

Distribution des intensités des raies de diffraction X: Estimation de la surface des raies sur diffractogramme

Par *L. Kiraly* et *F. Persoz* (Neuchâtel)*)

Avec 4 figures dans le texte

Résumé. Dans cette note, nous proposons pour l'approximation de la distribution des intensités du pic de la calcite, une seule fonction du type

$$f(x) = \frac{1}{2a} \exp\left\{-\frac{|x|}{a}\right\}.$$

L'intégrale sous la courbe fournit une bonne estimation de la surface réelle du pic, sans facteur de correction systématique. La détermination expérimentale du paramètre a et le calcul de la surface sous la courbe s'effectuent très simplement.

Abstract. The approximation of the intensity distribution of the calcite reflection (104) can be described by a function of the type

$$f(x) = \frac{1}{2a} \exp\left\{-\frac{|x|}{a}\right\}.$$

The integral below the curve provides a good estimate of the true surface of the peak, without a systematic correction factor. The experimental determination of the parameter a and the calculation of the surface below the curve are easily performed.

1. DESCRIPTION DE LA FONCTION

1.1. Généralités

Dans un récent travail, l'un de nous (PERSOZ, 1969) a approché la distribution des intensités du pic (104) de la calcite, par deux distributions partielles: par une courbe de Gauss, dans la partie sommitale et par une fonction de Cauchy, dans la partie basale du pic.

D'autre part, on proposait d'estimer la surface sous le pic par le produit de la hauteur par la largeur en y apportant un facteur de correction.

*) Institut de Géologie et Laboratoire de Minéralogie, 11, rue Emile-Argand, 2000 Neuchâtel.

Dans cette note, une nouvelle approximation de la distribution des intensités est présentée. Elle permet une bonne approximation de la surface réelle du pic de diffraction, sans devoir recourir à un facteur de correction systématique.

L'analyse diffractométrique a été réalisée par F. Persoz, l'introduction de la nouvelle fonction est proposée par L. Kiraly.

La fonction de distribution de Laplace (FORMERY, 1969) a pour expression analytique:

$$f(x) = \frac{1}{2a} \exp\left\{-\frac{|x|}{a}\right\}$$

où a est un paramètre caractérisant la dispersion autour de la moyenne centrée à $x=0$. La courbe correspondant à la fonction est une courbe symétrique par rapport à $x=0$. La surface sous la courbe est égale à 1:

$$S = \frac{1}{2a} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{|x|}{a}\right\} dx,$$

$$S = \frac{1}{a} \int_0^{+\infty} \exp\left\{-\frac{x}{a}\right\} dx = \left[-\exp\left\{-\frac{x}{a}\right\}\right]_0^{+\infty},$$

$$S = 1 - \exp\left\{-\frac{x \rightarrow +\infty}{a}\right\} = 1.$$

La fig. 1 montre la courbe $f(x)$, avec $S=1$ et $a=1$, par rapport à une courbe de Gauss et une courbe de Cauchy de mêmes hauteurs.

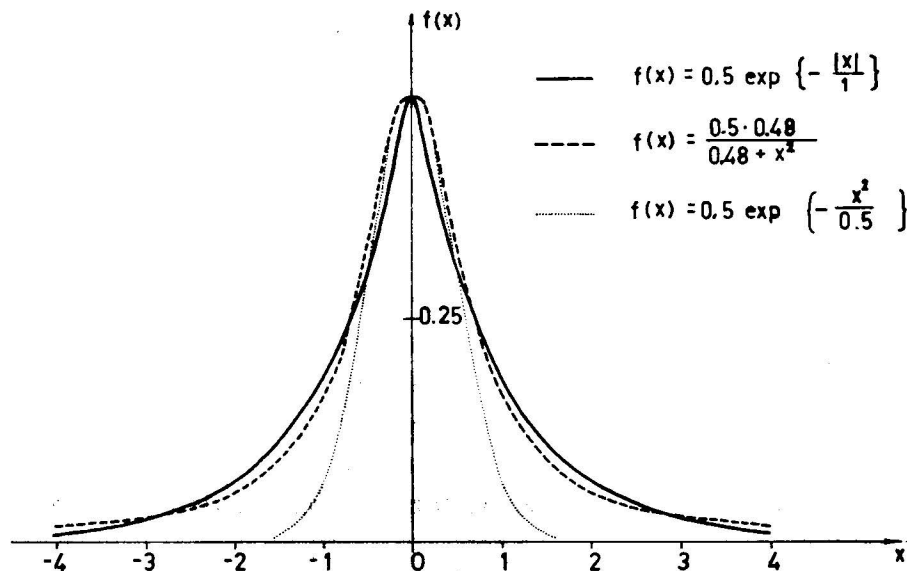


Fig. 1. Graphes des fonctions de Laplace (trait plein), de Cauchy (tirets) et de Gauss (pointillé).

Presque la totalité de la surface S sous la courbe se trouve dans l'intervalle $[-5a; +5a]$.

$$\begin{aligned} S(\pm a) &= 63,2\% \\ S(\pm 2a) &= 86,5\% \\ S(\pm 3a) &= 95,0\% \text{ de la surface totale } S. \\ S(\pm 4a) &= 98,2\% \\ S(\pm 5a) &= 99,3\% \\ &\dots\dots\dots \\ S(\pm \infty) &= 100,0\% \end{aligned}$$

Si nous avons une surface S quelconque sous la courbe, l'équation devient

$$f(x) = \frac{S}{2a} \exp\left\{-\frac{|x|}{a}\right\}.$$

1.2. Relation entre la surface S , la hauteur $f(0)$ et le paramètre a

A $x=0$ nous avons :

$$f(0) = \frac{S}{2a} \quad \text{d'où} \quad S = f(0) \cdot 2a$$

et

$$f(x) = f(0) \exp\left\{-\frac{|x|}{a}\right\}.$$

La surface sous la courbe se calcule donc très simplement à partir de la hauteur de la courbe à $x=0$ et du paramètre a .

1.3. Détermination du paramètre a à partir d'une courbe donnée

A $x=a$ nous avons :

$$f(a) = f(0) \exp\left\{-\frac{|a|}{a}\right\} \quad \text{et} \quad f(a) = \frac{f(0)}{e} = \frac{f(0)}{2,718} = 0,368 f(0).$$

Cela signifie que l'abscisse x appartenant à l'ordonnée $f(x) = 0,368 f(0)$ donne directement la valeur du paramètre a .

1.4 Estimation pratique de la surface sous une courbe de Laplace donnée

- On divise la hauteur maximale de la courbe expérimentale par 2,718 (ou, on la multiplie par 0,368).
- La „largeur“ de la surface S à la hauteur $0,368 f(0)$ donne $2a$.
- Le produit de la hauteur maximale $f(0)$ par la largeur à $0,368 f(0)$ donne directement la surface S , car $S = 2a f(0)$.

2. APPLICATION A LA DIFFRACTION X

2.1. Distribution des intensités

On voit sur la fig. 1 que la fonction de Laplace décroît d'abord plus rapidement, ensuite beaucoup plus lentement que la fonction de Gauss.

La comparaison avec la fonction de Cauchy est déjà plus favorable: notre fonction décroît d'abord un peu plus rapidement, ensuite un peu plus lentement et, enfin, de nouveau plus rapidement que la fonction de Cauchy. La courbe de Laplace est donc une approximation „en moyenne“ de la courbe de Cauchy, si les courbes ne s'étendent pas jusqu'aux X très grands.

Selon SMITH (1968), la meilleure approximation du profil d'un pic serait une fonction de type Cauchy. Par conséquent, on devrait s'attendre à ce que la fonction de Laplace soit aussi une bonne approximation „en moyenne“ du profil d'un pic. Dans ce cas, la fonction de Laplace serait de beaucoup préférable à la fonction de Cauchy, puisque elle permet une estimation très facile de la surface sous la courbe.

La fig. 2 montre quelques demi-profil de pics empiriques, ainsi que les courbes approchées, calculées par la formule

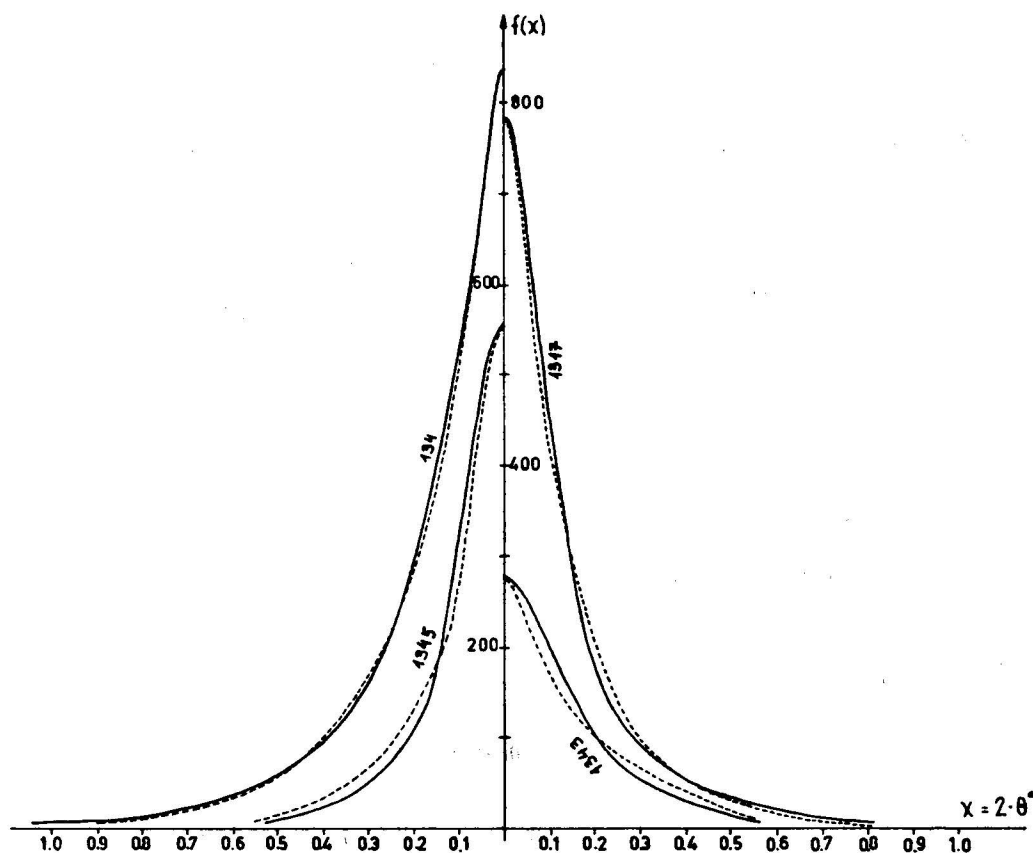


Fig. 2. Approximation du profil empirique des pics (trait plein) par la fonction de Laplace (tirets) pour quelques échantillons.

$$f(x) = f(0) \exp\left\{-\frac{|x|}{a}\right\} \quad \text{où} \quad x = 0,1 \cdot 2 \theta^0.$$

Pour l'échantillon no 134, l'approximation est excellente, comme en témoigne le tableau I:

Tableau I

no 134 $x = 0,1 \cdot 2 \theta$	$f(0) = 840$ $f(x)$ calculé	$a = 1,90$ $f(x)$ observé
0	(840)	840
1	497 496	525
2	285 283	290
3	166 173	160
4	96 102	95
5	56 60	57
6	33 36	37
7	19 21	23
8	12	14
9	7	10

← Cauchy

Pour l'échantillon no 1317, l'approximation est encore très bonne (voir fig. 2) et pour l'échantillon no 1345, l'approximation est bonne „en moyenne“: la courbe calculée est au-dessous de la courbe expérimentale dans sa partie supérieure, elle est au-dessus dans sa partie inférieure. Ces écarts entre la courbe calculée et la courbe empirique vont dans le même sens, mais sont moins importantes que les écarts entre la courbe de Laplace et la courbe de Cauchy. D'après les quelques exemples que nous avons eu l'occasion d'examiner, nous généralisons les résultats par l'hypothèse suivante: la fonction

$$f(x) = f(0) \exp\left\{-\frac{|x|}{a}\right\}$$

est une bonne approximation de la distribution des intensités du pic de la calcite. Les résultats ultérieurs montreront le degré d'adéquation de cette hypothèse.

2.2. Estimation de la surface des pics

Si notre hypothèse du paragraphe précédent est juste, le produit de la hauteur maximale $f(0)$ par la largeur du pic à $0,368 f(0)$ devrait être une bonne estimation de la surface du pic, car:

$$f(a) = 0,368 f(0) \quad \text{et} \quad S = 2 a f(0).$$

Le tableau II permet de comparer, pour quelques échantillons, les surfaces calculées par $2 a f(0)$ avec la surface „réelle“ du pic, mesurée empiriquement:

Tableau II

Pour l'explication des symboles, voir la légende de la fig. 3

No	$f(0)$	$2a$	$l_2 = 2b$	surface „réelle“	$S_L = 2af(0)$	$S_g = l_2 f(0)$	$S_c = bf(0)$
134	840	3,8	2,8	3200	3195	2350	3690
1317	780	3,1	2,4	2486	2420	1870	2940
1342	576	2,8	2,3	1639	1610	1325	2080
1345	560	2,8	2,3	1577	1570	1290	2022
1343	280	3,9	3,0	1100	1090	840	1320

Vu l'incertitude dans la détermination graphique de $2a$, l'accord entre les surfaces calculées et les surfaces mesurées est plus que satisfaisant. Si l'on reporte sur un graphique, la surface calculée en fonction de la surface mesurée, les points se placent tout près de la droite „idéale“ inclinée à 45° (fig. 3).

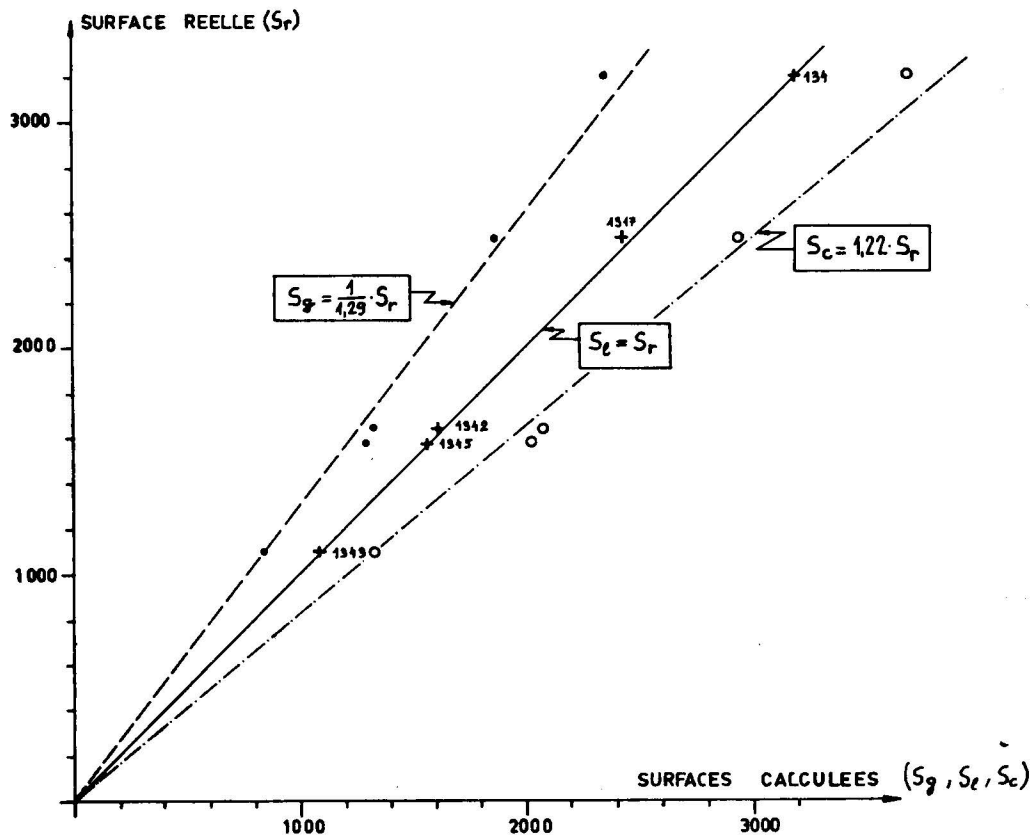


Fig. 3. Approximation de la surface réelle du pic (S_r) par les surfaces sous la courbe de Gauss (S_g), sous la courbe de Laplace (S_L) et sous la courbe de Cauchy (S_c).

Ces résultats apportent quelques confirmations à notre hypothèse: la courbe de Laplace est une bonne approximation de la courbe expérimentale, en ce sens que la somme des différences „positives“ et des surfaces „négatives“ entre les deux courbes, est approximativement zéro.

2.3. Relation entre l'approximation „gaussienne“ et l'approximation „laplacienne“ de la surface du pic

Actuellement, beaucoup de pétrographes utilisent encore l'approximation „gaussienne“ de la surface du pic, en y apportant un facteur de correction (PERSOZ, 1969). Dans ce cas, on estime la surface par la formule

$$S = f(0) l_2$$

où $f(0)$ est la hauteur maximale du pic et l_2 est la largeur du pic à la moitié de la hauteur maximale, c'est-à-dire à $0,5 f(0)$. C'est une formule tout à fait analogue à

$$S = f(0) 2 a$$

mais au lieu de prendre la largeur du pic à $0,368 f(0)$, on la prend à $0,5 f(0)$. Autrement dit, les surfaces „gaussiennes“ S_g (estimées par $f(0) l_2$) et les surfaces „laplaciennes“ S_L (estimées par $f(0) \cdot 2 a$) doivent être dans le même rapport que les paramètres l_2 et $2 a$.

Puisque l_2 est toujours plus petit que $2 a$, il est évident que l'approximation „gaussienne“ donnera toujours des surfaces inférieures aux surfaces réelles (voir fig. 3 et tableau 2).

Si le rapport reste constant entre la largeur l_2 du pic à $0,5 f(0)$ et la largeur $2 a$ du pic à $0,368 f(0)$, alors le rapport devrait rester constant entre la surface „gaussienne“ et la surface „laplacienne“ (donc „réelle“) et l'estimation de la surface réelle par $f(0) l_2$ ne serait pas meilleure pour les petits pics que pour les grands pics (PERSOZ, 1969).

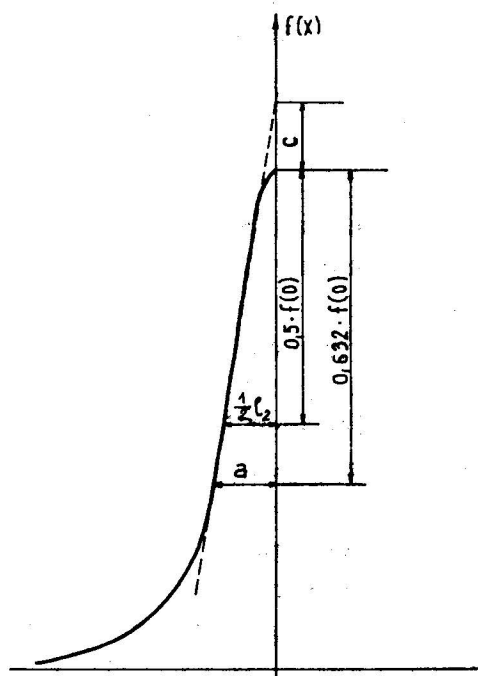


Fig. 4. Relation entre les paramètres a et l_2 .

En approchant la courbe expérimentale par une droite entre $0,5 f(0)$ et $0,368 f(0)$ nous avons, d'après la fig. 4, la relation suivante entre l_2 et $2a$ (donc, entre S_g et S_L):

$$2a = \frac{0,632 f(0) + c}{0,500 f(0) + c} l_2 \quad \text{ou} \quad S_L = \frac{0,632 f(0) + c}{0,500 f(0) + c} S_g.$$

Le rapport entre $2a$ et l_2 dépend uniquement de c , donc de la pente de la courbe entre $0,5 f(0)$ et $0,368 f(0)$. Si $c=0$, nous avons

$$2a = 1,264 l_2 \quad \text{ou} \\ S_L = 1,264 S_g.$$

Pour $-0,1 f(0) \leq c \leq +0,1 f(0)$, nous avons:

$$1,22 l_2 \leq 2a \leq 1,33 l_2 \quad \text{ou} \\ 1,22 S_g \leq S_L \leq 1,33 S_g.$$

Nous pouvons admettre, en première approximation, que le rapport surface réelle / surface „gaussienne“ variera entre 1,20 et 1,35 environ, indépendamment de la grandeur du pic. Sur la fig. 3, par exemple, nous avons en moyenne:

$$S_L = 1,28 S_g$$

car la droite moyenne des surfaces „gaussiennes“ passe par l'origine et le rapport reste constant entre l'ordonnée et l'abscisse de ses points. D'après la fig. 8 de la publication de PERSOZ (1969), par exemple, on a en moyenne

$$S_L = 1,235 S_g$$

quelle que soit la grandeur du pic. Ces valeurs restent donc bien dans l'intervalle que nous avons prévu et le problème du rapport entre surfaces „gaussiennes“ S_g et surfaces „réelles“ S_r nous semble théoriquement et pratiquement résolu:

$$S_r = (1,26 \pm 0,06) S_g.$$

Malgré cette relation simple entre surface „réelle“ S_r et surface „gaussienne“ S_g , nous recommandons l'utilisation de l'approximation „laplacienne“: en effet, il est à prévoir que pour une valeur donnée de S_r , la variance des surfaces estimées par $S_1 = (1,26 \pm 0,06) S_g$ sera plus grande que la variance des surfaces estimées par $S_2 = 2a f(0)$. Autrement dit, il est possible que les courbes scédastiques des surfaces S_1 soient plus écartées de la droite à 45° que les courbes scédastiques des surfaces S_2 . Il est, d'autre part, possible qu'il n'y ait pas d'homoscédasticité, c'est-à-dire l'écartement des courbes scédastiques de la droite à 45° variera en fonction de la surface „réelle“ S_r . Dans ce cas, il sera très facile de choisir entre les deux approximations: dans un domaine donné de S_r on choisira l'approximation dont les courbes scédastiques sont plus près de la droite à 45° .

En conclusion, il nous semble que les recherches dans l'estimation quantitative des surfaces de pics devraient s'orienter vers l'étude des fonctions scédastiques:

$$S_1 = S_r \pm \sigma_1^{(S_r)} \quad \text{et} \quad S_2 = S_r \pm \sigma_2^{(S_r)}$$

où $S_1 = (1,26 \pm 0,06) l_2 f(0)$ et $S_2 = 2a f(0)$,

$\sigma_1^{(S_r)}$ = écart type des surfaces S_1 , pour une valeur donnée de S_r ,

$\sigma_2^{(S_r)}$ = écart type des surfaces S_2 , pour une valeur donnée de S_r ,

S_r = surface „réelle“.

2.4. Approximation par la fonction de Cauchy. Comparaison avec les autres approximations

Soit la fonction de Cauchy

$$f(x) = \frac{b}{\pi} \frac{1}{b^2 + x^2}.$$

A $x=0$ nous avons: $f(0) = 1/\pi b$ et nous écrivons la fonction $f(x)$ sous la forme

$$f(x) = \frac{f(0) b^2}{b^2 + x^2}.$$

A $x=b$ nous avons $f(b) = \frac{1}{2} f(0)$, c'est-à-dire la largeur à la moitié de hauteur donne directement $2b$ qui est donc égal à l_2 .

Intégrons sous la courbe entre $-\infty$ et $+\infty$ pour avoir la surface S_c

$$S_c = f(0) b^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{b^2 + x^2} = \left[f(0) b \operatorname{arctg} \frac{x}{b} \right]_{-\infty}^{+\infty},$$

$$S_c = f(0) b \pi = 2 b f(0) \frac{\pi}{2}.$$

Etant donné que $2 b f(0) = l_2 f(0) = S_g$ (surface „gaussienne“) et que $\pi/2 = 1,57$ radians, nous avons

$$1,57 f(0) 2b = 1,57 S_g.$$

Précédemment, nous avons montré que la surface „réelle“ S_r ou la surface „laplacienne“ S_L est égale à $1,26 S_g$ environ, par conséquent, la surface S_c sera toujours plus grande que la surface réelle. Autrement dit, l'estimation de la surface réelle par la fonction de Laplace est meilleure que l'estimation par la fonction de Cauchy (voir fig. 3).

Si nous voulons que la surface sous la courbe de Cauchy soit plus proche de la surface réelle, nous devons intégrer entre $-x_1$ et $+x_1$ tels que

$$2,6 b \leq |x_1| \leq 5,6 b.$$

En effet, on a

$$S_c = 2b f(0) \operatorname{arctg} \frac{x_1}{b}$$

et pour avoir la valeur de $\operatorname{arctg} (x_1/b)$ entre 1,20 et 1,40, il faut que x_1 soit compris entre $2,6 b$ et $5,6 b$. Entre les limites $-3,6 b$ et $+3,6 b$, nous aurons la surface $S_c = 1,30 f(0) 2b$. L'incertitude dans les limites d'intégration se traduit par l'incertitude dans l'estimation de la surface sous la courbe, par conséquent, l'utilisation de la fonction de Cauchy n'a pas de réels avantages sur l'utilisation de la fonction de Laplace.

3. CONCLUSION

La comparaison des fonctions de Gauss, de Cauchy et de Laplace montre que la surface d'un pic de diffraction de la calcite peut être estimée de manière satisfaisante par la surface sous la courbe de Laplace, ayant les paramètres $f(0)$ = hauteur du pic et $2a$ = largeur à $0,368 f(0)$.

Remerciements

Cette petite note résulte de l'application des résultats de recherches en géologie structurale (L. KIRALY) aux problèmes de recherches en pétrographie des roches du Jura (F. PERSOZ), les deux recherches étant financées par le Fonds National Suisse de la recherche scientifique.

Nos remerciements vont à cette institution, ainsi qu'aux directeurs de l'Institut de géologie (prof. J.-P. Schaer) et du Laboratoire de minéralogie (prof. B. Kübler), de Neuchâtel.

Ouvrages cités:

- FORMERY, PH. (1969): Cours de probabilités. Centre de Morphologie Mathématique, Fontainebleau, France, 47 p.
- PERSOZ, F. (1969): Fidélité de l'analyse quantitative des poudres de roches par diffraction X. Bull. Centre de Rech. Pau, SNPA, 3/2, p. 329-355.
- SMITH, D. K. (1968): Computer simulation of X Ray diffractometer traces. Norelco Rep., 15/2.