points. YM est donc toujours pair.

Les cartes 2, 3, 4, 5 et les cartes des intensités de $f(x)$ seront répétées autant de fois qu'il y a de raies à étudier, c'est-à-dire LIM1 fois.

C PROGRAMME PRINCIPAL

```
DIMENSION A(61),PT(61),CBEF(61,201),XX(61),PB(201),GT(61)
DIMENSION TITRE(30),FH(401),HN(61),U(201)
COMMON DIST(61),PBOURC,W,MM,T,M1,M2
1 FORMAT (///1X' PONDÉRATION : W = 'F6.3)
2 FORMAT (30A2)
3 FORMAT (2F6.3,F6.4)
4 FORMAT (F4.0,F6.3,I3)
5 FORMAT(5E14.7)
6 FORMAT (1H1/30X,30A2/30X,60(1*1))
7 FORMAT (///47X,6(1*1)'REPARTITIONS BRUTES'7(1*1),4X,5(1*1)'REPARTI
TIONS CORRIGÉES'5(1*1)//8X'HARM.'14X'DISTANCE'16X'FOURIER CBS'10X'P(
2N)'14X'G(N)'14X'P(N)'14X'G(N)'/)
8 FORMAT (10X,F3.0,4X,F8.3,4X,E14.7,4X,E14.7,4X,E14.7,4X,E14.7,4X,E1
14.7)
9 FORMAT (10X'BRUTE = 'F9.3,3X'CORRIGEE = 'F9.3//)
10 FORMAT (I2)
11 FORMAT (//20X'VÉRIFICATION DES COEFFICIENTS DE FOURIER'//20X,39(1*1
1)//9X,'HARM'14X'DISTANCE'12X'BRUTES'10X'CORRIGES'//)
12 FORMAT (//15X'VÉRIFICATION:SYNTHÈSE DE F(X)'//15X,29(1*1)//7X'BRUTE
1'11X'CORRIGÉ'7X'POURCENTAGE'//)
13 FORMAT (3(2X,E14.7))
14 FORMAT (10X,F3.0,4X,F8.3,7X,E14.7,4X,E14.7)
15 FORMAT (//10X'MOYENNES NUMÉRIQUES'//)
16 FORMAT (10X'MOYENNES PONDÉRALES'//)
17 FORMAT (//10X'ERREUR QUADRATIQUE POUR SOMME DE F(X)=1'//10X'E(F)'=
1E14.7)
18 FORMAT (/1X'ARRÊT DES ITERATIONS : PBOURC = 'E14.7)
LEC=105
IMP=108
```

C LECTURE DES DONNÉES

```
READ(LEC,10) LIM1
DO 1000 IJK=1,LIM1
READ(LEC,2) (TITRE(K),K=1,30)
READ(LEC,5) PBOURC
READ(LEC,3) THEMAX,THEFIN,WAVE
READ(LEC,4) YM,W,MM
M=YM+1
READ(LEC,5) (FH(K),K=1,M)
```

C CALCUL DES DISTANCES (ANGSTRØMS)

```
BFIN=3.14159*THEFIN/180.
BDEB=(THEMAX-(THEFIN-THEMAX))*3.14159/180.
T=WAVE/(2.0*(SIN(BFIN)+SIN(BDEB)))
MC=MM+1
DO 50 I=1,MC
HN(I)=I-1
```

```
50 DIST(I)=HN(I)*T
```

C SYMÉTRISATION DE F(X)

```
M1=YM/2.+1.
U(1)=FH(M1)
DO 51 I=2,M1
51 U(I)=(FH(M1+I-1)+FH(M1-I+1))/2.
DO 52 I=1,M1
52 FH(I)=U(I)
S0=FH(1)
DO 53 I=2,M1
53 S0=S0+FH(I)*2.
```

C CALCUL DES COEFFICIENTS DE FOURIER

```
PI=6.28318/YM
DO 54 I=1,MM
A(I)=FH(1)/2.
DO 54 J=2,M1
```

```
ZK=(I-1)*(J-1)
54 A(I)=A(I)+FH(J)*COS(PI*ZK)
D0 55 I=2,MM
55 A(I)=A(I)/A(1)
A(1)=1.
C DETERMINATION DES FONCTIONS DE REPARTITION BRUTES ET DE LEURS MOYENNES
PT(2)=A(MM-1)
D0 56 I=3,MM
PT(I)=A(MM-I+1)
K=I
D0 56 J=2,I=1
K=K-1
56 PT(I)=PT(I)-(J*PT(K))
D0 57 I=2,MM
57 U(I)=PT(MM-I+2)
D0 58 I=2,MM
XX(I-1)=U(I)
58 PT(I)=U(I)
PT(1)=0.
CALL REP (PT,GT,PV1,PV2)
C DETERMINATION DES FONCTIONS DE REPARTITION MODIFIEES :
C GAUSS-SIEDEL ET PONDERATION
C
C COEFFICIENTS DE LA MATRICE AT :
M2=MM-1
X=0.
D0 59 I=1,M1
D0 60 J=1,M2
60 COEF(J,I)=SIN(J*PI*X/2.)**2/SIN(PI*X/2.)**2
59 X=X+1.
C PREPARATION DES DONNEES
X=0.
D0 61 I=1,M1
61 FH(I)=FH(I)/S0
D0 62 I=1,M2
62 X=X+XX(I)
D0 63 I=1,M2
63 XX(I)=(XX(I)/X)/(PV1/T)/YM
CALL GAUSS (COEF,FH,XX)
D0 64 I=1,M2
64 U(I+1)=XX(I)
D0 65 I=2,MM
65 XX(I)=U(I)
XX(1)=0.
CALL REP (XX,P0,PV3,PV4)
C SORTIE DES RESULTATS
WRITE(IMP,6) (TITRE(K),K=1,30)
WRITE(IMP,18) P0URC
WRITE(IMP,1) W
WRITE(IMP,7)
WRITE(IMP,8) (HN(I),DIST(I),A(I),PT(I),GT(I),XX(I),P0(I),I=1,MM)
WRITE(IMP,15)
WRITE(IMP,9) PV1,PV3
WRITE(IMP,16)
WRITE(IMP,9) PV2,PV4
C VERIFICATION : SYNTHESE DES COEFFICIENTS DE FOURIER D, APRES LES
C REPARTITIONS, ( MODIFIEES EVENTUELLEMENT DU FAIT D,UNE CORRECTION
C POSSIBLE DU H00K-EFFECT )
D0 66 I=1,MM
PT(I)=PT(I)*T
66 XX(I)=XX(I)*T
CALL VERIF (PT)
```



```
CALL VERIF (XX)
WRITE(IMP,11)
WRITE(IMP,14) (HN(I),DIST(I),PT(I),XX(I),I=1,MM)
C VERIFICATION : SYNTHESE DE F(X) D, APRES LES COEFFICIENTS DE FOURIER
CALL SYNTH(PT,FH)
CALL SYNTH(XX,U)
DO 67 J=1,M1
  DIFFE=ABS(FH(J)-U(J))
67 P8(J)=(DIFFE*100.)/FH(J)
WRITE(IMP,12)
WRITE(IMP,13) (FH(I),U(I),P8(I),I=1,M1)
C CALCUL DE L'ERREUR QUADRATIQUE
FACT1=FH(1)
FACT2=U(1)
DO 68 I=2,M1
  FACT1=FACT1+2.*FH(I)
68 FACT2=FACT2+2.*U(I)
DO 69 I=1,M1
  FH(I)=FH(I)/FACT1
69 U(I)=U(I)/FACT2
  SOM=(FH(I)-U(I))**2
DO 70 I=2,M1
70 SOM=SOM+2.*(FH(I)-U(I))**2
WRITE(IMP,17) SOM
1000 CONTINUE
STOP
END
```

```
SUBROUTINE REP (P,G,P1,P2)
C DETERMINATION DES FONCTIONS DE REPARTITION ET DE LEURS MOYENNES
DIMENSION P(61),G(61)
COMMON DIST(61),POURC,W,MM,T,M1,M2
C CORRECTION EVENTUELLE DU HOOK-EFFECT :
IF(P(2).LT.0.) P(2)=0.
C -----
X1=0.
DO 1 I=1,MM
1 X1=X1+P(I)
DO 2 J=1,MM
2 P(I)=P(I)/X1/T
X1=0.
X2=0.
DO 3 I=1,MM
X1=X1+DIST(I)*P(I)
3 X2=X2+P(I)
P1=X1/X2
X2=0.
DO 4 I=1,MM
4 X2=X2+P(I)*DIST(I)**2
P2=X2/X1
DO 5 I=1,MM
5 G(I)=P(I)*DIST(I)/X1/T
RETURN
END
```

```
SUBROUTINE GAUSS (AT,B,X)
C RESOLUTION DU SYSTEME MATRICIEL : (AT*A+EPSIL*M)X=AT*F
  DIMENSION AT(61,201),X(61),C(61,61),D(61),B(201),F(61)
  COMMON DIST(61),PBURC,W,MM,T,M1,M2
C CALCUL DE LA MATRICE : C=AT*A
  DO 2 I=1,M2
  DO 2 J=1,M2
  C(I,J)=0.
  DO 2 K=1,M1
  2 C(I,J)=C(I,J)+AT(I,K)*AT(J,K)
  DO 3 I=1,M2
C PONDERATION : W=1+EPSIL
  C(I,I)=C(I,I)*W
C -----
  D(I)=0.
  DO 3 K=1,M1
  3 D(I)=D(I)+AT(I,K)*B(K)
  6 SOM=0.
  DO 7 I=1,M2
  F(I)=D(I)
  DO 8 K=1,M2
  8 F(I)=F(I)-C(I,K)*X(K)
  7 SOM=SOM+F(I)**2
  IF(SOM=PBURC) 12,9,9
  9 DO 10 I=1,M2
  XX=F(I)/C(I,I)
  DO 11 K=1,M2
  11 F(K)=F(K)-C(K,I)*XX
  10 X(I)=X(I)+XX
  GO TO 6
  12 CONTINUE
  RETURN
  END
```

```
SUBROUTINE VERIF (P)
SYNTHESE DES COEFFICIENTS DE FOURIER D, APRES LES REPARTITIONS
  DIMENSION P(61),X(61)
  COMMON DIST(61),PBURC,W,MM,T,M1,M2
```

```
C PERTE DE LA DERNIERE VALEUR
  C=0.
  B=0.
  DO 1 I=1,MM
  B=B+P(I)
  1 C=C+(P(I)*(I-1))
  DO 2 J=1,MM
  X(J)=0.
  DO 2 K=J,MM
  2 X(J)=X(J)+(P(K)*(K-J))
  DO 3 I=1,MM
  3 P(I)=(X(I)*B)/C
  RETURN
  END
```

```
SUBROUTINE SYNTH (FR,SY)
C SYNTHESE DE F(X)
  DIMENSION FR(61),SY(201)
  COMMON DIST(61),PBURC,W,MM,T,M1,M2
  A=(M1-1)*2.
  DO 1 J=1,M1
  SY(J)=FR(1)/2.
  DO 1 K=2,M2
  Z=(J-1)*(K-1)
  1 SY(J)=SY(J)+FR(K)*COS(6.28318*Z/A)
  RETURN
  END
```


BIBLIOGRAPHIE

- [1] SCHERRER, P., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 26 sept., p. 98, 1918.
- [2] BERTAUT, F., C.R. Acad. Sci. Paris, 228, p. 492, 1949.
- [3] BRAGG, W.L., Proc. Cam. Phil. Soc., 17, p. 43, 1913.
- [4] TOURNARIE, M., C.R. Acad. Sci. Paris, 242, p. 2016, 1956.
- [5] WILSON, A.J.C., Proc. Phys. Soc. Lond., 80, p. 286, 1962.
- [6] LAUE, M., Z. Kristal., 64, p. 115, 1926.
- [7] BERTAUT, E.F., Acta Cryst., 3, p. 14, 1950.
- [8] WARREN, B.E. & AVERBACH, B.L., J. Appl. Phys., 21, p. 585, 1950.
- [9] BIENENSTOCK, A., J. Appl. Phys., 34, p. 1391, 1963.
- [10] SMITH, V.H.Jr. & SIMPSON, P.G., J. Appl. Phys., 36, p. 3285, 1965.
- [11] STOKES, A.R. & WILSON, A.J.C., Proc. Camb. Phil. Soc., 38, p. 313, 1942.
- [12] WAGNER, C.N.J., "Analysis of the Broadening and Change in Position of X-Ray Powder Pattern Peaks", Met. Soc. Conf., 36, p. 219, 1966.
- [13] MURDOCK, C.C., Phys. Rev., 35, p. 8, 1930.
- [14] WILSON, A.J.C., X-Ray Optics, London : Methuen, p. 48, 1949.

- [15] LANGFORD, J.I. & WILSON, A.J.C., "Crystallography and Crystal Perfection", Edited by G.N.R. Ramachandran, Academic Press, London, p. 207, 1963.
- [16] LANGFORD, J.I., Thèse, Univ. of Wales, 1965.
- [17] TOURNARIE, M., C.R. Acad. Sci. Paris, 242, p. 2161, 1956.
- [18] WILSON, A.J.C., "Mathematical Theory of X-Ray Powder Diffraction", Eindhoven : Centrex, 1963.
- [19] JONES, F.W., Proc. Phys. Soc. Lond., 61, p. 382, 1948.
- [20] WILSON, A.J.C., Proc. Phys. Soc., 85, p. 807, 1965.
- [21] LOUËR, D., WEIGEL, D. & LANGFORD, J.I., J. Appl. Cryst., 5, p. 353, 1972.
- [22] WILSON, A.J.C., Proc. Phys. Soc., 85, p. 807, 1965.
- [23] STOKES, A.R., Proc. Phys. Soc. Lond., 61, p. 382, 1948.
- [24] LOUËR, D., WEIGEL, D. & LOUBOUTIN, R., Acta Cryst., A25, p. 335, 1969.
- [25] LOUBOUTIN, R. & LOUËR, D., Acta Cryst., A28, p. 396, 1972.
- [26] BURGER, H.C. & VAN CITTERT, P.H., Z. Physik, 79, p. 722, 1932.
- [27] ERGUN, S., J. Appl. Cryst., 1, p. 19, 1968.

- [28] DE ANGELIS, R.J., "Local Atomic Arrangements Studied by X-Ray Diffraction", edited by J.B. Cohen & J.E. Hilliard, New York : Gordon and Breach, p. 271, 1965.
- [29] KIDRON, A & DE ANGELIS, R.J., Symposium on Computer Aided Engineering, edited by GLADWELL, G.M.L., Univ. of Waterloo Press, p. 285, 1971.
- [30] KIDRON, A & DE ANGELIS, R.J., Acta Cryst., A27, p. 596, 1971.
- [31] KIDRON, A. & DE ANGELIS, R.J., Advances in X-Ray Analysis, Vol. 15, Edited by K.F.J. Heinrich, C.S. Barret, J.B. Newkirk & C.O. Rud., New York : Plenum Publishing Corporation, p. 295, 1971.
- [32] KIDRON, A. & COHEN, J.B., J. Appl. Cryst., 6, p. 8, 1973.
- [33] I B.M System/360, Scientific Subroutine Package, (360A-CM-03X) Version III, Programmer's Manual, H20-0205-3. White Plains, New York : IBM Technical Publications Dept., 1969.
- [34] NGUYEN DU, Thèse de 3ème cycle, Rennes, 1970.
- [35] CROCHE, R., Thèse C.N.A.M., Paris, 1975.
- [36] TOURNARIE, M., Bull. Soc. Franç. Minér. Crist., LXXXI, p. 278, 1958.
- [37] AQUA, E.N., "Computer Applications in Metallurgical Engineering, edited by R.D. Pehlke and M.J. Sinnott, American Society for Metals, p. 27, 1964.

- [38] LANGFORD, J.I., J. Appl. Cryst., 1, p. 131, 1968.
- [39] GUILLIATT, I.F. & BRETT, N.H., Philisoph. Mag., 172, p. 671, 1970.
- [40] GUILLIATT, I.F. & BRETT, N.H., Philisoph. Mag., 183, p. 647, 1971.
- [41] MIGNOT, J. & RONDOT, D., J. Appl. Cryst., 6, p. 447, 1973.
- [42] NIEPCE, J.C., Thèse, Dijon, 1976.
- [43] CROCE, P., DEVANT, G., GANDAIS, M. & MARRAUD, A., Acta Cryst., 15, p. 424, 1962.
- [44] KUKOL', V.V., Fizika Tverdogo Tela, 4, p. 724, 1962.
- [45] YOUNG, R.A., GERDES, R.J. & WILSON, A.J.C., Acta Cryst., 22, p. 155, 1967.
- [46] TOURNARIE, M., Actes du 4ème Congrès Int. Cybernétique, Namur, p. 113, 1964.
- [47] HOSSFELD, F. & OEL, H.J., Z. Angew. Phys., 20, p. 493, 1966.
- [48] DE BERGEVIN, F. & GERMI, P., J. Appl. Cryst., 5, p. 516, 1972.
- [49] MORAWECK, B., Thèse, Université Claude Bernard de Lyon, n° 85, 1972.
- [50] PAUSEȘCU, P., MANAILA, R., POPESCU, M. & J. JIJOVICI, E., J. Appl. Cryst., 7, p. 281, 1974.

- [51] KAPLOW, R., STRONG, S.L. & AVERBACH, B.L., Phys. Rev., 138A, p. 1336, 1965.
- [52] BERTAUT, E.F., Acta Cryst., 5, p. 117, 1952.
- [53] EASTABROOK, J.N. & WILSON, A.J.C., Proc. Phys. Soc., B65, p. 67, 1952.
- [54] WARREN, B.E., Prog. Met. Phys., 8, p. 147, 1959.
- [55] WEIGEL, D., IMELIK, B. & LAFFITTE, P., Bull. Soc. Chim. Fr., p. 544, 1962.
- [56] GALLEZOT, P. & PRETTRE, M., Bull. Soc. Chim. Fr., p. 407, 1969.
- [57] LOUËR, M., LOUËR, D. & GRANDJEAN, D., Acta Cryst. B29, p. 1696, 1973.
- [58] LOUËR, D., J. Sol. St. Chem., 13, p. 319, 1975.
- [59] DELMON, B., "Introduction à la Cinétique Hétérogène", Paris : Tehnip, 1969.
- [60] BAGNO, O., LONGUET-ESCARD, J. & MATHIEU-SICAUD, A., C.R. Acad. Sci. Paris, 232, p. 1350, 1951.
- [61] LONGUET-ESCARD, J. & MERING, J., J. Chim. Phys., 51, p. 440, 1954.
- [62] MERING, J. & OBERLIN, A., Bull. Soc. Fr. Minér. Crist., 80, p. 158, 1957.

- [63] LE BIHAN, S. & FIGLARZ, M., J. Cryst. Growth, 13-14, p. 458, 1972.
- [64] OSWALD, H.R. & BRUNNER, B., Reactivity of Solids, Proc. 5th I.S.
R.S. Munich, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, p. 382, 1965.

- ERRATA -

- Page 82, ligne 5 : lire $\text{Ni(OH)}_{1,45}(\text{NO}_3)_{0,55}$
ainsi que pages 83, 85, 86, 88, 89, 93, 100, 101, 102,
103, 108.
- Page 111, ligne 5 : lire Gauss-Siedel.
- Page 120 : [19] JONES, F.W., Proc. Roy. Soc. Lond., A166, p. 16, 1938.
- [22] WILSON, A.J.C., Proc. Phys. Soc., 3, p. 71, 1970.