

ANF - RECIPROCS « Méthodes de Pointe »
Carqueiranne, 13-15 juin 2012

Affinement d'un modèle structural :

Cas de la diffraction par les solides polycristallins

Nathalie Audebrand

Université de Rennes 1, Institut des Sciences Chimiques de Rennes

nathalie.audebrand@univ-rennes1.fr

☎ 02 23 23 57 14

<http://scienceschimiques.univ-rennes1.fr>

Objectifs de la session

- ☐ Présentation de l'affinement d'un modèle structural dans le cas d'une expérience de diffraction par un échantillon polycristallin (ici une poudre)
- ☐ Le modèle structural est connu *a priori*
- ☐ Description de la diffraction par les poudres (principalement DRX) et de ses spécificités (poudre *versus* monocristal)
- ☐ Pour les caractérisations structurales (et microstructurales) de solides polycristallins

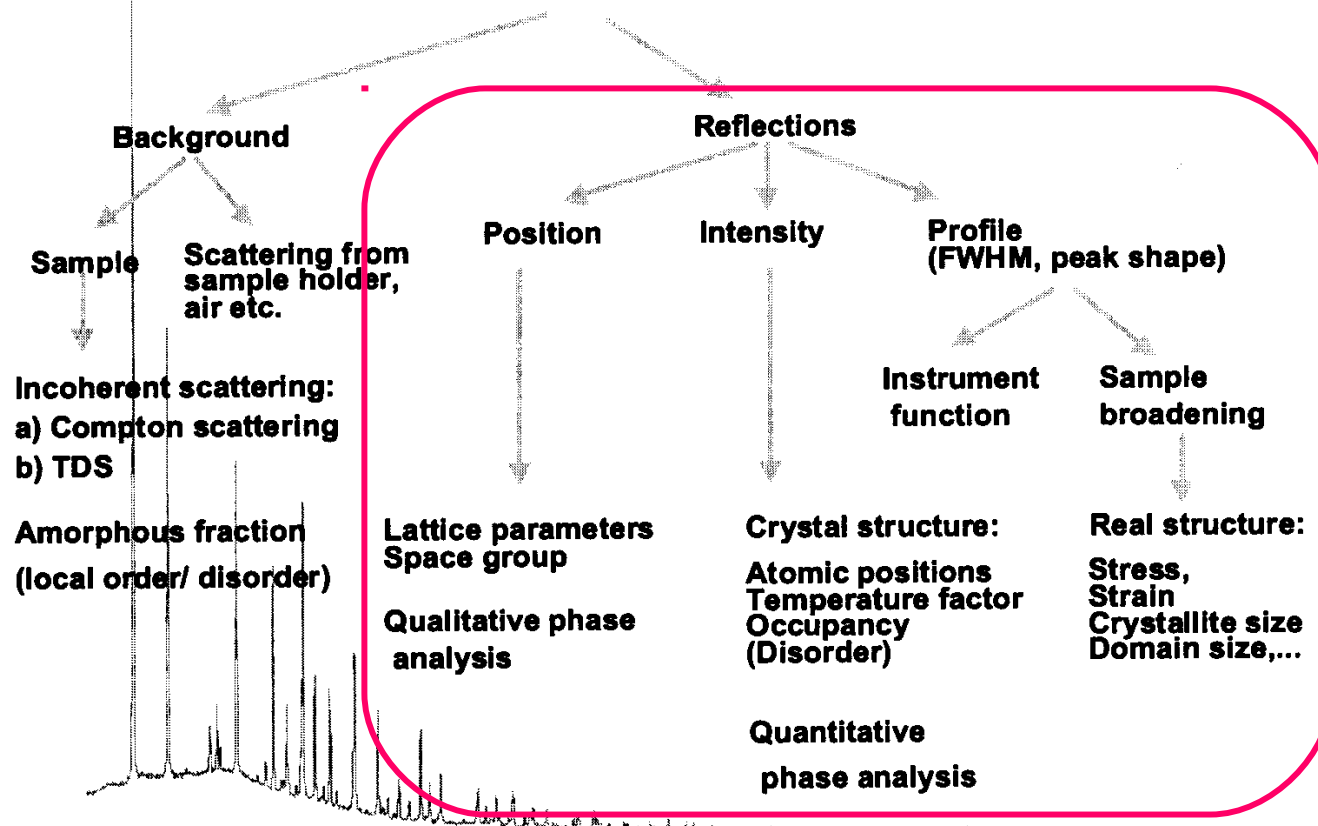
- ❑ Intérêt croissant depuis quatre décennies pour la DRX par les poudres
- ❑ DRX par les poudres largement répandue dans l'industrie et les laboratoires académiques.

Secteurs concernés :

- chimie dite du solide
- chimie de coordination
- céramiques, ciments
- composés pharmaceutiques
- matériaux du patrimoine
- ...

- ❑ Analyse non destructrice, analyse "en volume" d'un échantillon
- ❑ **Permet de parer au manque de cristaux** : croissance difficile voire impossible de cristaux, transformations de phases, réactivité *in situ*, mesures *in operando*
- ❑ Sources : tubes RX, synchrotron, neutrons
 - diffractomètres pour poudres conventionnels très accessibles

Information content of a powder pattern



TDS: thermal diffuse scattering

© R. Dinnebier

Informations extraites d'un diagramme de DRX par la poudre :

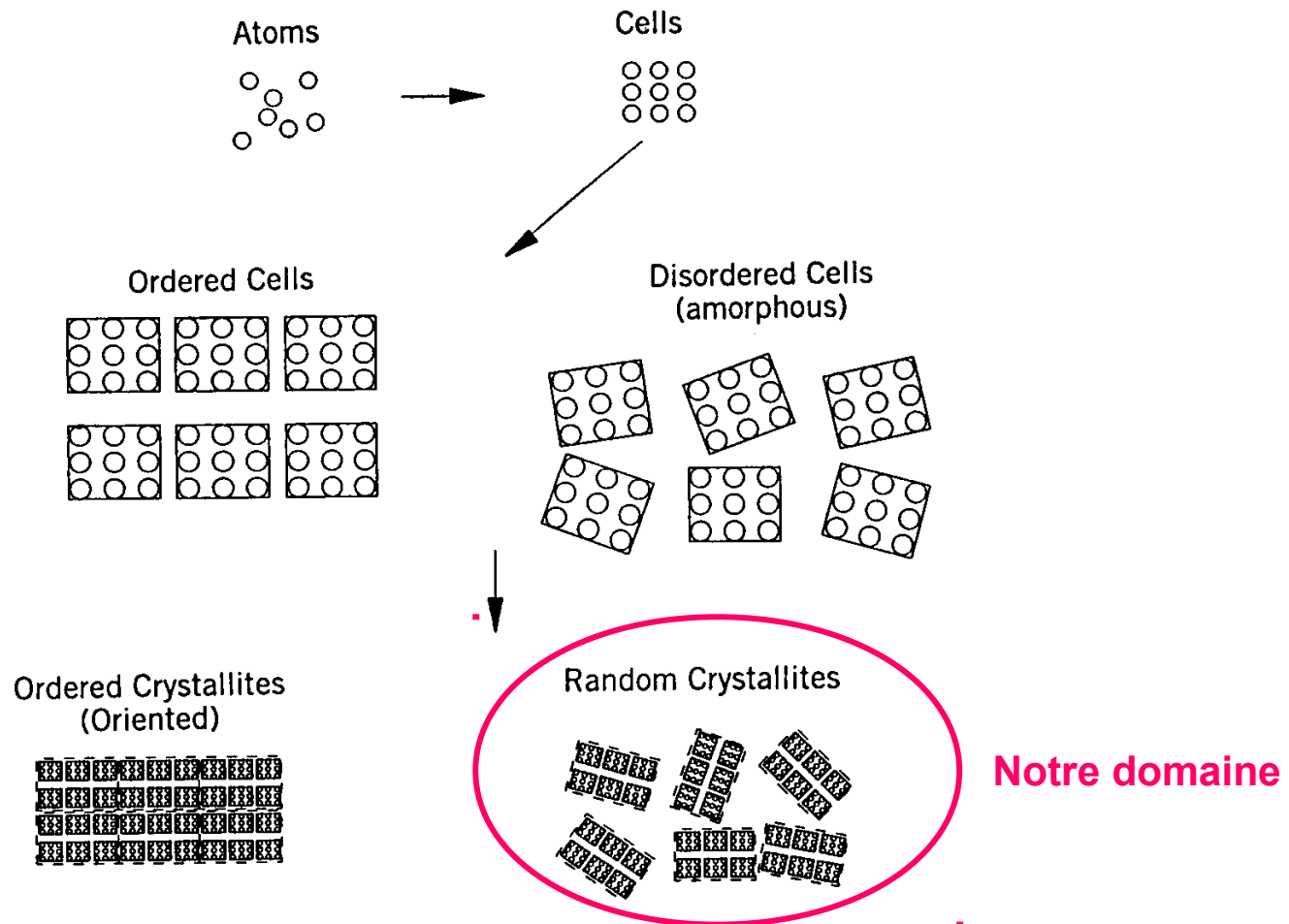
- De la position des pics :
 - Analyse qualitative : identification de phases cristallines connues
 - Indexation et détermination possible du groupe d'espace
- De la position et aire des pics :
 - Analyse quantitative (phases cristallisées, proportion de phase amorphe)
 - Etude des transitions de phases : cinétique
en conditions non ambiantes : température, pression, stimulus...
- De la position et intensité des pics :
 - Analyse structurale : **structures cristallines**
(diffraction neutronique nécessaire pour les structures magnétiques)
- De la position et élargissement des pics :
 - Analyse microstructurale : taille et forme des cristallites, distorsions réticulaires, fautes...

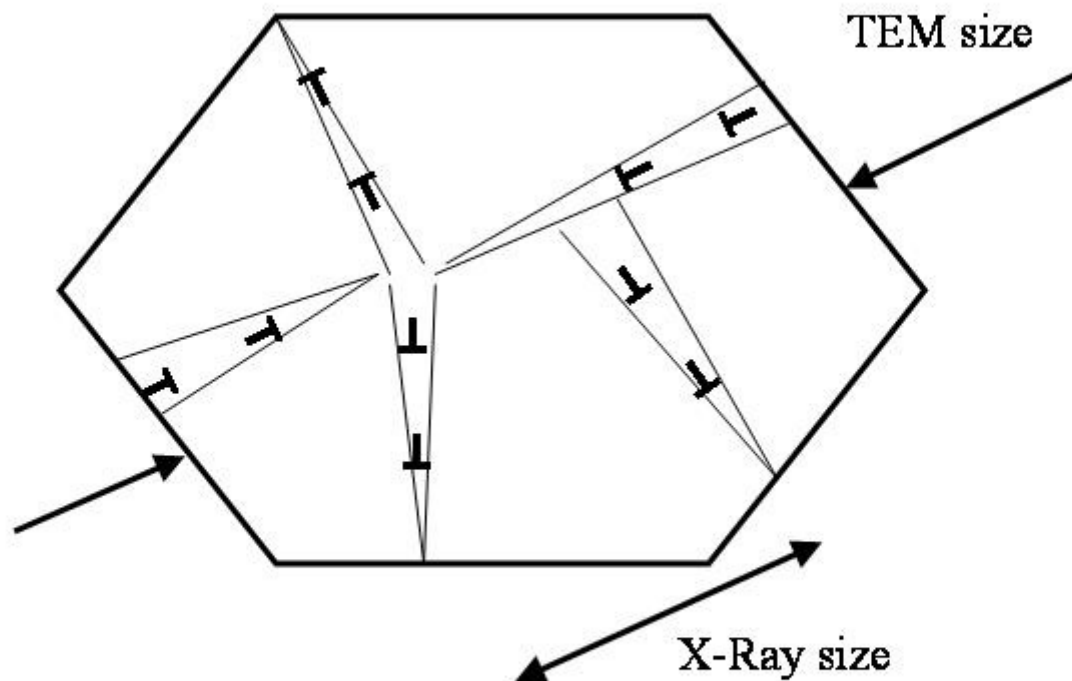
Qu'est-ce que la diffraction par les poudres ?

Echantillon polycristallin *versus* monocristallin

Quel est le problème principal ?

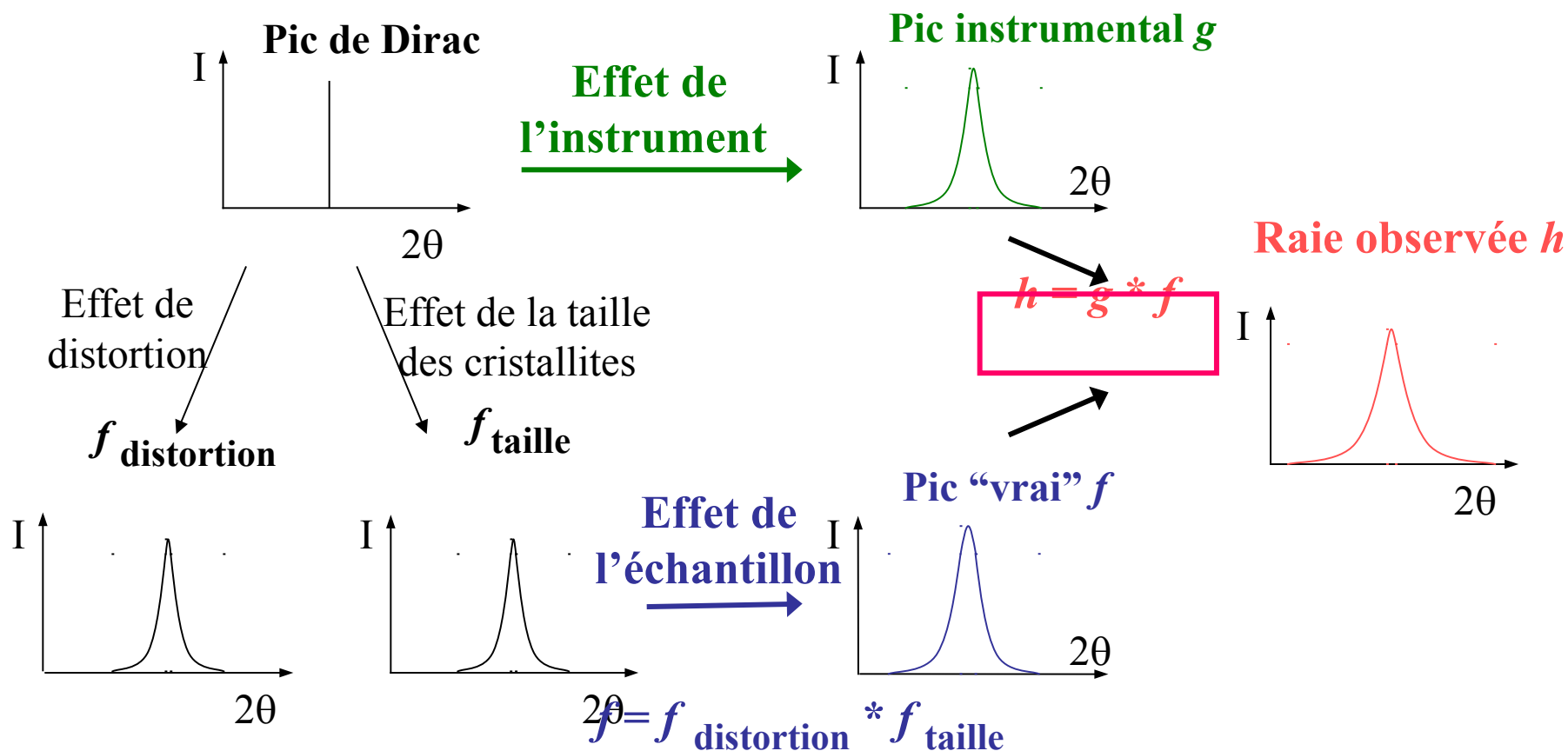
Quel instrument utiliser ?





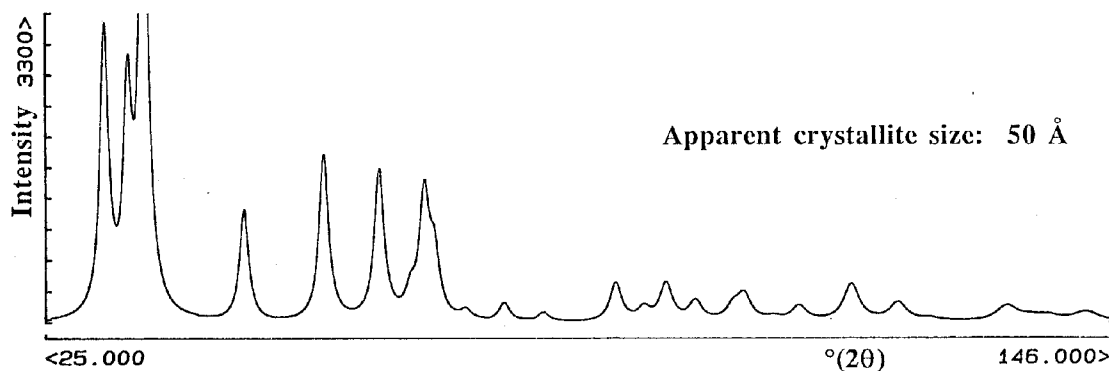
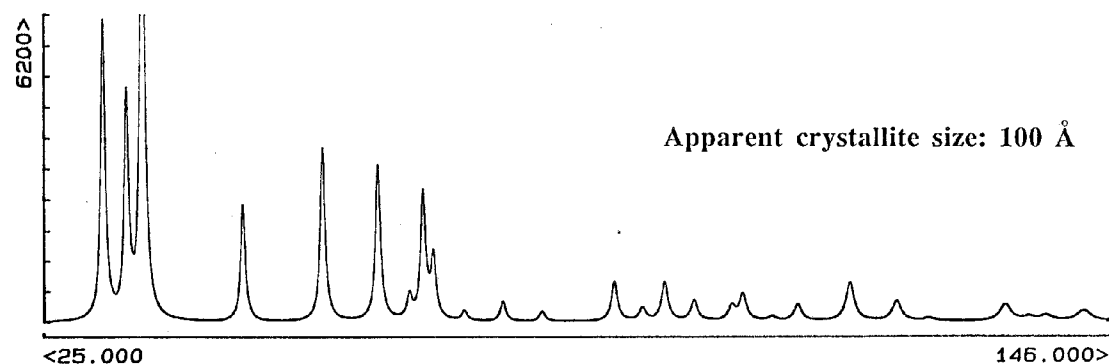
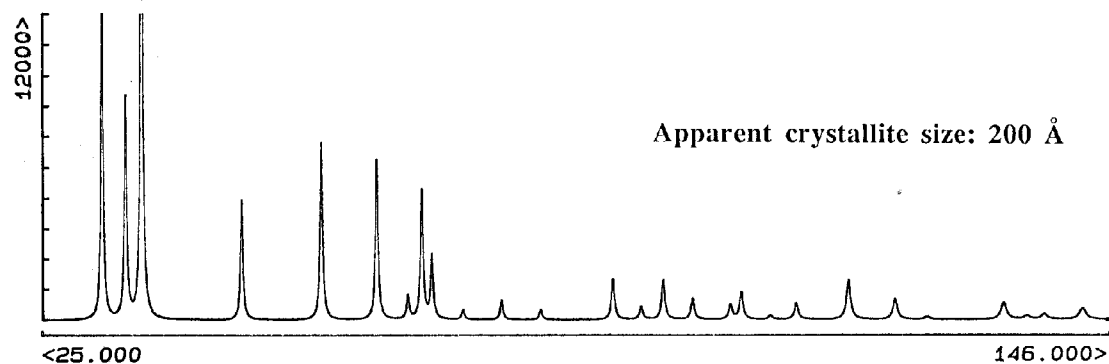
Un grain, plusieurs cristallites ou domaines de diffraction cohérente et dislocations

“Une ligne est une longueur sans largeur”
Euclide (~325 avant J.C. - ~265 avant J.C., Alexandrie)



DRX par les poudres → cristallites de ~100 à 1000 Å

Différentes tailles de cristallites : ex de ZnO ($\text{CuK}\alpha_1$)



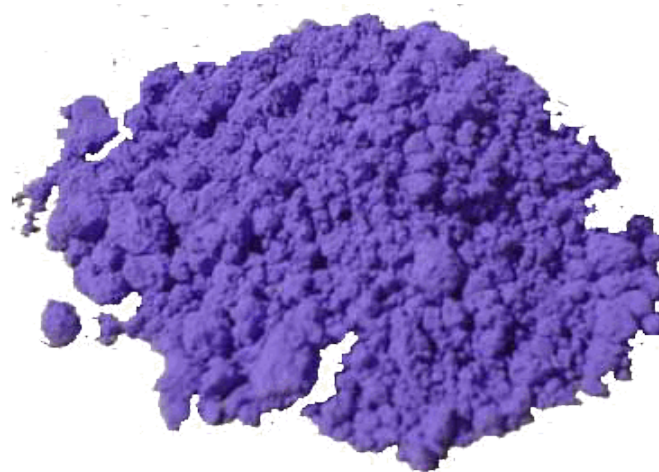
Monocristal



azurite

Cristal : $V \sim 10^6 \text{mm}^3$

Echantillon polycristallin



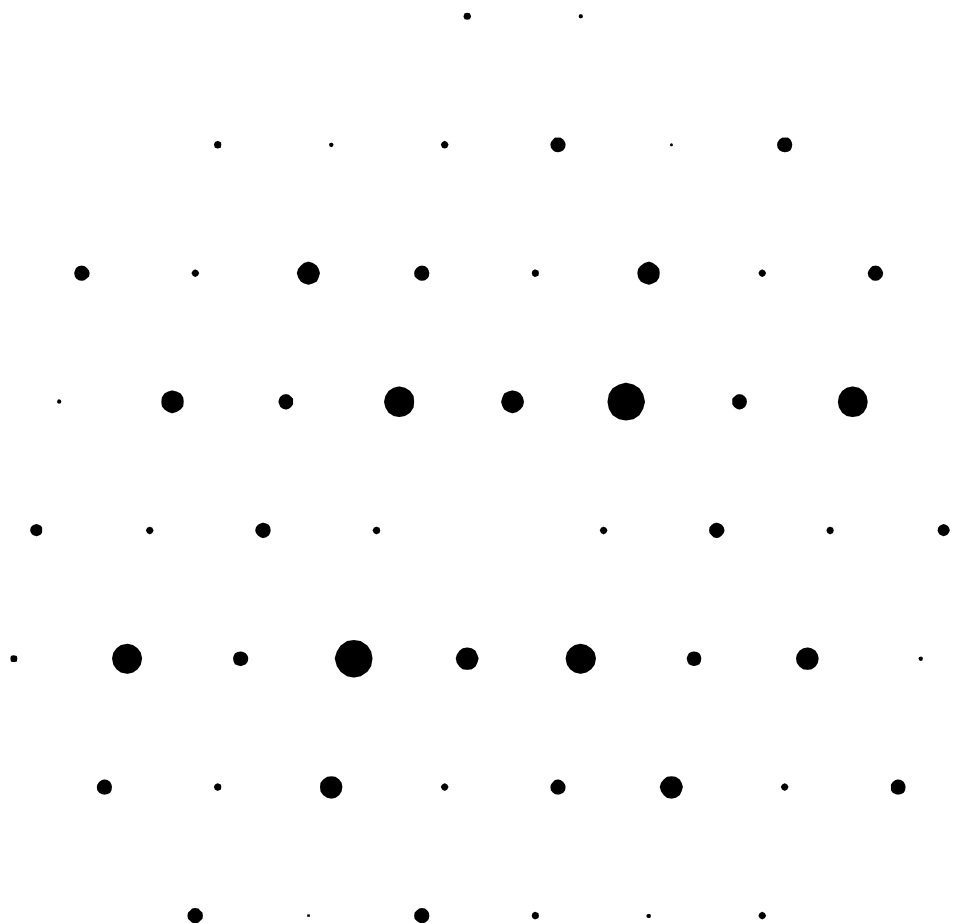
pigment

Cristallite : $V < 1 \text{mm}^3$

Diffraction par un monocristal



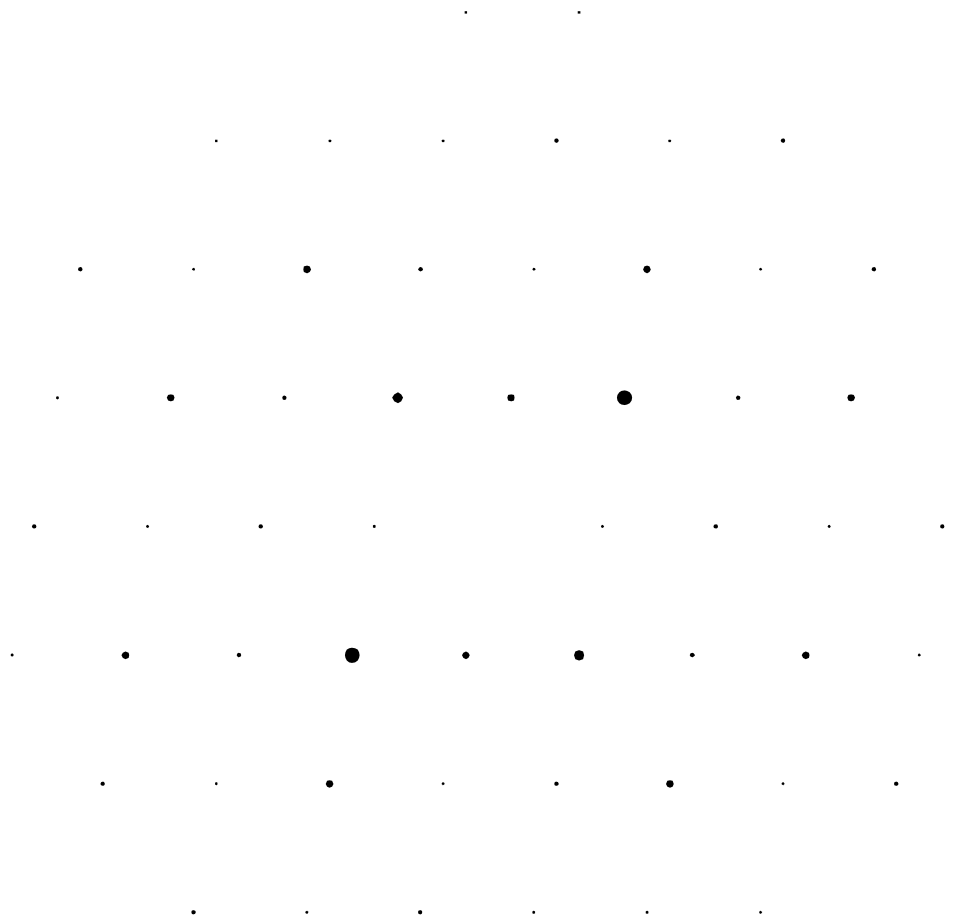
$V \sim 10^6 \text{mm}^3$



Diffraction par la poudre

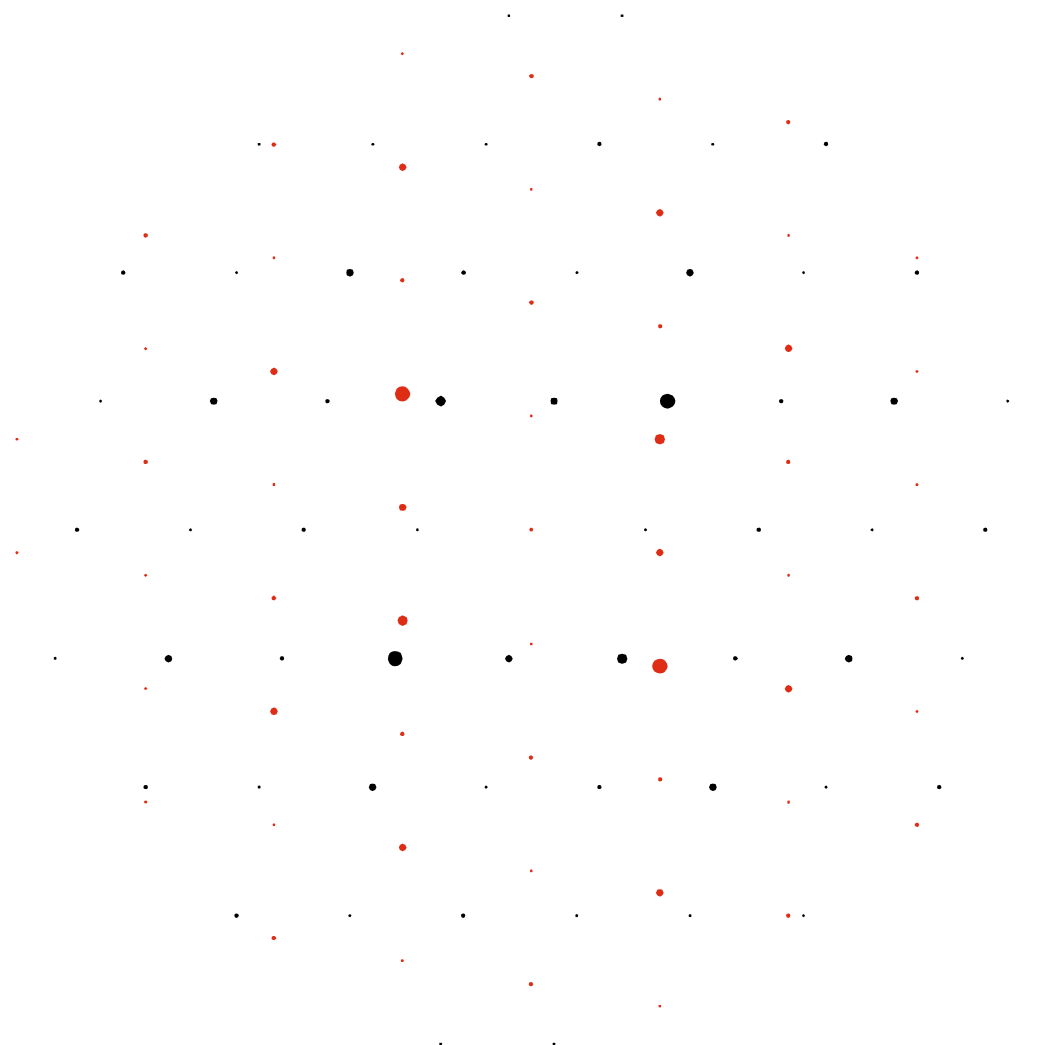
I

$V < 1\text{mm}^3$



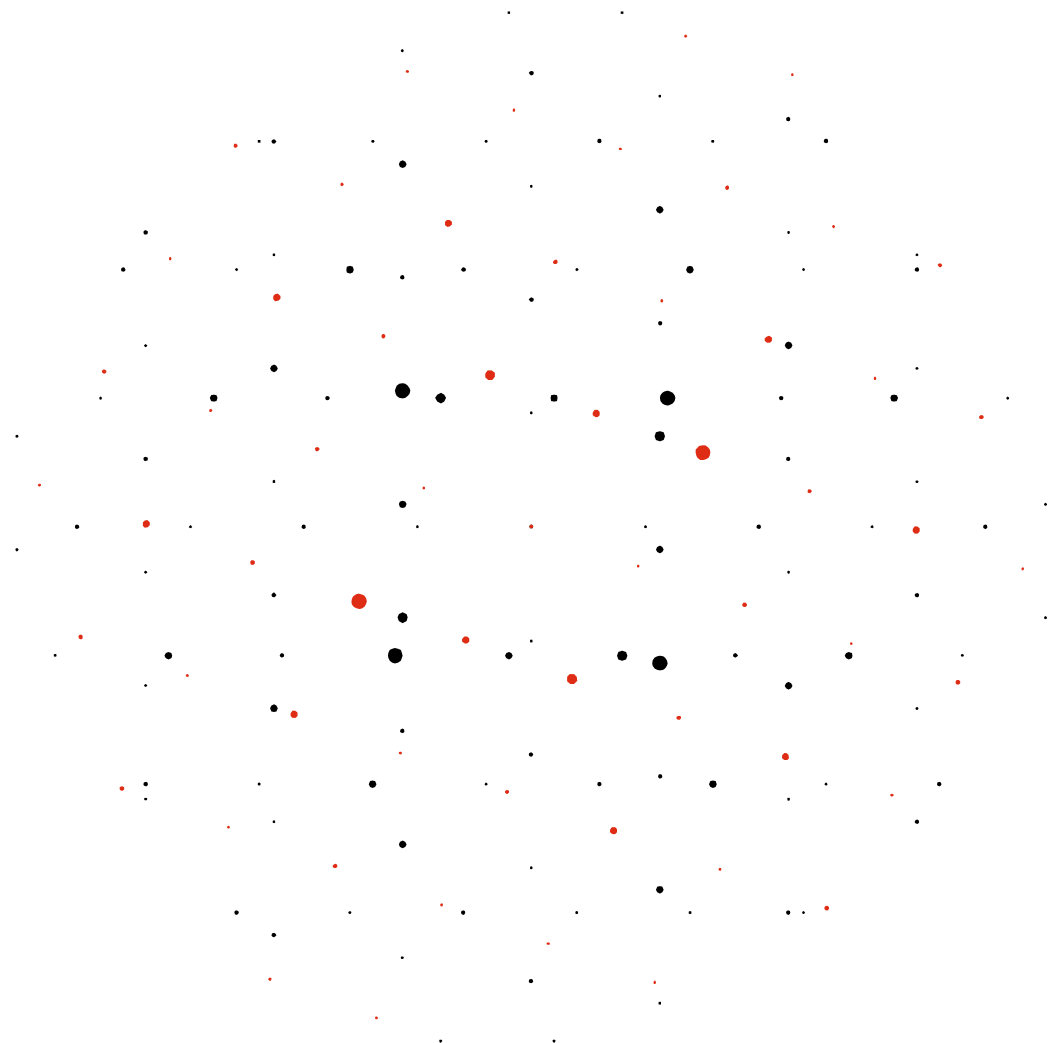
Diffraction par la poudre

—
I

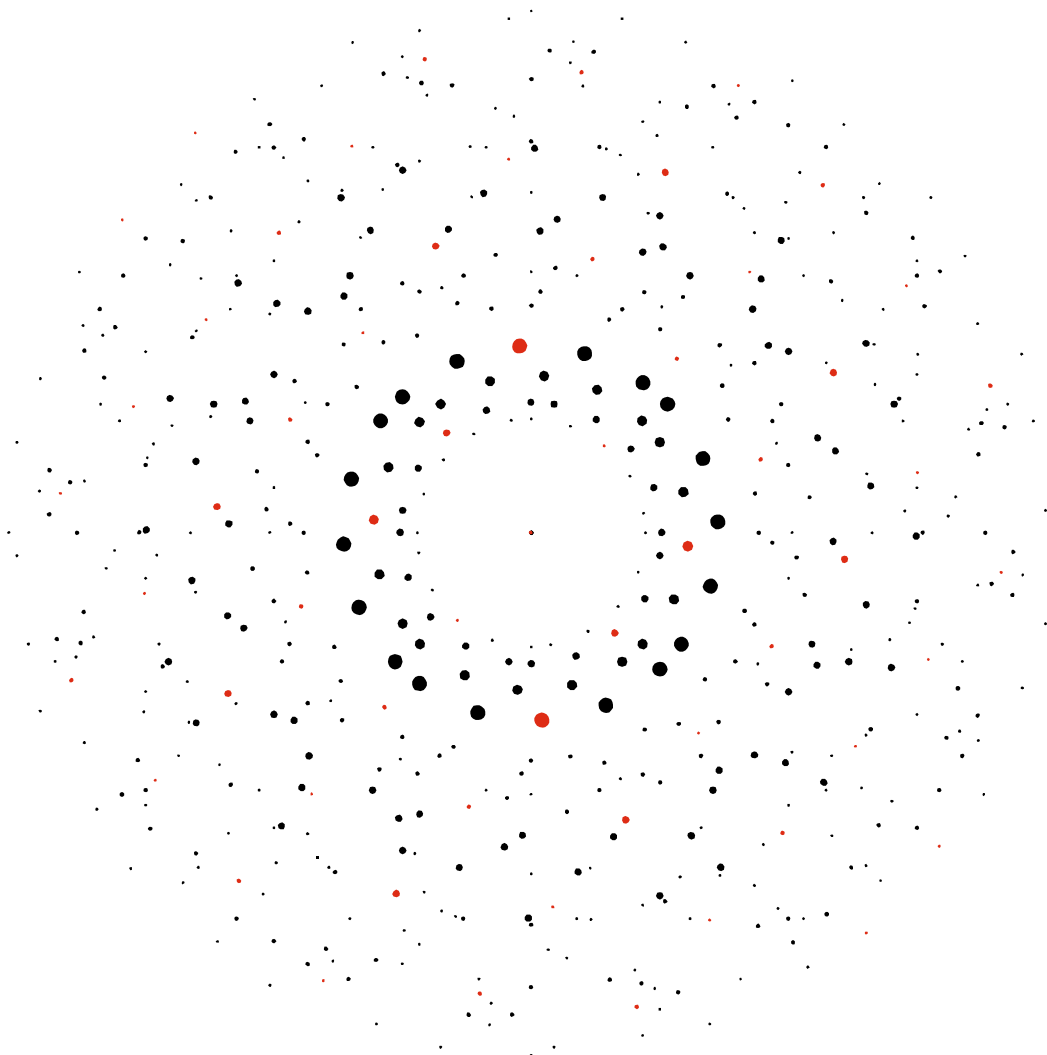


Diffraction par la poudre

7

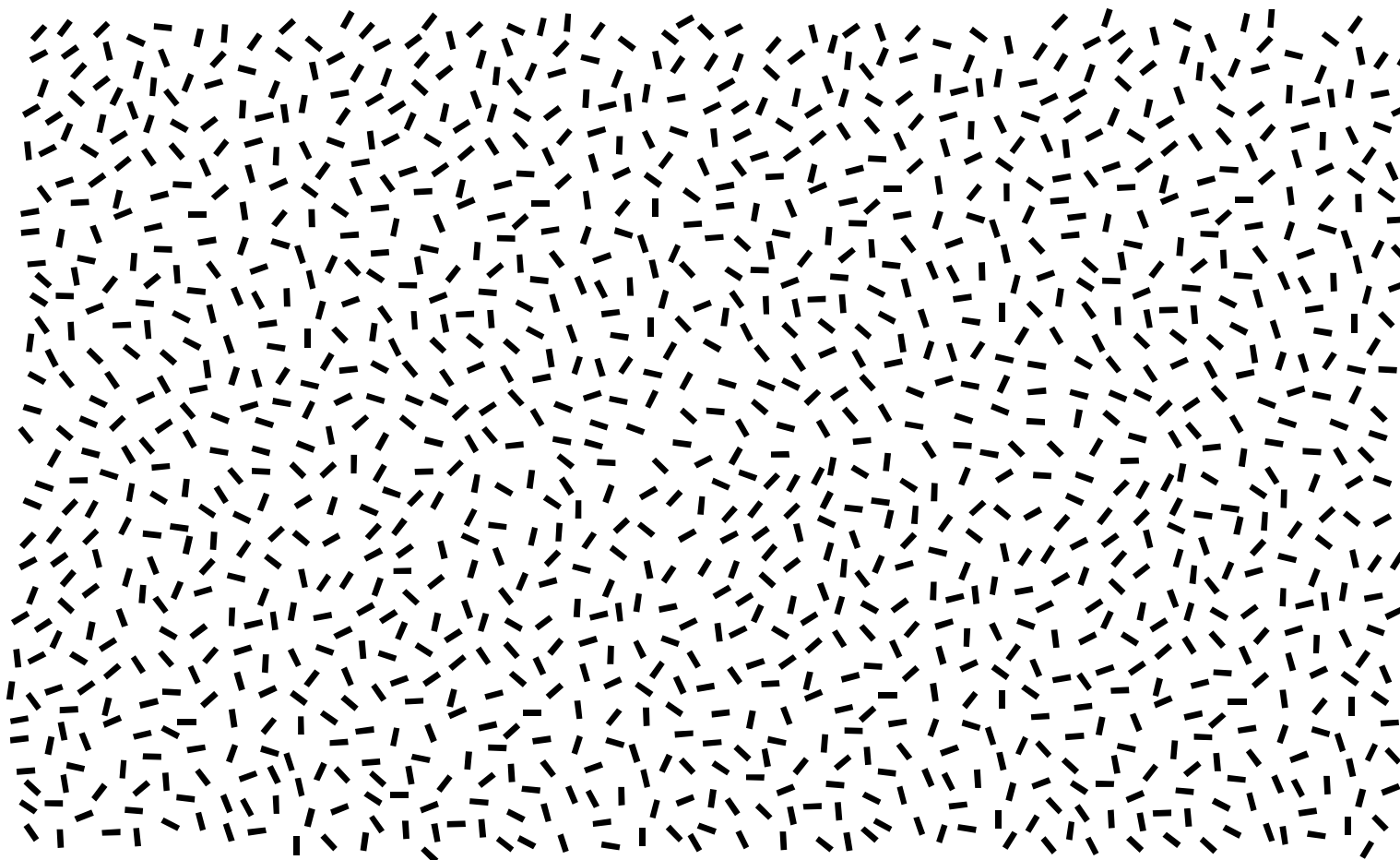


Diffraction par la poudre

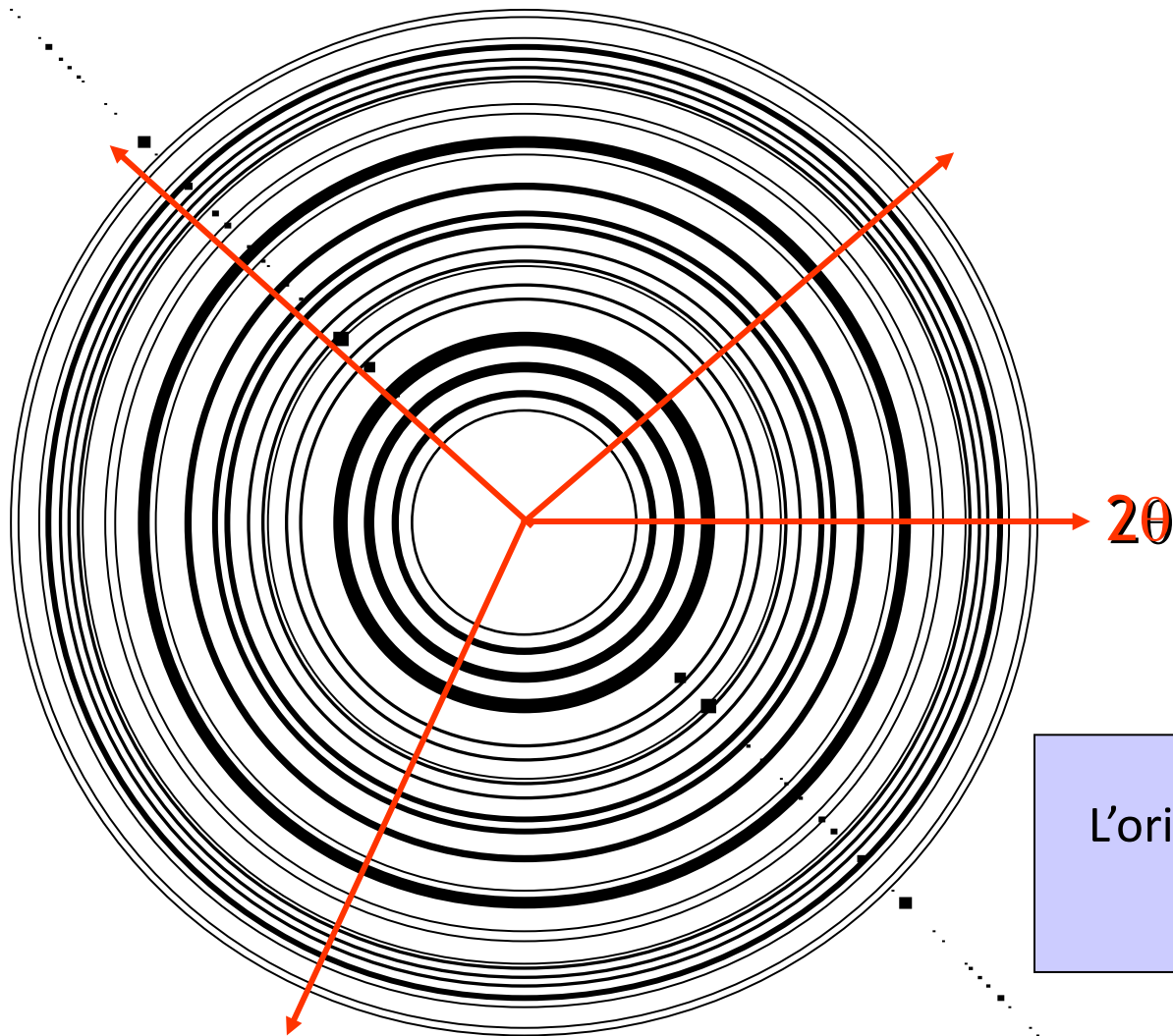


Qu'est-ce qu'un échantillon polycristallin ?

des millions de cristallites orientés aléatoirement...

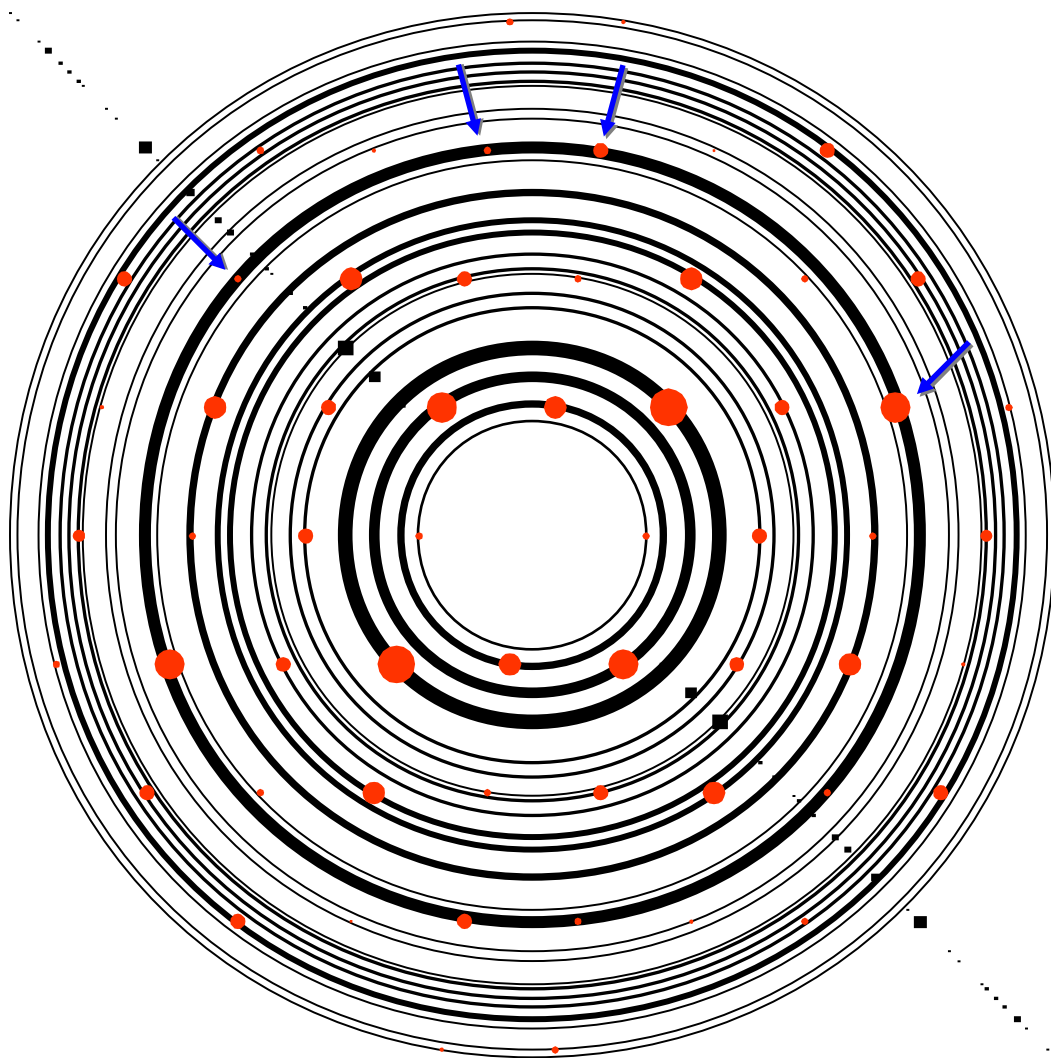


Qu'est-ce que la diffraction par les poudres ?
Cliché de diffraction par une poudre "idéale"



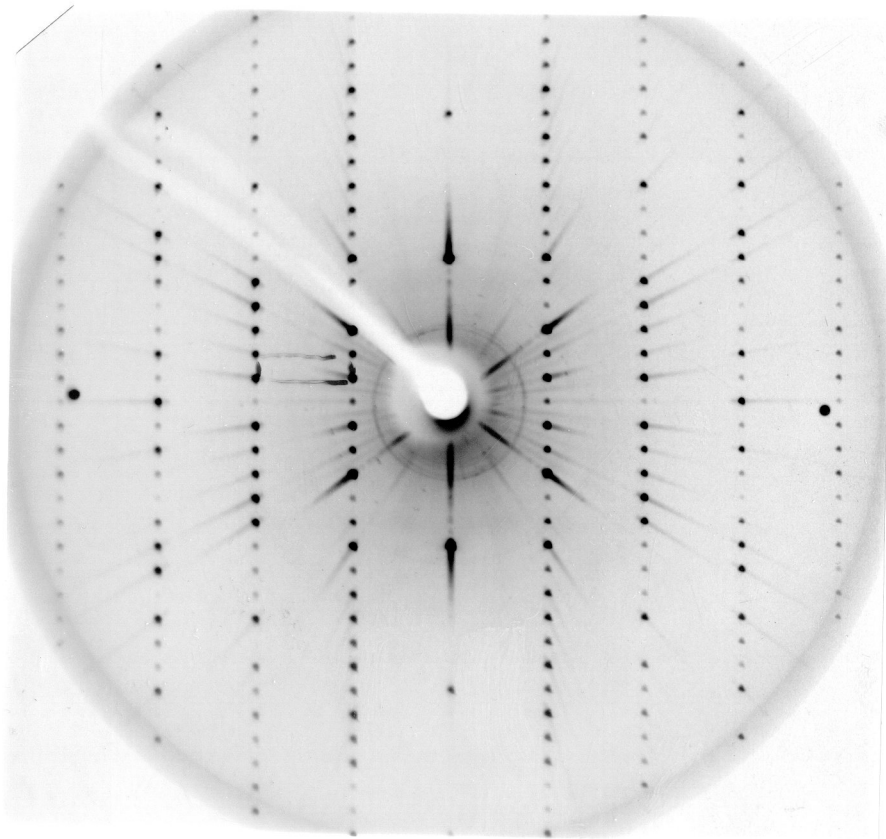
L'orientation est perdue
 $3D \rightarrow 1D$

Problème principal de la diffraction par les poudres : le problème de recouvrement

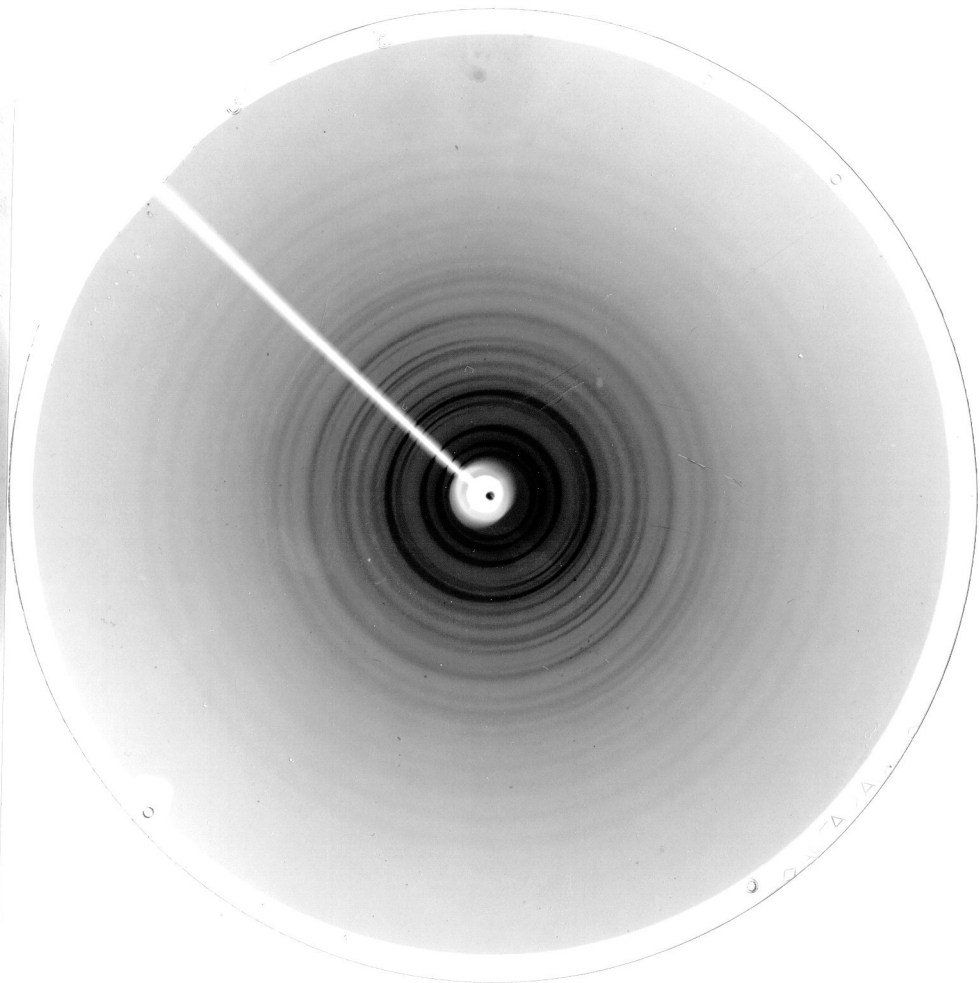


Recouvrement des taches
 → les intensités sont perdues

Monocristal

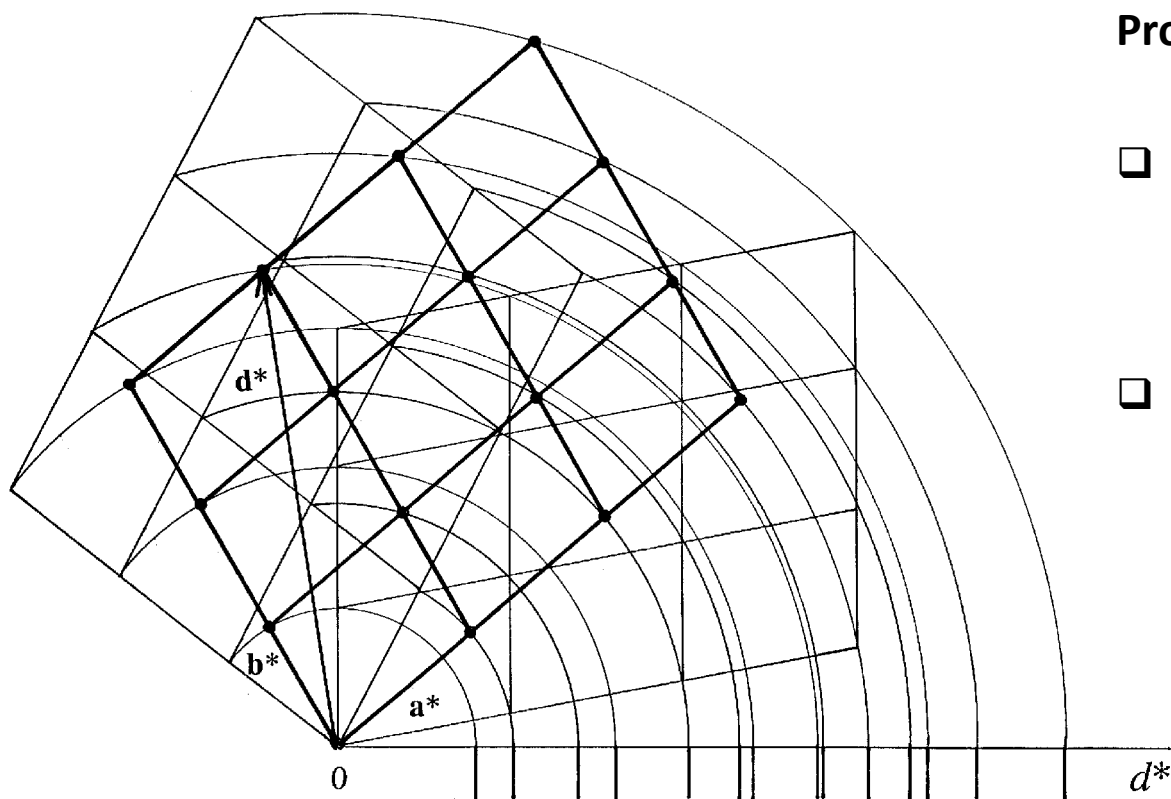


Echantillon polycristallin



Problème principal de la diffraction par les poudres : le problème de recouvrement

information 3D → information 1D

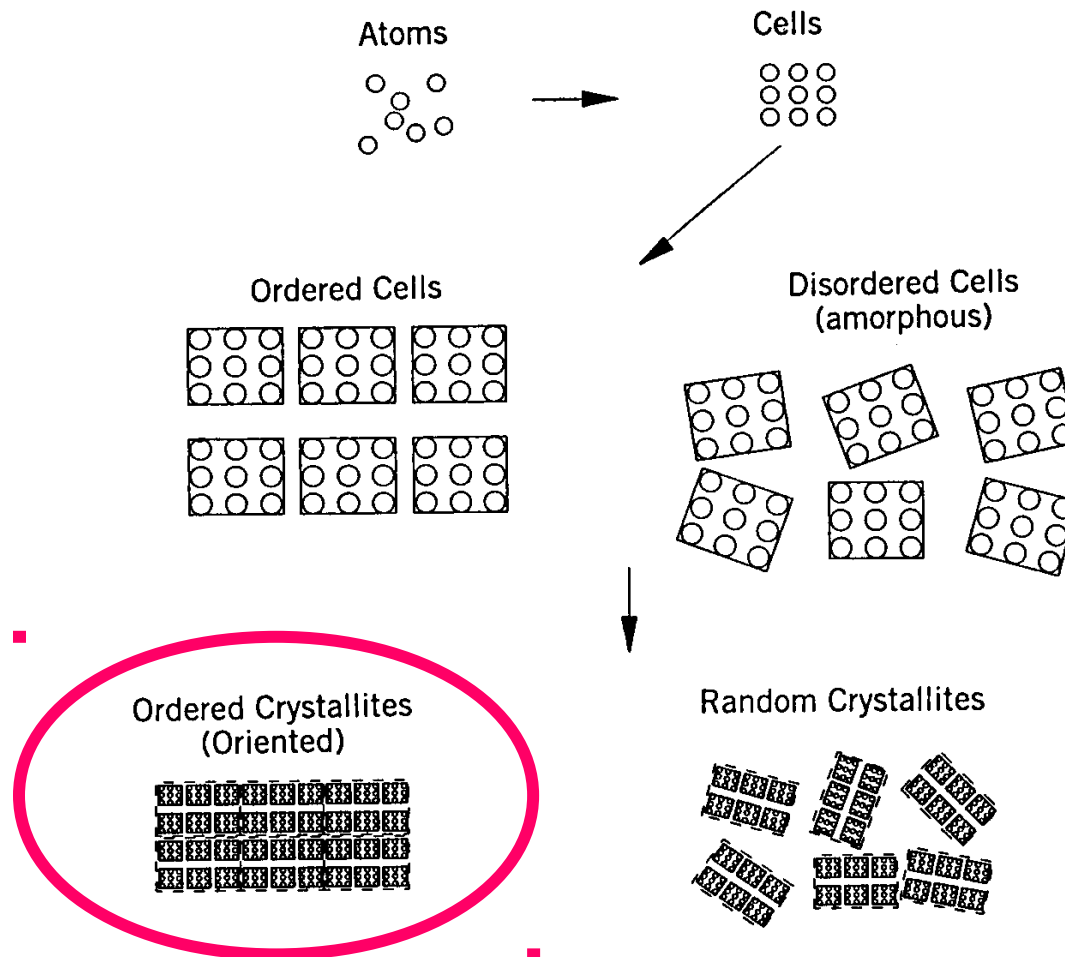


Projection des vecteurs du réseau réciproque :

- ❑ Dans la poudre les grains sont orientés aléatoirement et un réseau réciproque est associé à chaque cristallite.
- ❑ Le diagramme de diffraction par la poudre est le résultat par rotation de la projection des vecteurs réciproques conduisant à une **distribution radiale de distances** d^* ($=1/d$).

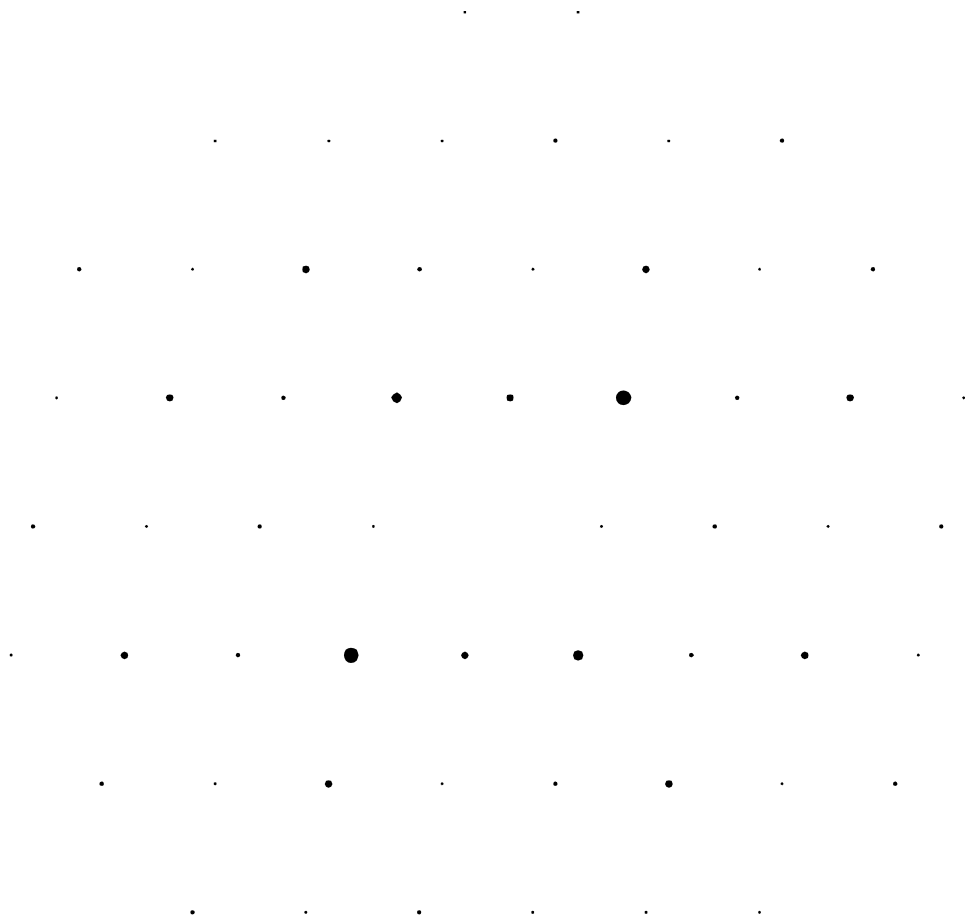
Problème principal de la diffraction par les poudres : le problème de recouvrement

- ❑ Superposition partielle due à la résolution angulaire
- ❑ Superposition exacte due à la différence entre le groupe de Laue et le groupe d'espace (holosymétrie).
 - exemple du système quadratique, groupe de Laue $4/m$
 $d_{210} = d_{120}$ mais $F_{210} \neq F_{120}$
- ❑ Superposition exacte due au réseau
 - exemple du système cubique :
 $d_{333} = d_{511}$



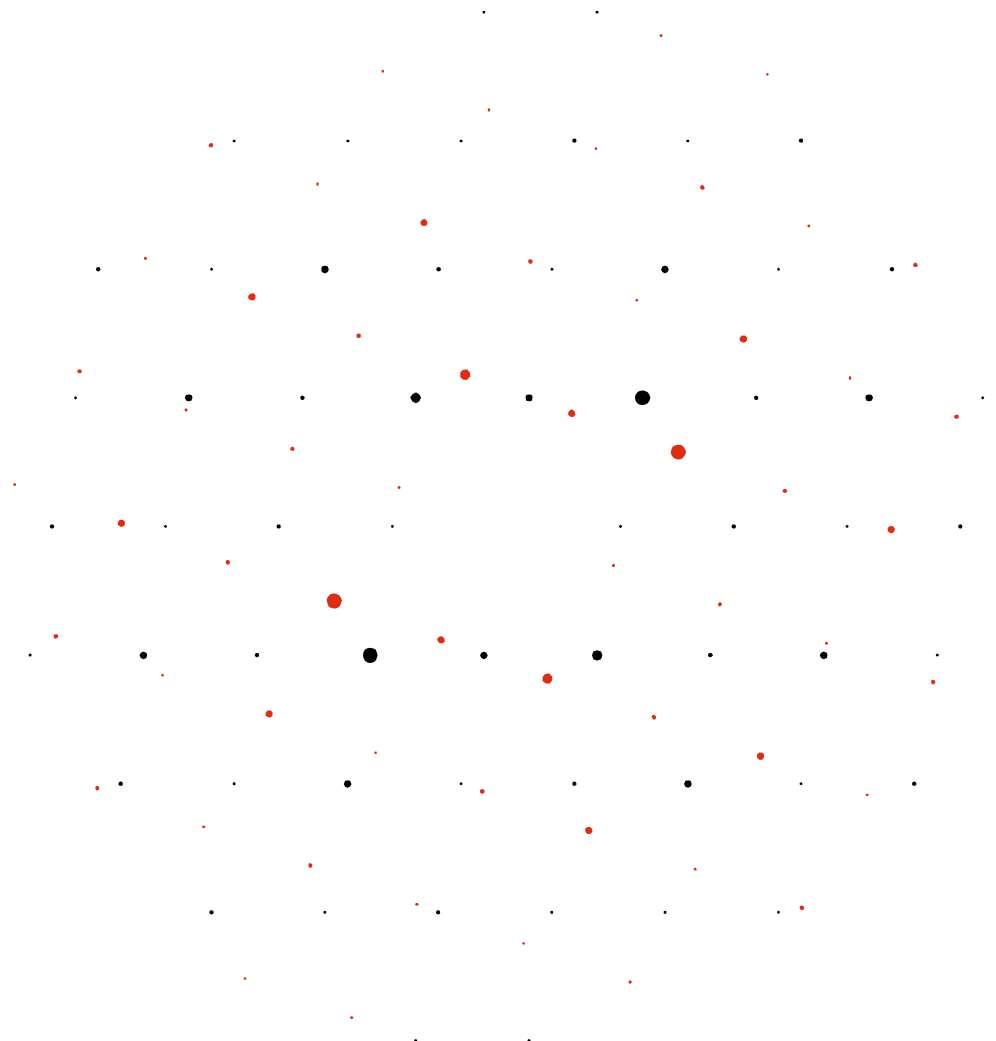
Diffraction par la poudre

I

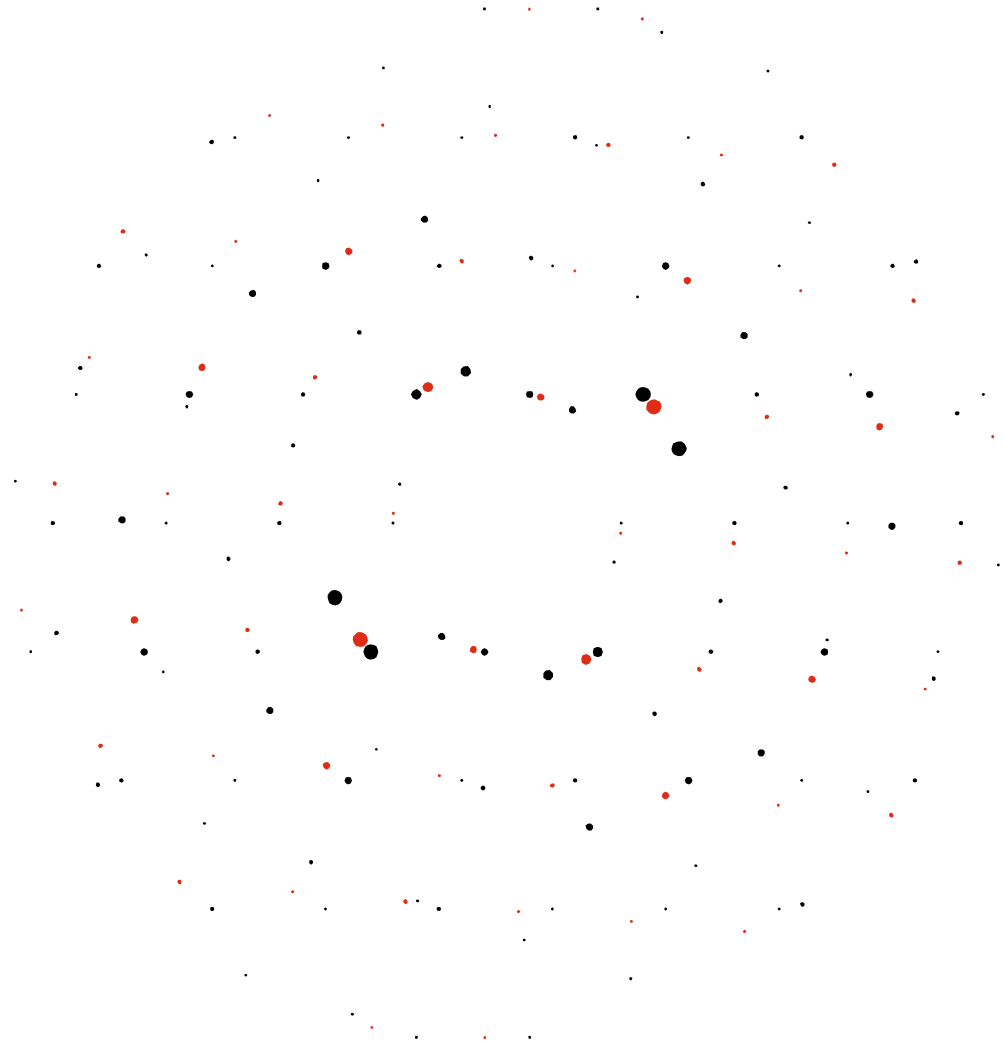


Diffraction par la poudre

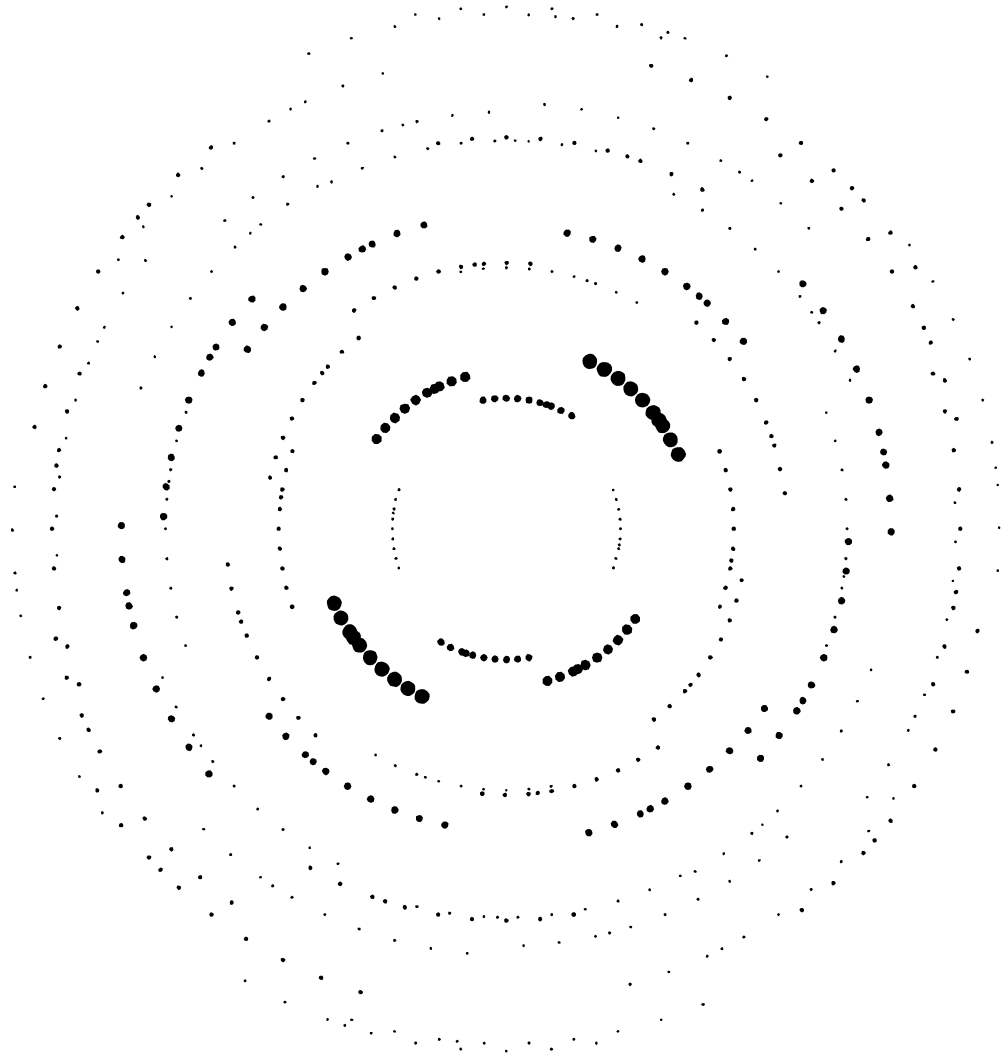


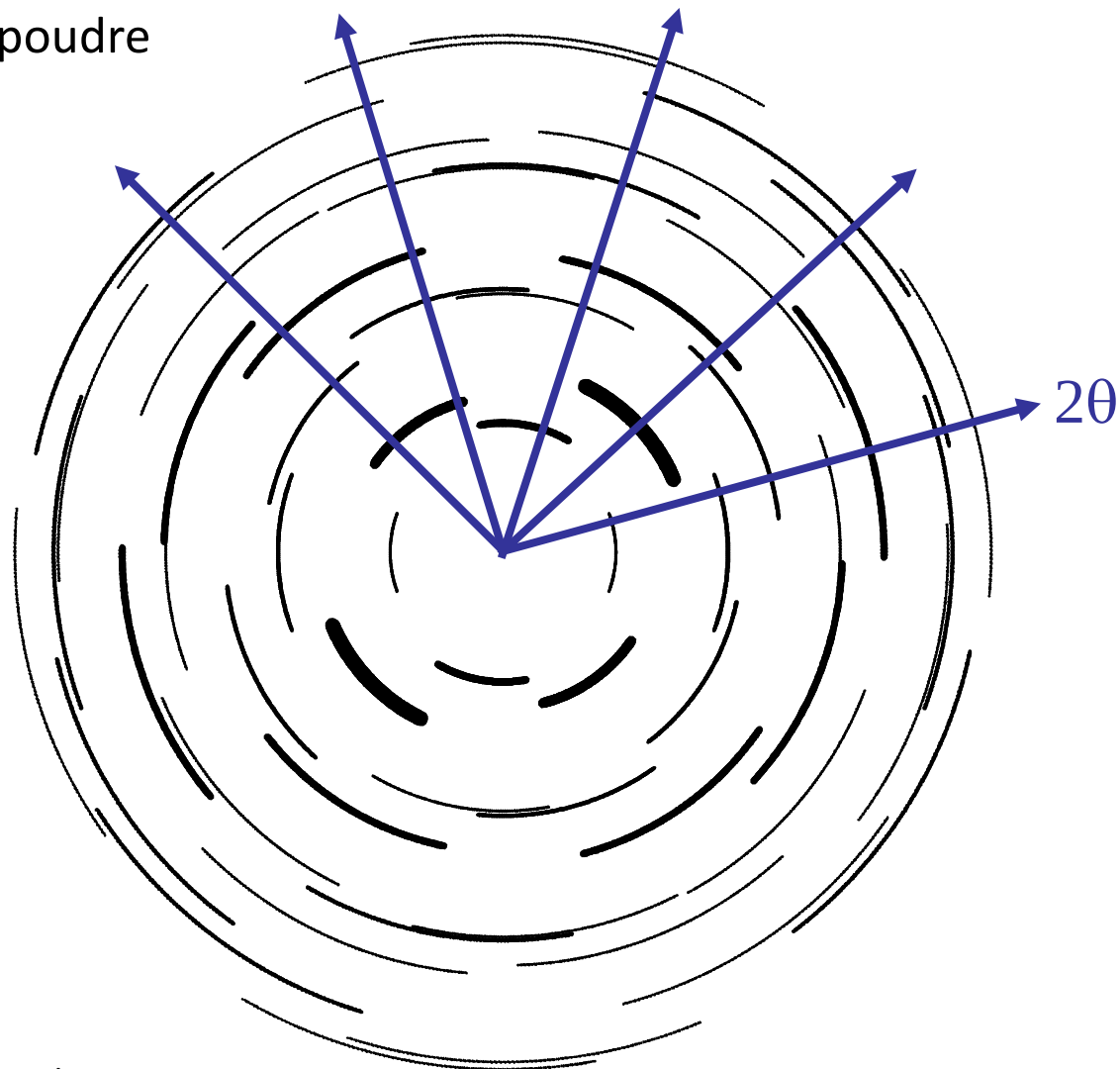
Diffraction par la poudre



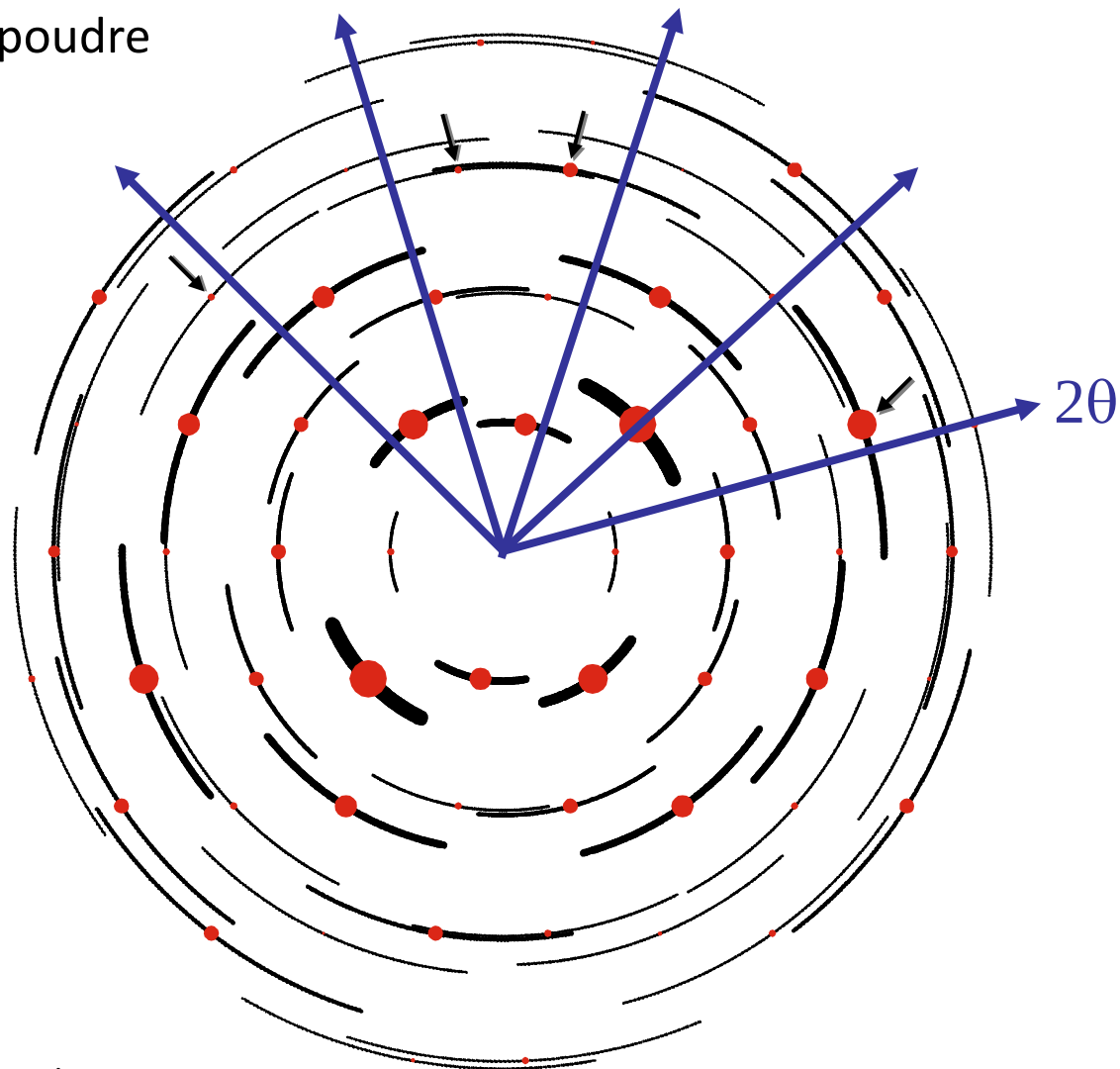
Diffraction par la poudre



Diffraction par la poudre

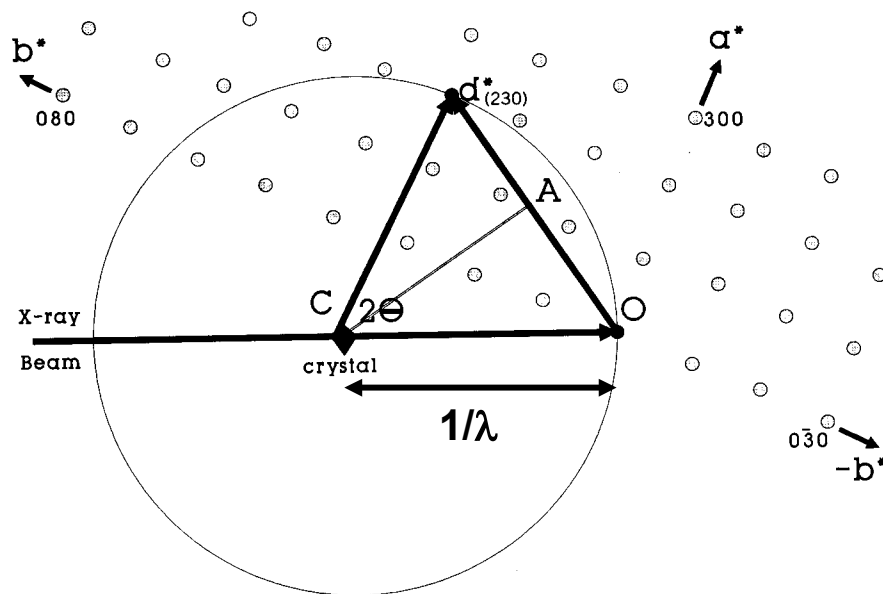


Diffraction par la poudre

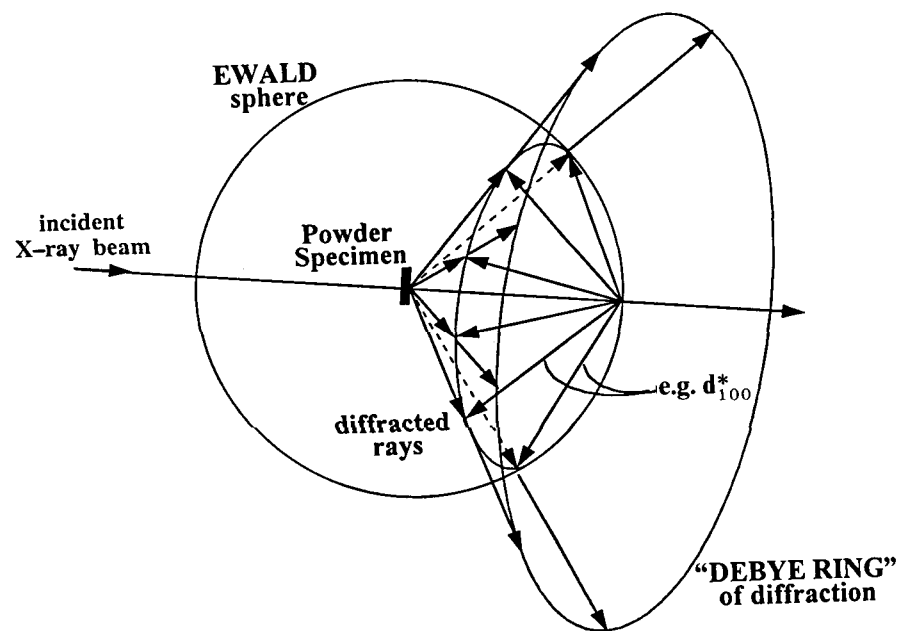


La construction d'Ewald

La sphère de réflexion d'Ewald avec le cristal tourné de telle sorte que le nœud (230) du réseau réciproque la touche, autorisant la diffraction

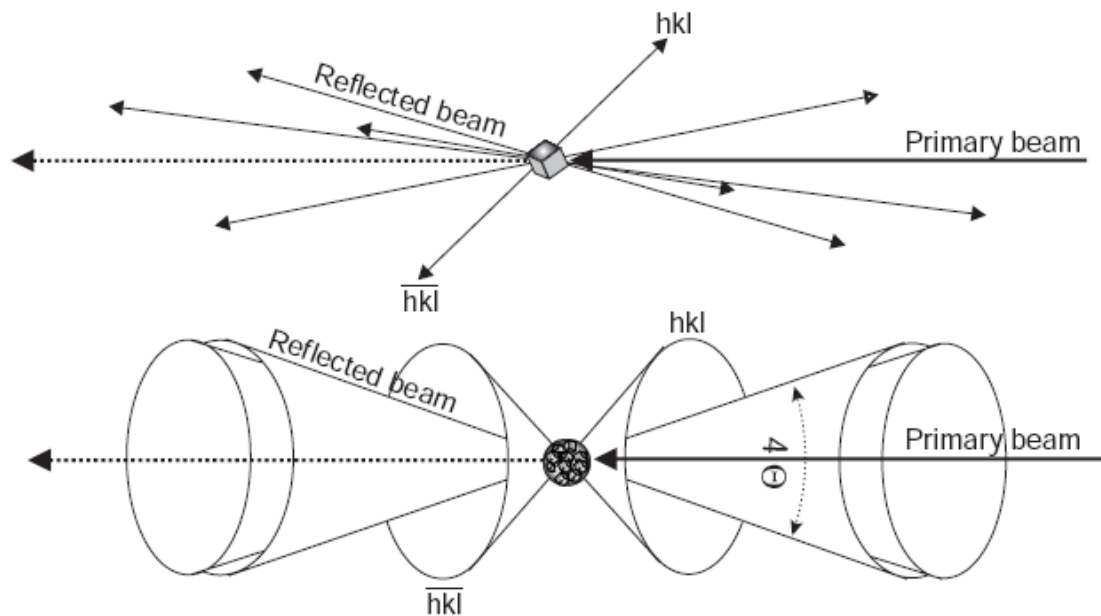


L'intersection des vecteurs d^*_{100} à partir d'une poudre avec la sphère d'Ewald



Espace direct $\leftrightarrow$ espace réciproque

La construction d'Ewald $\rightarrow$ cônes de diffraction



Comparaison entre les faisceaux diffractés à partir d'un monocrystal (haut) et d'une poudre (bas)

Diffractomètres utilisés pour la DRX par les poudres

- ☐ Montage Debye-Scherrer :

 - Montage en transmission

 - Echantillon dans un capillaire

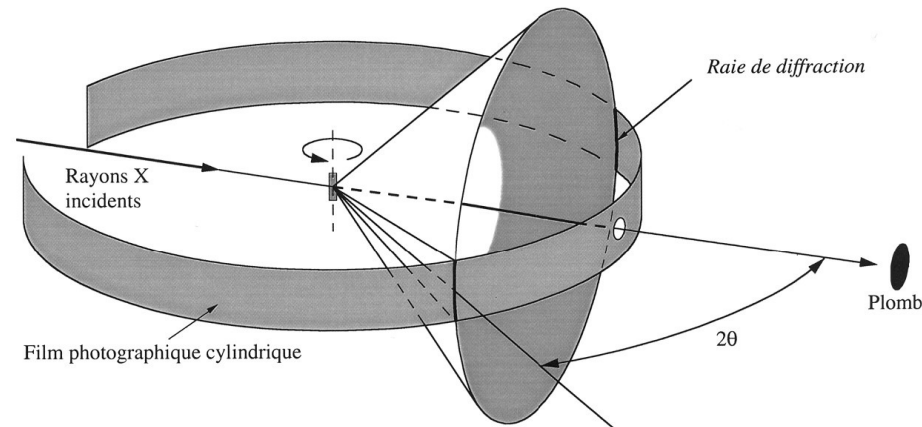
- ☐ Montage Bragg-Brentano

 - Montage en réflexion

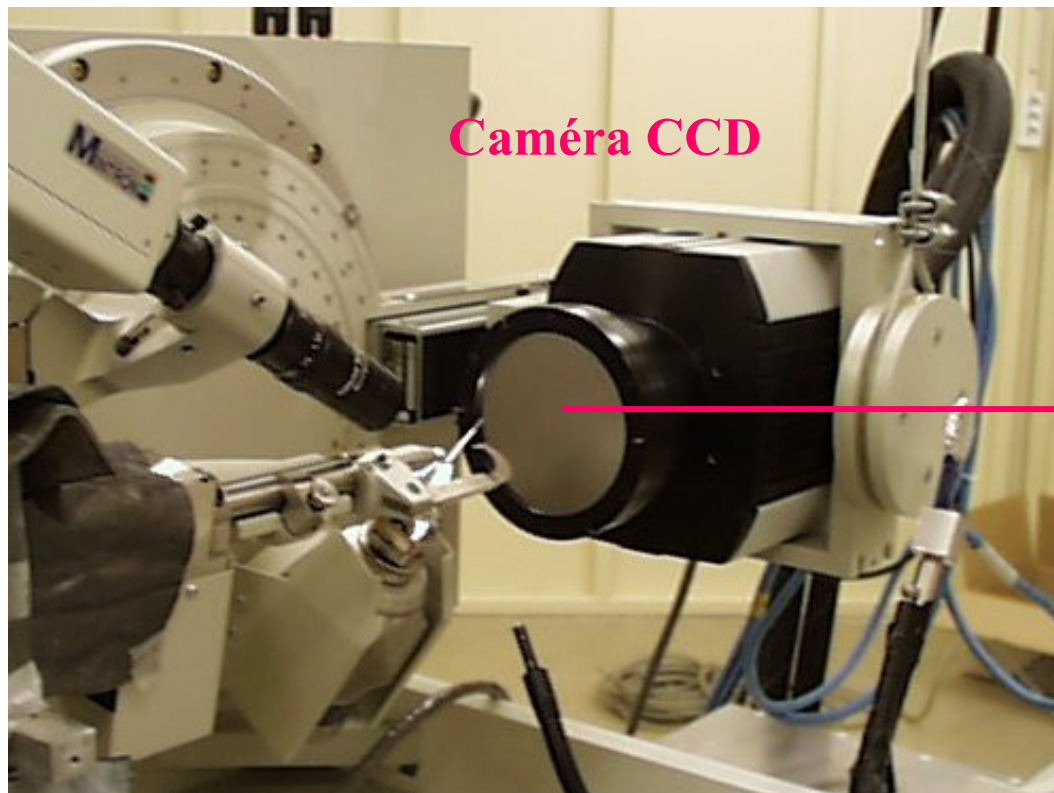
 - Echantillon plan sur un porte-échantillon

- ☐ Sources de RX : tube scellé, anode tournante, synchrotron

- ☐ Détecteur : ponctuels (scintillation, à gaz, solide...), 1D (courbes, linéaires à gaz ou solides) ou 2D (plaque image, CCD)

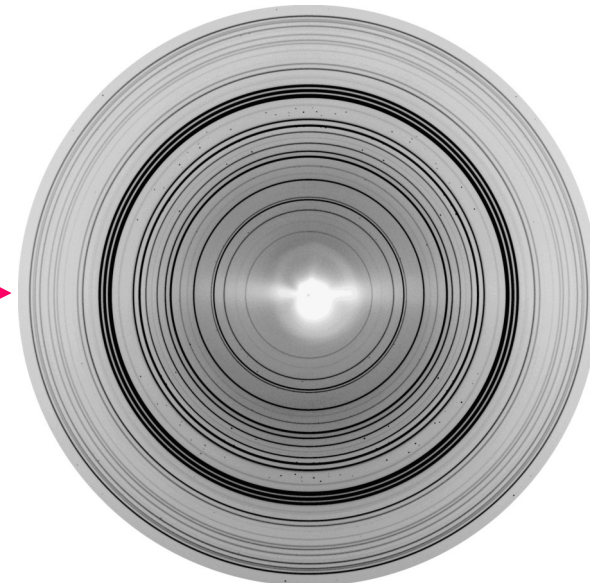


© H. Renevier



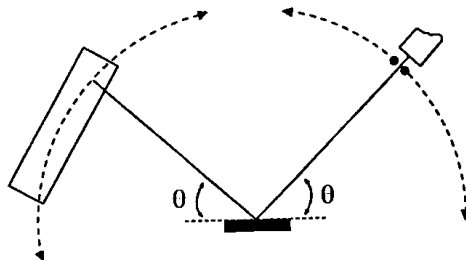
Caméra CCD

Anneaux de Debye-Scherrer



© R. Cerny

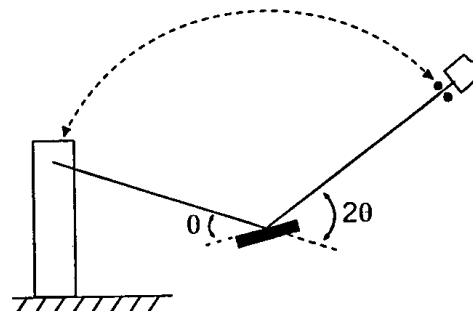
(a) Vertical $\theta:\theta$



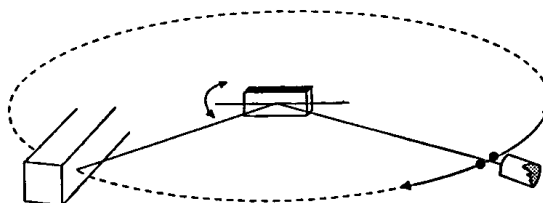
Intérêt de la géométrie θ/θ :

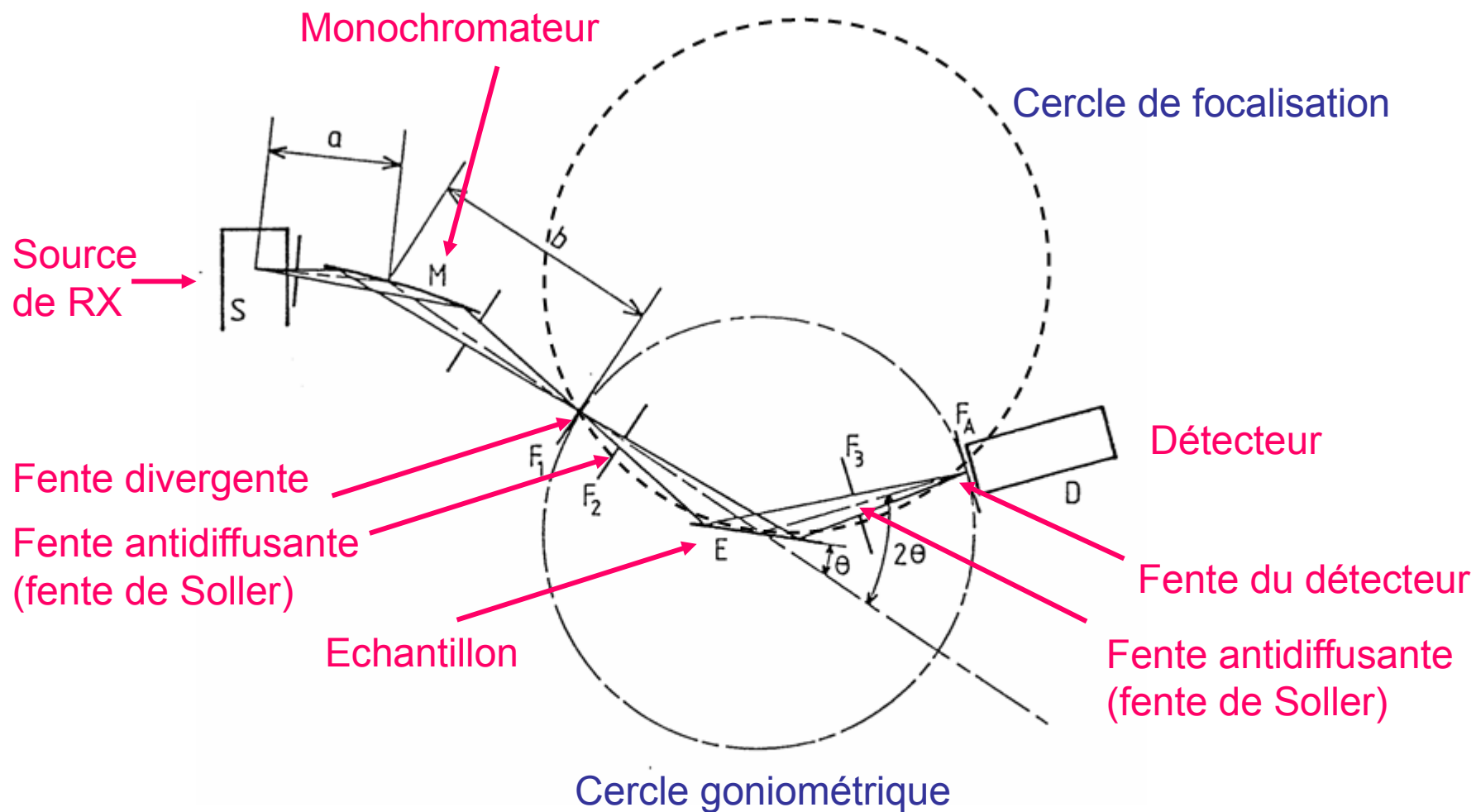
Environnements d'échantillons variés

(b) Vertical $\theta:2\theta$

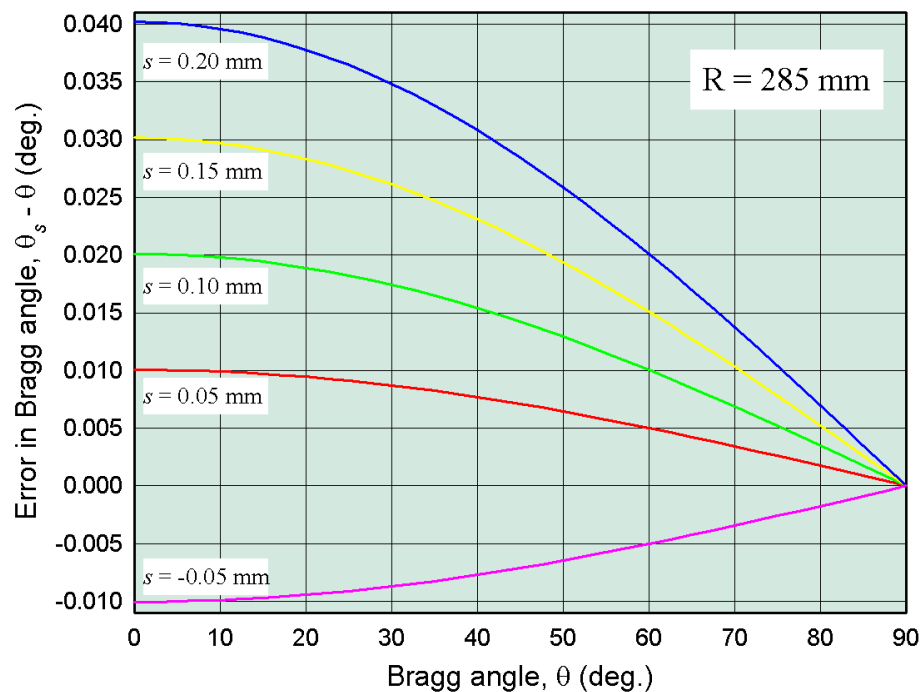
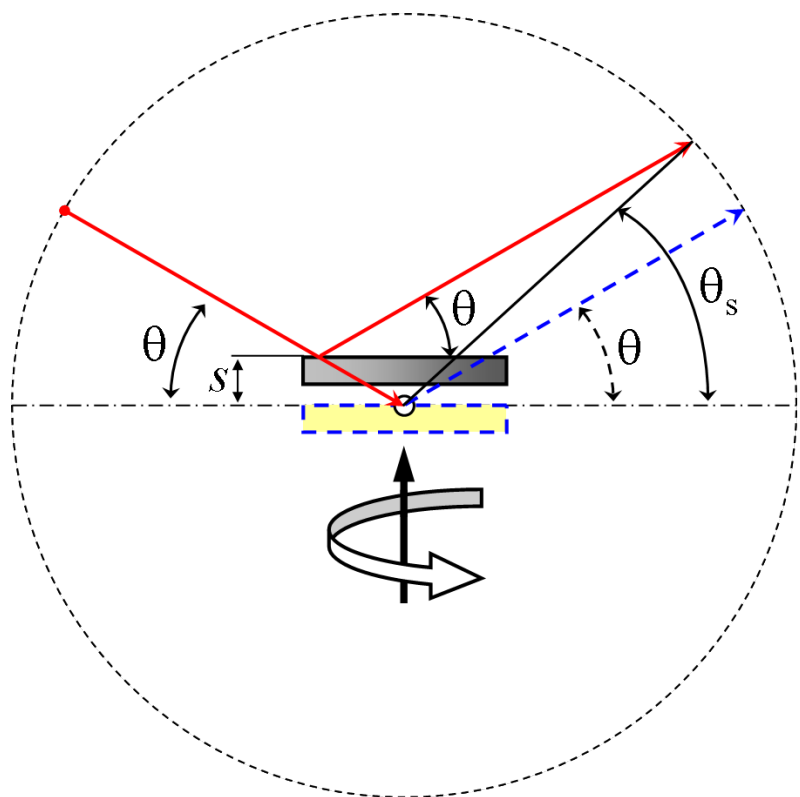


(c) Horizontal $\theta:2\theta$





Estimation des paramètres de maille : Décalage systématiques des raies $\Delta 2\theta$



R : rayon du goniomètre

« déplacement de l'échantillon » : $\Delta 2\theta = -(2s/R) \cos \theta$

« transparence de l'échantillon » : $\Delta 2\theta = (1/2\mu_{\text{eff}} R) \sin 2\theta$

« erreur de zéro » : $\Delta 2\theta = Z$

Estimation des paramètres de maille : Décalage systématiques des raies $\Delta 2\theta$

Acentricité e perpendiculaire à la direction du faisceau incident :

$$\Delta 2\theta = \frac{e}{R} \cos \theta$$

Acentricité e dans la direction du faisceau incident :

$$\Delta 2\theta = \frac{e}{R} \sin 2\theta$$

Cas des échantillons très absorbants de rayon r :

→ diffraction limitée à une surface cylindrique

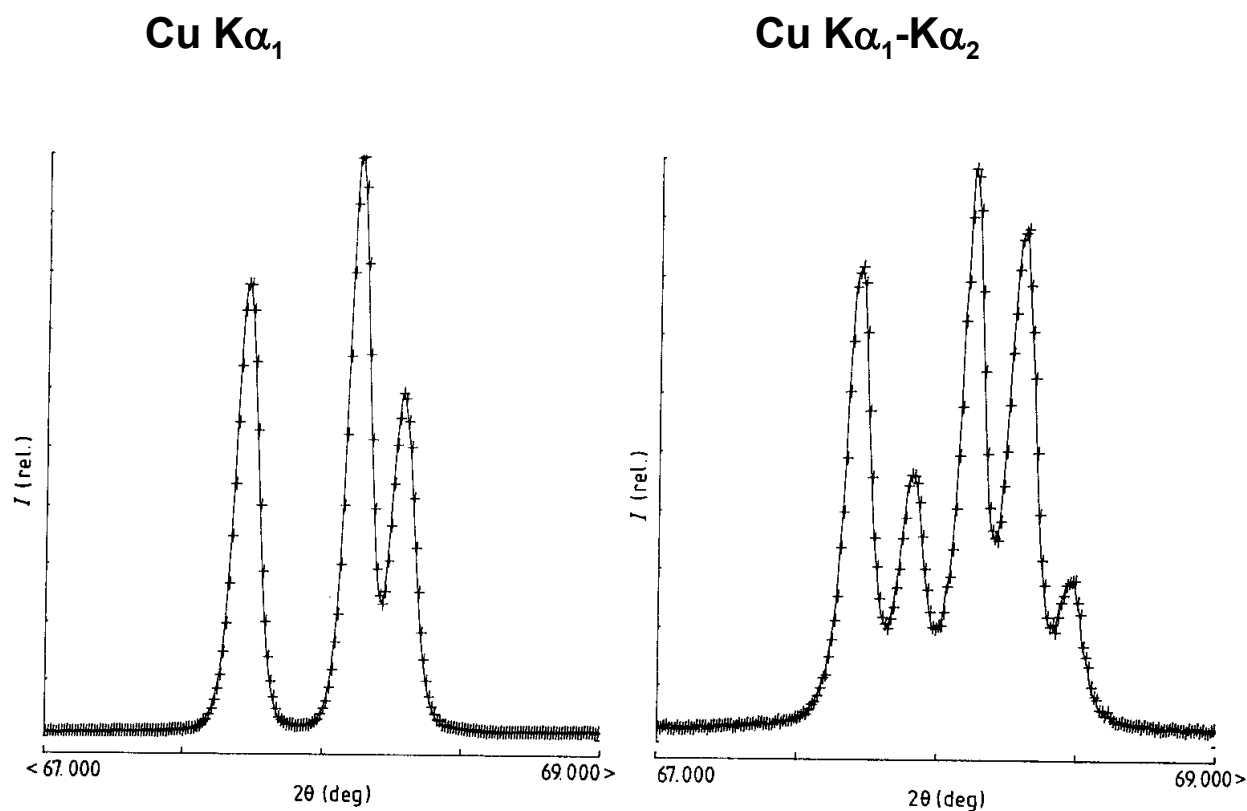
$$\Delta 2\theta = \frac{r}{R} \cos \theta$$

→ conduit aussi à une asymétrie des raies

Amélioration considérable par l'usage d'un monochromateur avant :

Exemple du triplet du quartz

☞ Langford & Louër, *Rep. Prog. Phys.* (1996) 59, 135



Corrections d'intensité dues à la polarisation du faisceau de rayons X par la présence d'un monochromateur

Facteur de Lorentz-Polarisation
pour les géométries Bragg-Brentano et Debye-Scherrer :

$$L_p = \frac{1 - K + K \cos^2 2\theta_{\text{Monok}} \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta \cos \theta}$$

Synchrotron : $K \sim 0,1$

RX non polarisés : $K = 0,5$

neutrons : $K = 0$

$$\cos^2 2\theta_{\text{monok}} = \text{CTHM}$$

Ex d'un monochromateur graphite (002) :

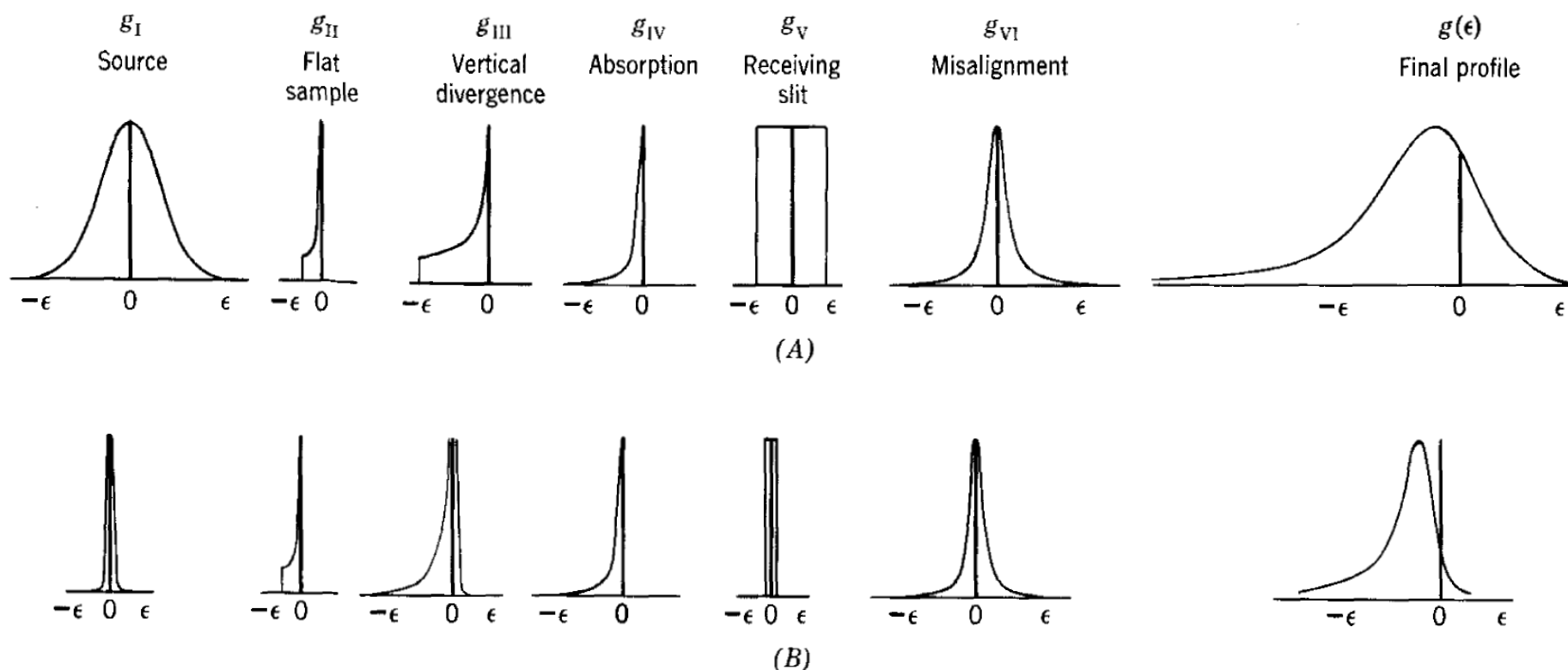
$$\text{CTHM} = 0,8351$$

CuK β

$$\text{CTHM} = 0,7998$$

CuK α

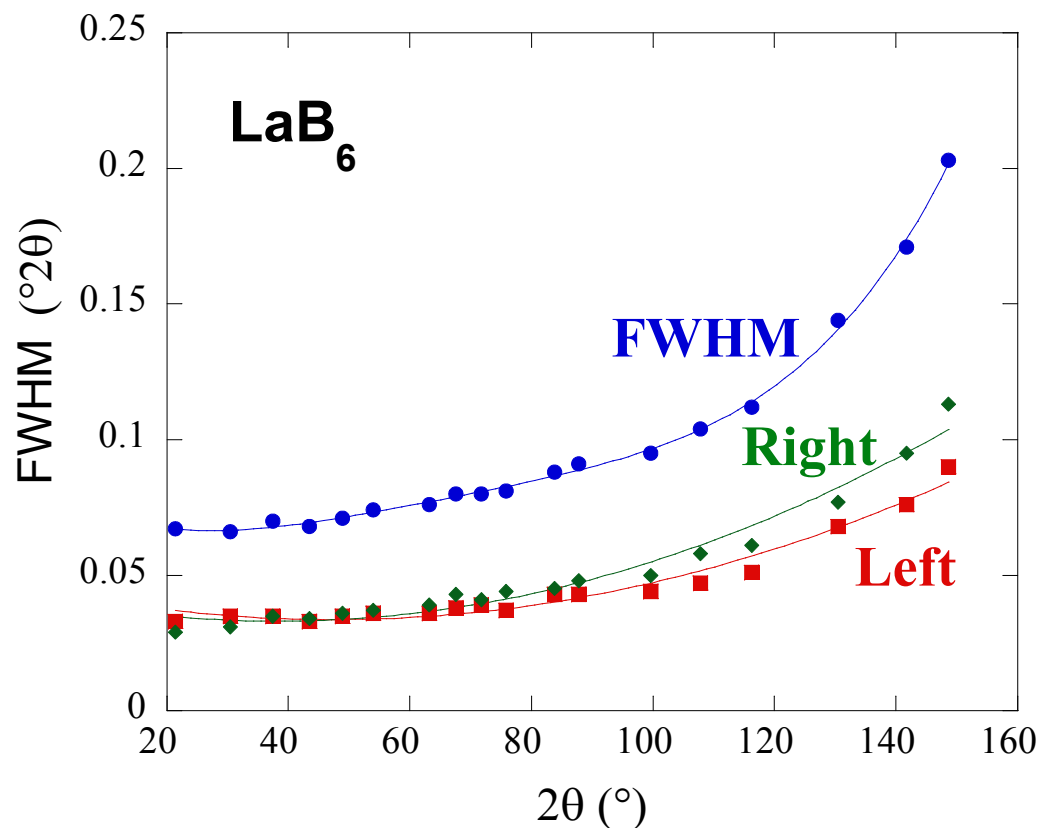
Les six fonctions instrumentales pour les diffractomètres d'ancienne et nouvelle génération
(toutes sont valables pour un montage Bragg-Brentano mais ne le sont pas nécessairement pour un montage de Debye-Scherrer ou des données de diffraction synchrotronique)



Auxquelles il faut ajouter la dispersion spectrale (g_{VII})

Dépendance angulaire de FWHM (*Full Width at Half Maximum*)

- $\text{FWHM}^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W$ ☞ Caglioti, Paoletti & Ricci, 1958
- $\text{FWHM}_L = X \tan\theta + Y/\cos\theta + Z$ ☞ Thompson, Cox & Hastings, 1987
- $\text{FWHM}^2 = A \tan^2\theta + B + C \cot^2\theta$ ☞ Langford, 1987
- polynôme



Matériaux de référence standards: NIST (*National Institute of Standards and Technology*)

Standard	μ (cm ⁻¹) Cu K α_1	G.E.	Références
LaB ₆ - SRM 660	1164	<i>Pm3m</i>	Fawcett <i>et al.</i> , 1988
BaF ₂	1366	<i>Fm-3m</i>	Louër & Langford, 1988
Al ₂ O ₃ - SRM 1976	121	<i>R-3c</i>	Balzar, 1992 / Kalceff <i>et al.</i> , 1994
KCl	246	<i>Fm-3m</i>	Scardi <i>et al.</i> , 1994 / Langford <i>et al.</i> , 1997
CeO ₂	2240	<i>Fm-3m</i>	Balzar, Round Robin 2001
MgO	100	<i>Fm-3m</i>	Pratapa & O'Connor, 2001

μ : coefficient d'absorption linéaire : $I = I_0 \exp(-\mu x)$

Alternative: le standard est un échantillon recuit du matériau étudié avec comme avantages le même μ et les mêmes positions de raies (pas d'interpolation)

Contrôle périodique des réglages et de la résolution du diffractomètre

Utilisation pour les analyses microstructurales

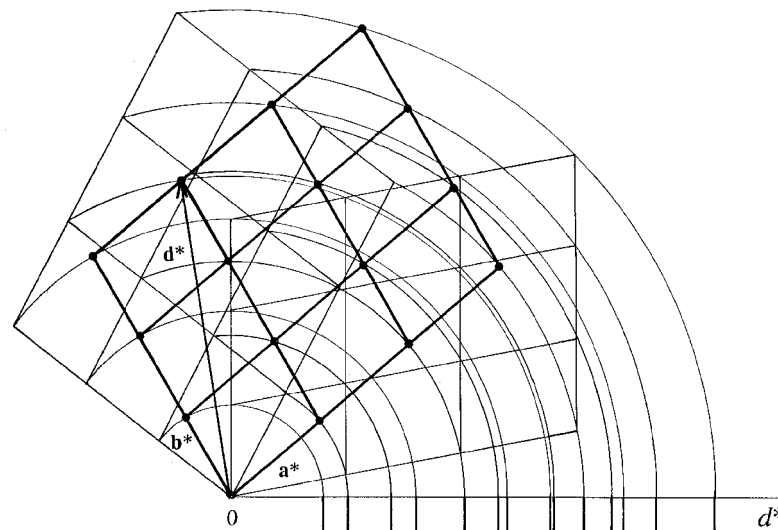
Modélisation des diagrammes de diffraction

Le problème de recouvrement mathématiquement (1)

- ❑ Le recouvrement des raies de diffraction conduit à une **sommation** de chaque composante individuelle

$$y_{calc}(x) = b(x) + \sum_k h_k(x)$$

- ❑ La restitution des composantes individuelles est une **désommation**, appelée aussi **décomposition du diagramme**
- ❑ La décomposition du diagramme peut être faite **avec ou sans modèle structural**



Le problème de recouvrement mathématiquement (2)

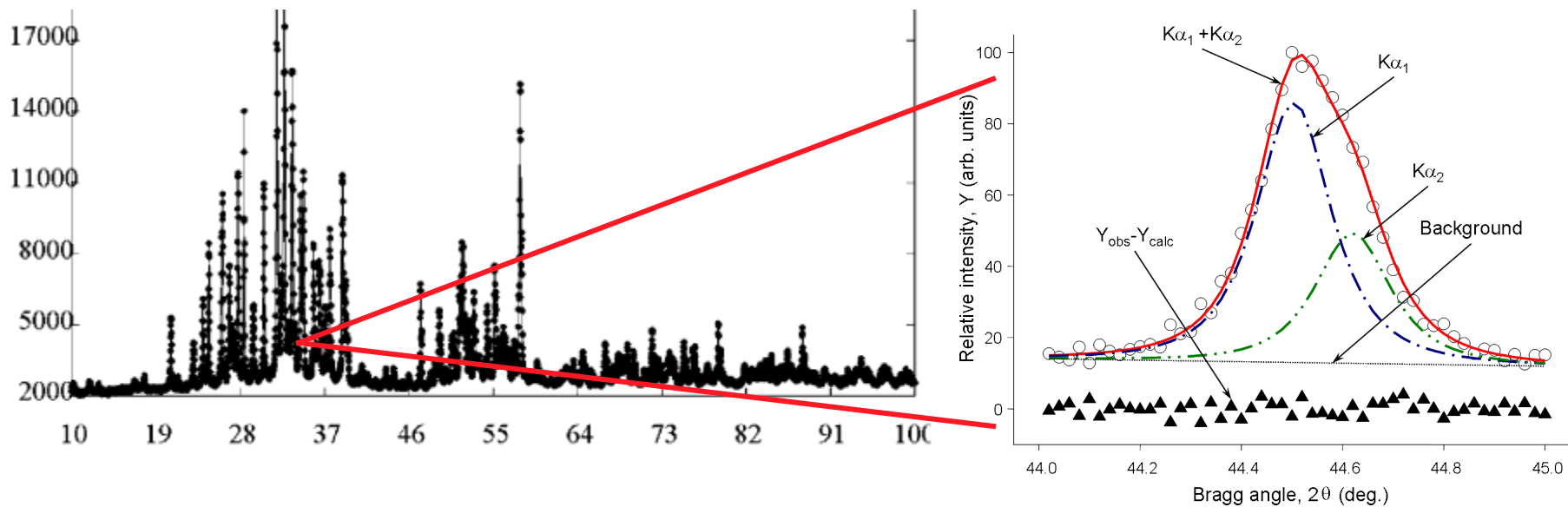
Elargissement des composantes individuelles $h(x)$

- ❑ C'est l'élargissement des raies de diffractions.
- ❑ C'est le résultat de la combinaison de deux fonctions mathématiques :
 - $f(x)$ due à la microstructure de l'échantillons
 - $g(x)$ due aux aberrations instrumentales et à la dispersion spectrale.
- ❑ L'élargissement des raies de diffraction conduit à un produit de la **convolution** de $f(x)$ profil intrinsèque au matériau et de la contribution de l'instrument $g(x)$:

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

- ❑ La restitution de ces deux fonctions est un processus de **déconvolution**.

Principe de la décomposition/Désommmation (« fitting »)



Variable x : 2θ, TOF, énergie

© R. Cerny

$$y_{calc}(x) = b(x) + \sum_k h_k(x)$$

Principe de la décomposition/Désomation (« fitting »)

$$y_{calc}(x) = b(x) + \sum_k h_k(x)$$

$$h_k(x) = I_k \Omega_k(x)$$

$$M = \sum_i w_i \{y_{i calc}(x) - y_{i obs}(x)\}^2$$

← Résidu à minimiser

$w_i = 1/\sigma_i^2$ avec σ_i : variance des observables y_i :

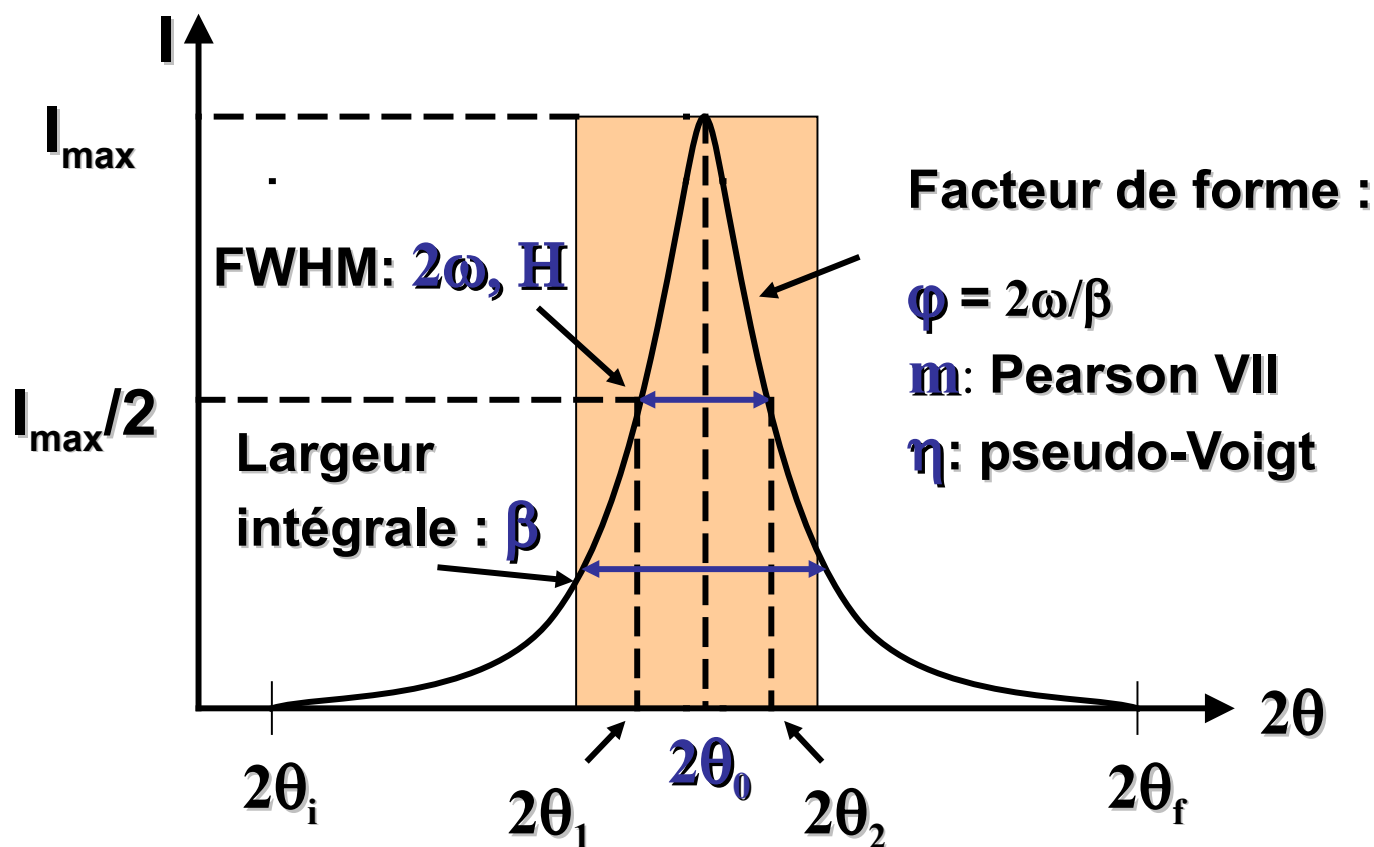
$$\sigma_i = \sqrt{y_i}$$

Affinement par moindres carrés : $w_i = 1/y_i$

$$R_p = \frac{\sum (y_{i obs} - y_{i calc})}{\sum y_{i obs}}$$

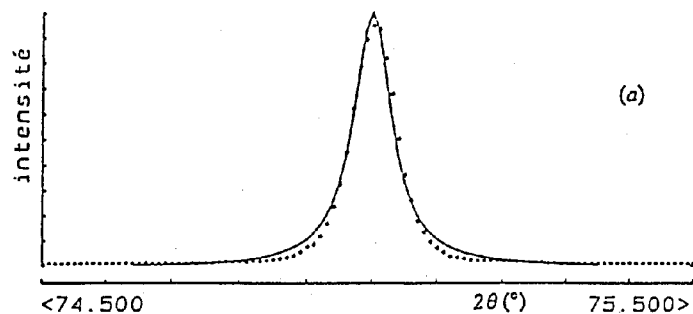
← Facteur d'accord de profil

Paramètres définissant les profils de raies Ω (cas de $x = 2\theta$)



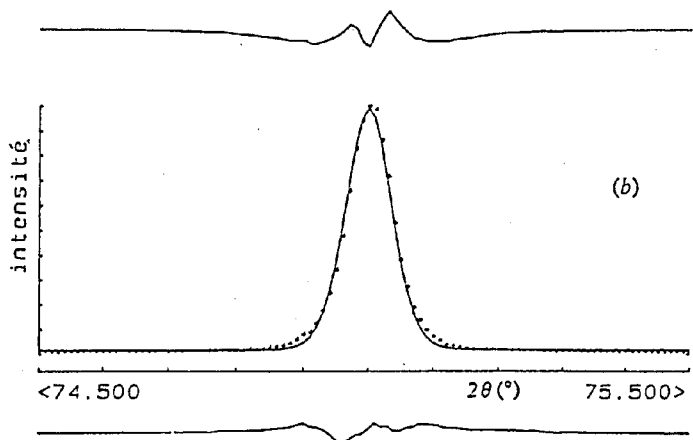
Fonctions	Formule analytique	Paramètres affins	Facteurs de forme
Gauss <i>G</i>	$\Omega(0)\exp(-\pi x^2/\beta_G^2)$	$2\theta_0, \beta_G$	$\varphi_G = 2\omega_G/\beta_G = 2(\ln 2/\pi)^{1/2}$ $= 0,9394$
Cauchy Lorentz <i>L</i>	$\Omega(0) \frac{1}{1+(\pi x/\beta_L)^2}$	$2\theta_0, \beta_L$	$\varphi_L = 2\omega_L/\beta_L = 2/\pi = 0,6366$
Voigt <i>V</i>	$\Omega(0)[L * G]$ $= \Omega(0) \int L(y)G(x-y)dy$	$2\theta_0, \beta_G, \beta_L$	$\varphi_V = 2\omega_V/\beta_V$ $\varphi_L < \varphi_V < \varphi_G$
pseudo-Voigt <i>p-V</i>	$\Omega(0)[\eta L + (1-\eta)G]$	$2\theta_0, \beta_G, \beta_L, \eta$	$\eta = 0 : G$ $\eta = 1 : L$ $\eta > 1 : \text{super-Lorentzienne}$
Pearson VII <i>PVII</i>	$\Omega(0) \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{x^2}{2^{1/m} - 1} \right)^m} \right]$	$2\theta_0, 2\omega, m$	$m = 1 : L$ $m \rightarrow \infty (m > 5) : G$

Modélisation de la raie 422 de BaF_2 recuit



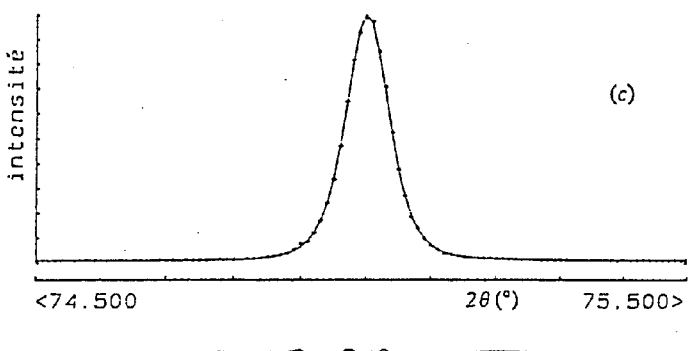
(a) Fonction de Lorentz

$R_{wp} = 32,2 \%$



(b) Fonction de Gauss

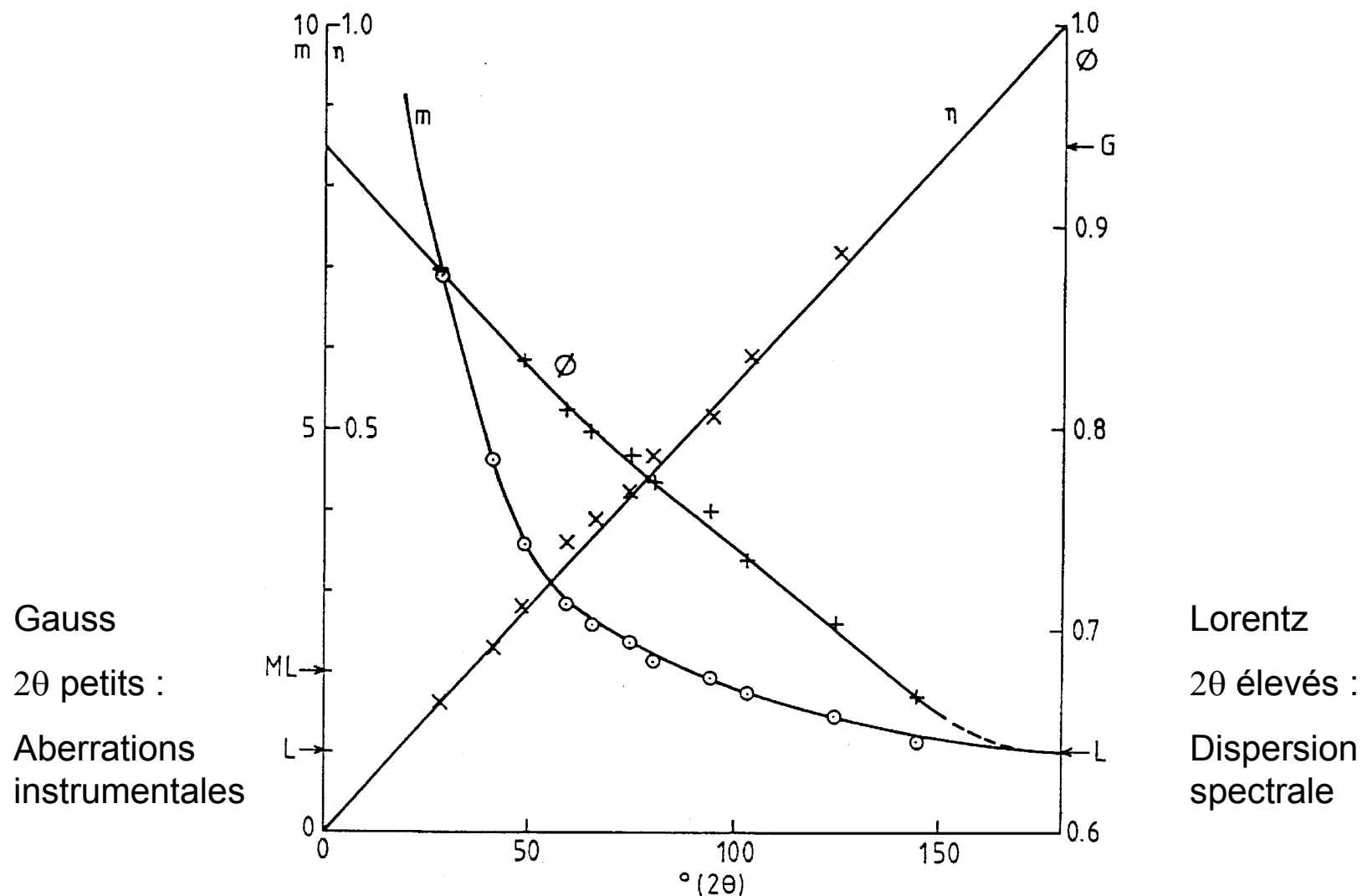
$R_{wp} = 18,3 \%$



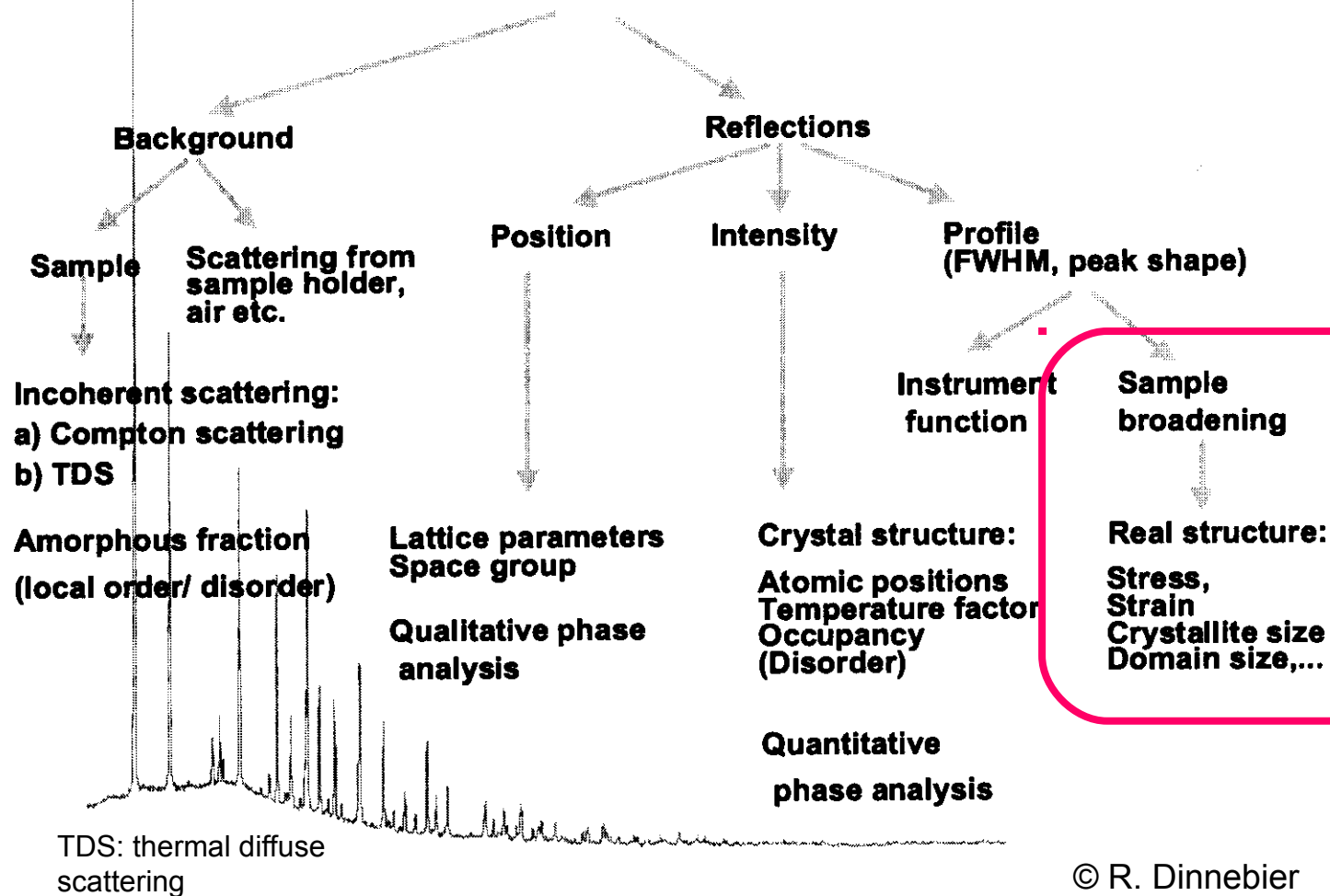
(c) Fonction de Pearson VII

$R_{wp} = 6,8 \%$, $m = 2,7$

Dépendance angulaire des facteurs de forme :
cas d'un diffractomètre Bragg-Brentano et d'un échantillon standard de BaF_2



Information content of a powder pattern

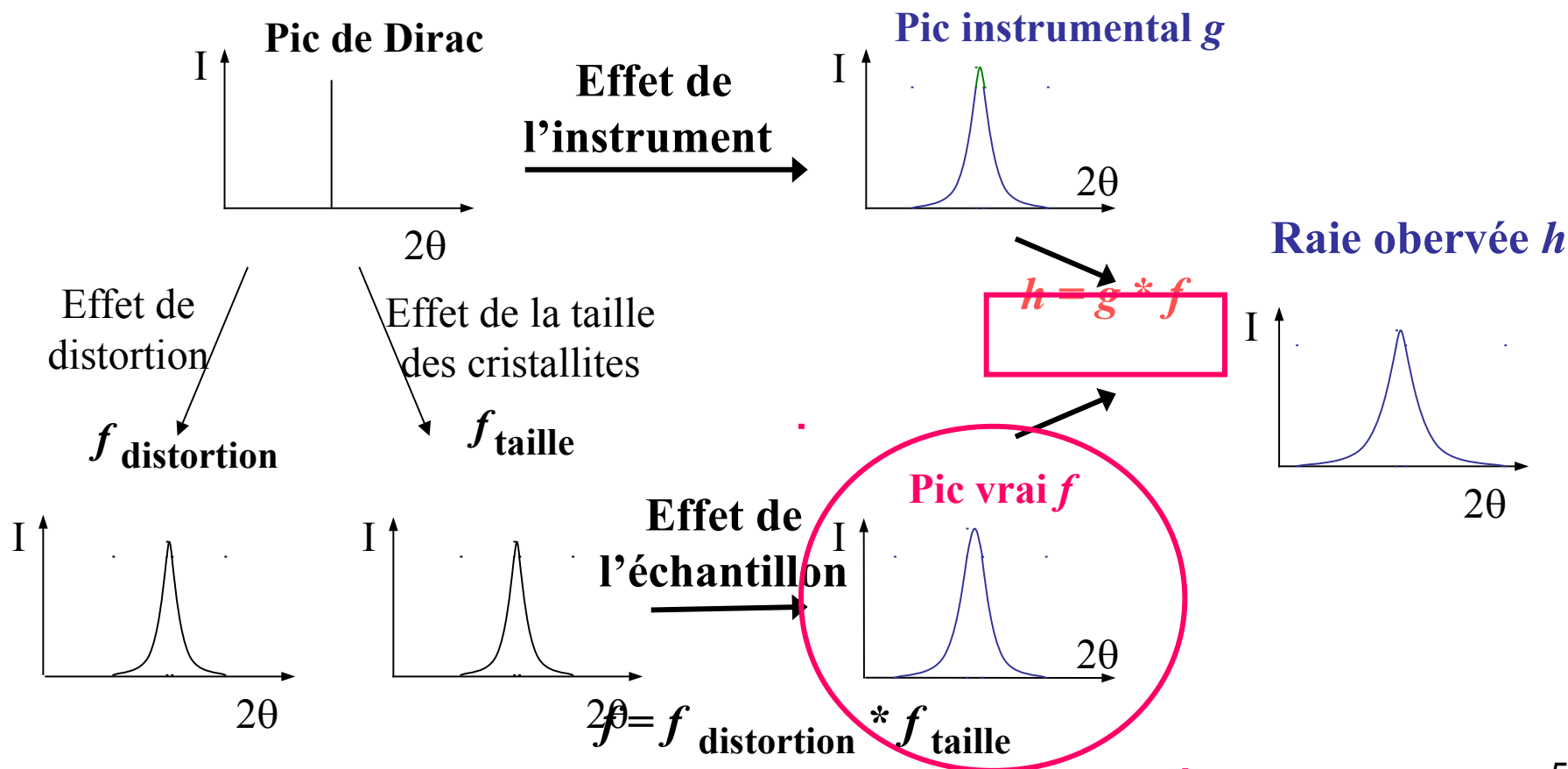


TDS: thermal diffuse scattering

© R. Dinnebier

Elargissement des composantes individuelles : processus de déconvolution

Intensités calculées : $y_{\text{calc}}(x) = \sum_k h_k(x) + b(x)$



❑ Séparation des composantes h et g : déconvolution

Méthodes simplifiées

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

Forme Gaussienne des pics:

$$\omega_h^2 = \omega_f^2 + \omega_g^2$$

$$\beta_h^2 = \beta_f^2 + \beta_g^2$$

Forme Lorentzienne des pics:

$$\omega_h = \omega_f + \omega_g$$

$$\beta_h = \beta_f + \beta_g$$

Forme Voigtienne des pics : approximation de Wagner-Aqua (1964)

$$\beta_h^2 = \beta_h \beta_f + \beta_g^2$$

Séparation des composantes h et g : déconvolution

Méthode de la largeur intégrale : affinement global du diagramme *Pattern-Matching* ou Rietveld

- Méthode proposée par Thompson, Cox, Hastings (1987):

Hypothèses : g et f ont un profil Voigtien

Extraction des composantes de Lorentz et Gauss pour h et g

- Détermination de la contribution de l'échantillon :

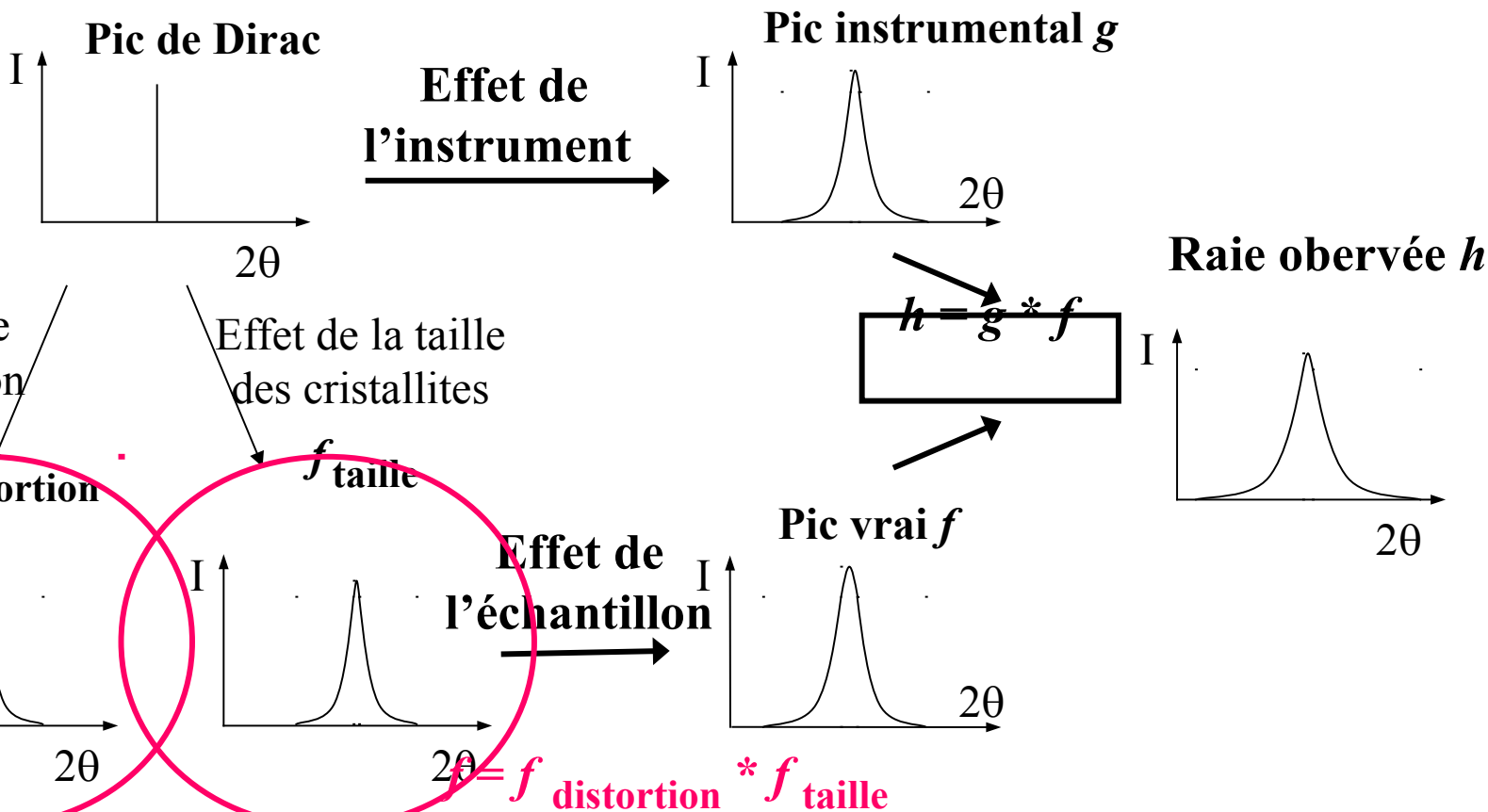
Profil Gauss

Profil Lorentz

$$H^2_{Gh} = H^2_{Gf} + H^2_{Gg} \quad \text{et} \quad H_{Lh} = H_{Lf} + H_{Lg}$$

Séparation des effets de taille et de distortion : processus de déconvolution

Intensités calculées : $y_{\text{calc}}(x) = \sum_k h_k(x) + b(x)$



Dépendance angulaire de la fonction analytique Ω (1) (données à longueur d'onde constante)

Relation historique développée pour la diffraction neutronique :

Relation de Caglioti, Paoletti & Ricci (1958)

Variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM, notée 2ω ou H) :

$$\text{FWHM}^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W$$

Dépendance angulaire de la fonction analytique Ω (2) (données à longueur d'onde constante)

H : largeur à mi-hauteur

➤ Gauss :

$$H^2 = \left(U + D_{st}^2 \right) tg^2 \theta + V tg \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta}$$

➤ Lorentz

$$H^2 = \left(U + D_{st}^2 \right) tg^2 \theta + V tg \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta}$$

➤ Pseudo-Voigt

$$\eta = \eta_0 + X 2\theta$$

➤ Voigt

$$\left\{ \begin{array}{l} H_G^2 = \left(U + U_{st} + (1 - \xi) D_{st}^2 \right) tg^2 \theta + V tg \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta} \\ H_L = (X + X_{st} + \xi \cdot D_{st}) \cdot tg \theta + \frac{[Y + F(Sz)]}{\cos \theta} \end{array} \right.$$

Paramètres de la FRI : profil g (aberrations, distribution spectrale)

Paramètres intrinsèques au matériau : profil h : taille des cristallites, distorsions

Méthode de la largeur intégrale : affinement global du diagramme *Pattern-Matching* ou Rietveld (voir plus loin)

- Méthode proposée par Thompson *et al.* (1987):

Hypothèse : g et f ont un profil de Voigt

Extraction des composantes de Lorentz et de Gauss pour h et g

- Détermination de la contribution de l'échantillon : déconvolution

$$H_{Gh}^2 = H_{Gf}^2 + H_{Gg}^2 \quad \text{et} \quad H_{Lh} = H_{Lf} + H_{Lg}$$

- Séparation des effets de taille et de distorsions :

$$H_{Lf} = (X_{distor} + \xi D_{distor}) \tan \theta + \frac{Y_{taille}}{\cos \theta} = H_{Lf}(distor) + H_{Lf}(taille)$$

$$H_{Gf}^2 = (U_{distor} + (1 - \xi) D_{distor}^2) \tan^2 \theta + \frac{G_{taille}}{\cos^2 \theta} = H_{Gf}^2(distor) + H_{Gf}^2(taille)$$

Méthode de la largeur intégrale : affinement global du diagramme *Pattern-Matching* ou Rietveld (voir plus loin)

- Formule de T.C.H.:

A partir des composantes de Lorentz et de Gauss pour les profils dus aux effets de taille et de distorsions

→ calcul du profil f_{taille} et $f_{\text{distorsions}}$

- Calcul de la taille apparente des cristallites : **formule de Scherrer**, 1917

$$\varepsilon_{\beta} = 1 / \beta_{\text{taille}}^*$$

avec $\beta^* = \beta \cos\theta / \lambda$

- Calcul du taux de microdistorsions : **Stokes et Wilson**, 1944

$$\xi = \beta^* d/2$$

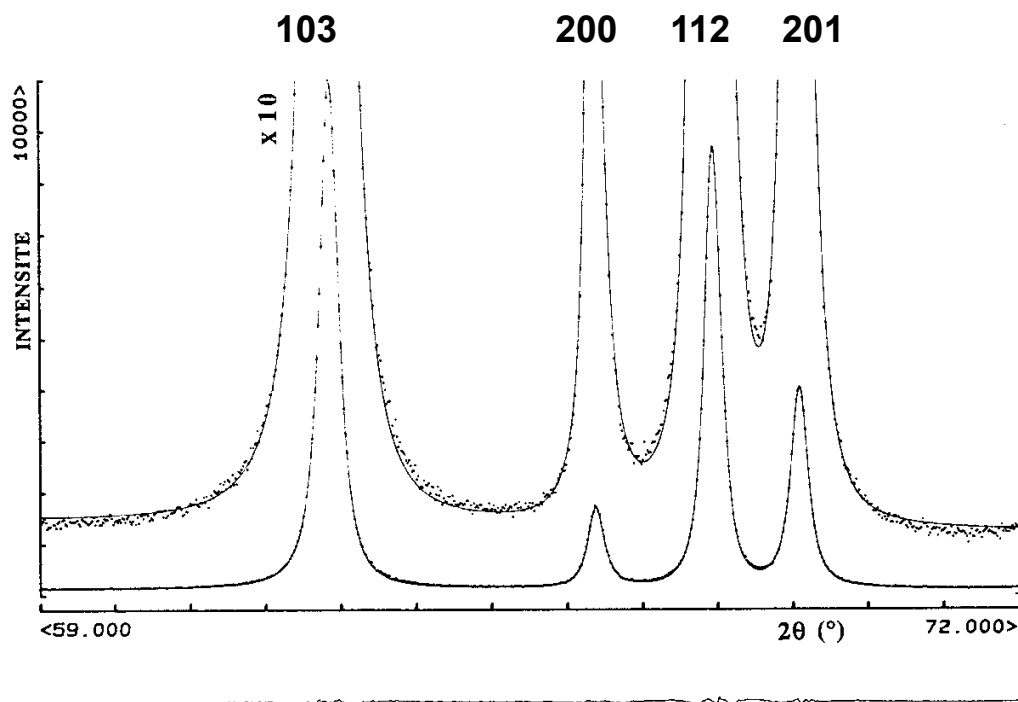
Affinement global de diagrammes de
diffraction sans modèle structural :

Pattern-Matching

Modélisation des diagrammes de poudre sans modèle structural

- ❑ **But** : restitution des composantes individuelles $h_k(x)$ sans modèle structural (avec ou sans modèle microstructural).
 - ❑ **Processus mathématique** : **décomposition/désomation des diagrammes**
 - ❑ **Deux approches**:
 - traitement des raies individuelles ou petits groupes de raies (*cluster*)
 - modélisation de l'intégralité du diagramme, appelée aussi « *whole-powder pattern fitting* » (WPPF), ou « **pattern-matching** ».
 - ❑ **Programmes** :
 - traitement des raies individuelles : logiciels vendus avec les diffractomètres:
Diff+ (Bruker), Profit (PANalytical), FIT...
 - modélisation de l'intégralité du diagramme :
logiciels utilisés également pour l'analyse structurale (affinement, analyse quantitative):
FULLPROF, JANA, GSAS ...
- ☞ voir le site de l'IUCr : www.iucr.org, topic/index « softwares »

Modélisation des raies de diffraction : un cluster de raies
 Cas d'échantillon de ZnO avec le logiciel Diffrac-at (Socabim)



Rp = 1,10 %

<i>hkl</i>	$2\theta_{\text{obs}}$ (°)	I_{max}	FWHM (°)	β (°)	<i>m</i>
103	62,849	352	0,299	0,411	1,28
200	66,370	55	0,257	0,340	1,42
112	67,944	305	0,266	0,345	1,53
201	69,085	140	0,275	0,377	1,27

Affinement global du diagramme de poudre sans modèle structural *Pattern-Matching*

- ❑ **But** : extraire les intensités intégrées pour les utiliser dans une détermination structurale ou microstructurale
- ❑ **Méthodes avec des positions de raies contraintes** :
→ méthodes de Pawley ou de Le Bail
- ❑ **Méthode de minimisation** :
minimisation de la différence entre les profils observés et calculés
par un affinement par moindres-carrés

$$M = \sum_i w_i \{y_{i\text{ calc}}(x) - y_{i\text{ obs}}(x)\}^2$$

Résidu à minimiser

$w_i = 1/\sigma^2$ avec σ^2 : variance de l'observable y_i

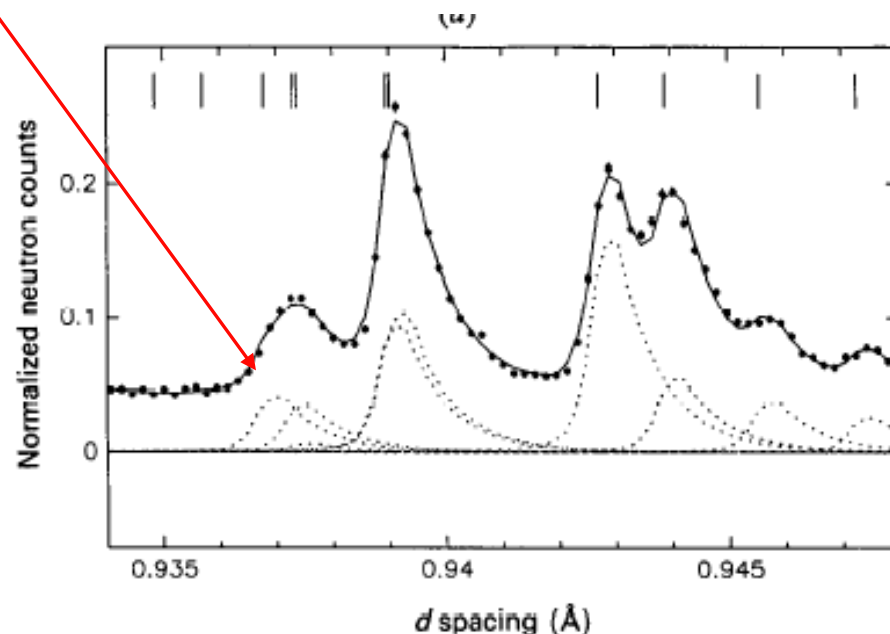
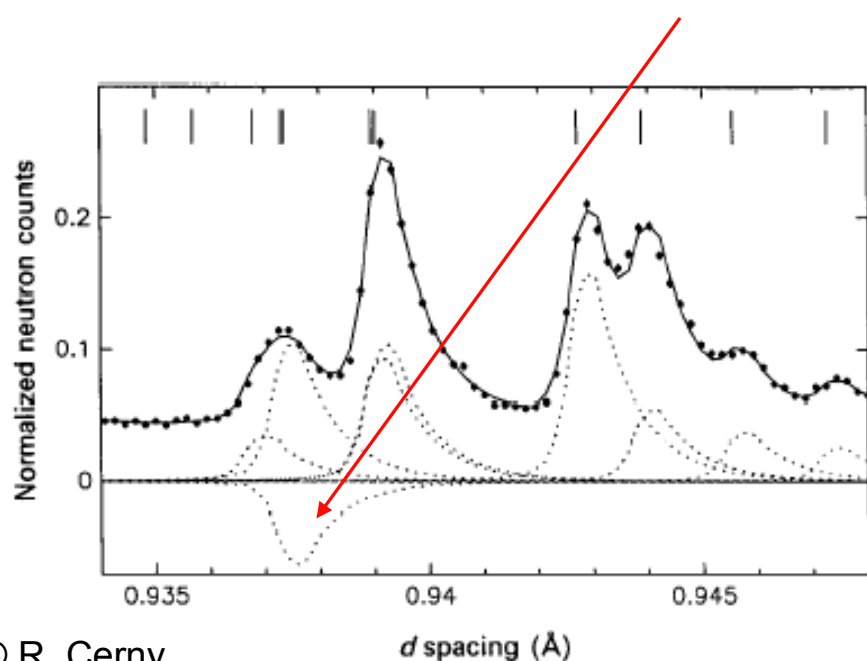
Affinement global du diagramme de poudre sans modèle structural *Pattern-Matching*

Paramètres affinés :

- **les intensités intégrées sont des paramètres libres**
- affinement du zéro du diagramme (défaut à l'alignement du diffractomètre, déplacement de l'échantillon) ;
- affinement des positions des raies de diffraction : les positions sont déterminées par le système cristallin et les extinctions systématiques ; elles sont contraintes par les paramètres de la maille cristalline qui sont affinés ;
- affinement du fond continu : polynôme de Legendre, Chebyshev, interpolation linéaire ou *cubic spline* de points sélectionnés) ;
- affinement du profil des raies de diffraction : largeur, forme, asymétrie

Pattern-Matching avec la méthode de Pawley

- Approche de Pawley :
affinement par moindres carrés du diagramme de diffraction par la poudre
- **Intensités intégrées : paramètres libres affinés**
 - ☞ <http://www.ccp14.ac.uk/solution/pawley/index.html>
G.S. Pawley; *J. Appl. Crystallogr.* (1981) 14, 357-361
- Amélioration ultérieure dans le cas de problèmes de convergence, intensités intégrées parfois intégrées [D.S. Sivia, B. David, *Acta Cryst.* (1994) A50, 703-714)]



Pattern-Matching avec l'algorithme de Le Bail

- Algorithme de Le Bail : **affinement des paramètres de profil**

→ nombre faible de paramètres affinés

☞ <http://www.ccp14.ac.uk/solution/leball/index.html>

A. Le Bail; *Accuracy in Powder Diffraction II*, 1992

- **Intensités intégrées obtenues après itération** : un jeu de $|F|$ identiques est donné ; un jeu de « $|F_{\text{obs}}|$ » est calculé à partir de la formule de décomposition de Rietveld ; les $|F_{\text{obs}}|$ sont alors utilisés comme nouveaux $|F_{\text{calc}}|$ etc..

$$I_{\text{obs}}(k)^i \rightarrow I_{\text{calc}}(k)^{i+1}$$

$$I_o(k) = \sum_i [(Y_o(i) W(i,k) I_c(k)) / \sum_k W(i,k) I_{\text{calc}}(k)]$$

$Y_o(i)$: intensité observée à x_i (fond soustrait)

$Y_c(i)$: intensité calculée = $\sum_k [W(i,k) I_c(k)]$

$I_c(k) = F^2$ calculé pour la réflexion k

$I_o(k) = F^2$ "observé" extrait

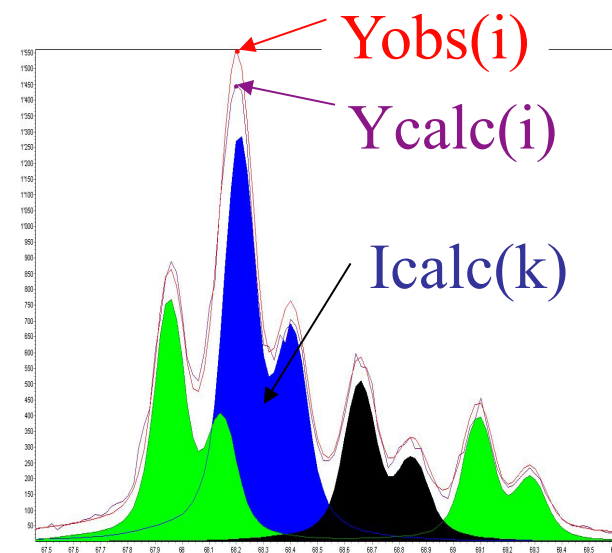
$W(i,k) = S m(k) LP(k) \Omega(i,k)$

S = facteur d'échelle

$m(k)$ = multiplicité de la réflexion k

$LP(k)$ = facteur de Lorentz polarisation

$\Omega(i,k)$ = fonct. analyt. au point i pour la réflexion k



Affinement de l'asymétrie des profils

Origine de l'asymétrie ? En DRX avec géométrie Bragg-Brentano : divergence axiale

→ A affiner si nécessaire et jusqu'à une valeur pertinente de la variable (position) x

$$A_s(z) = 1 + \frac{P_1 F_a(z) + P_2 F_b(z)}{\tanh \theta_h} + \frac{P_3 F_a(z) + P_4 F_b(z)}{\tanh 2\theta_h}$$

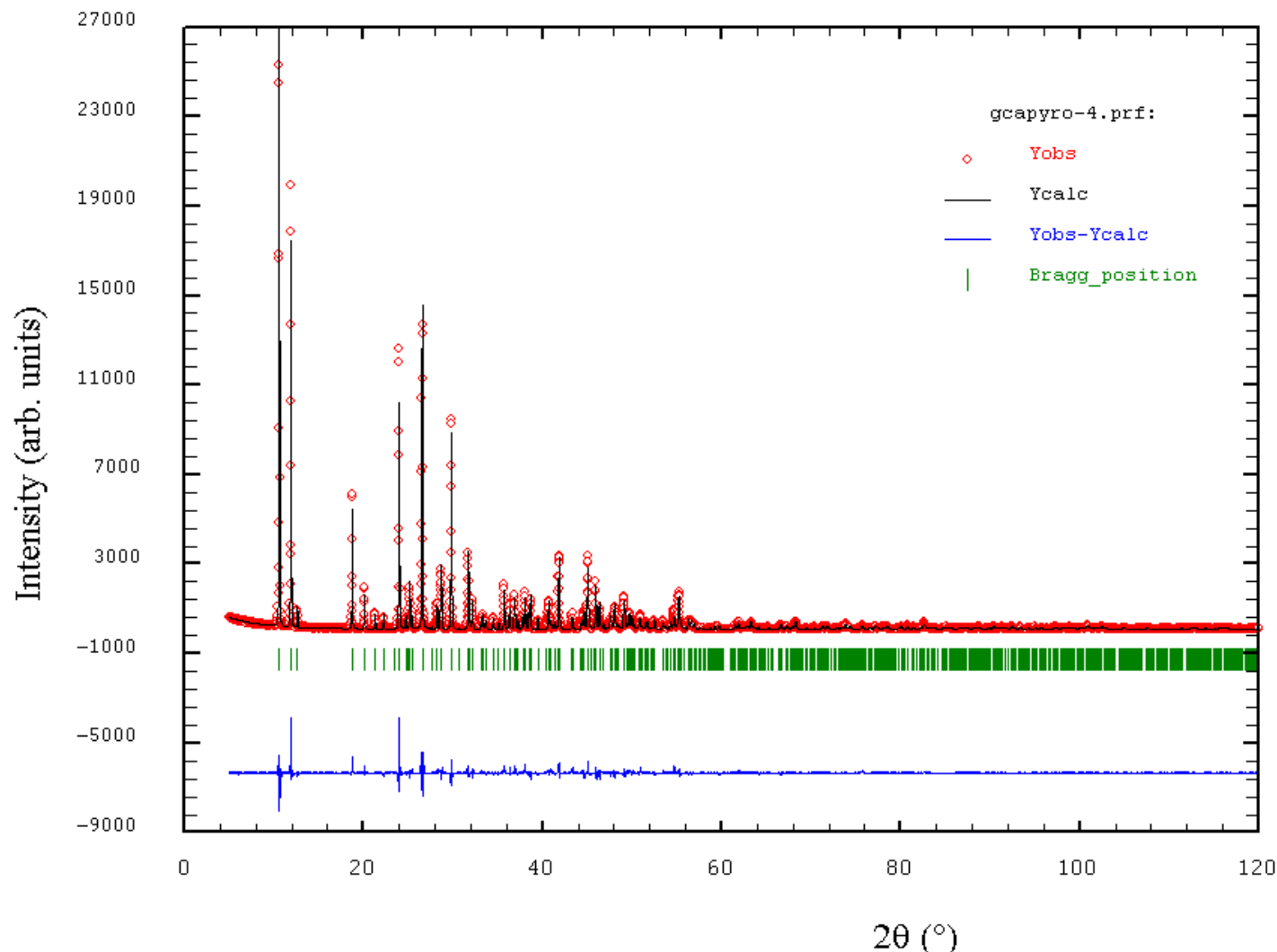
avec
$$z = \frac{2\theta_i - 2\theta_h - S_{shf}}{FWHM}$$

où S_{shf} (shift) inclut le zéro et autres décalages :

$$F_a(z) = 2z \exp(-z^2), \quad F_b(z) = 2(2z^2 - 3)F_a(z)$$

→ 4 paramètres indépendants à affiner : P_1, P_2, P_3, P_4

Affinement global du diagramme de type *Pattern Matching* Algorithme de Le Bail (FULLPROF) exemple du pyromellitate de calcium $\text{Ca}_2(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8)$

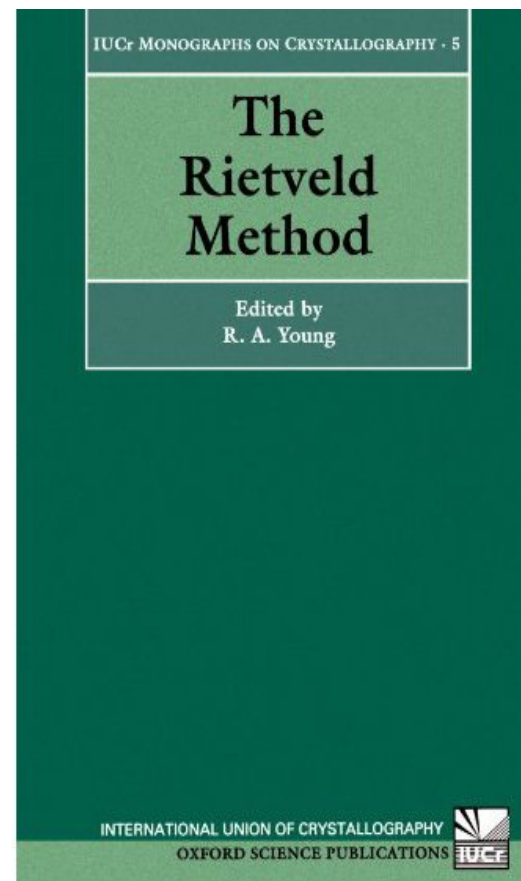


$$R_p = 0.105$$

$$R_{wp} = 0.136$$

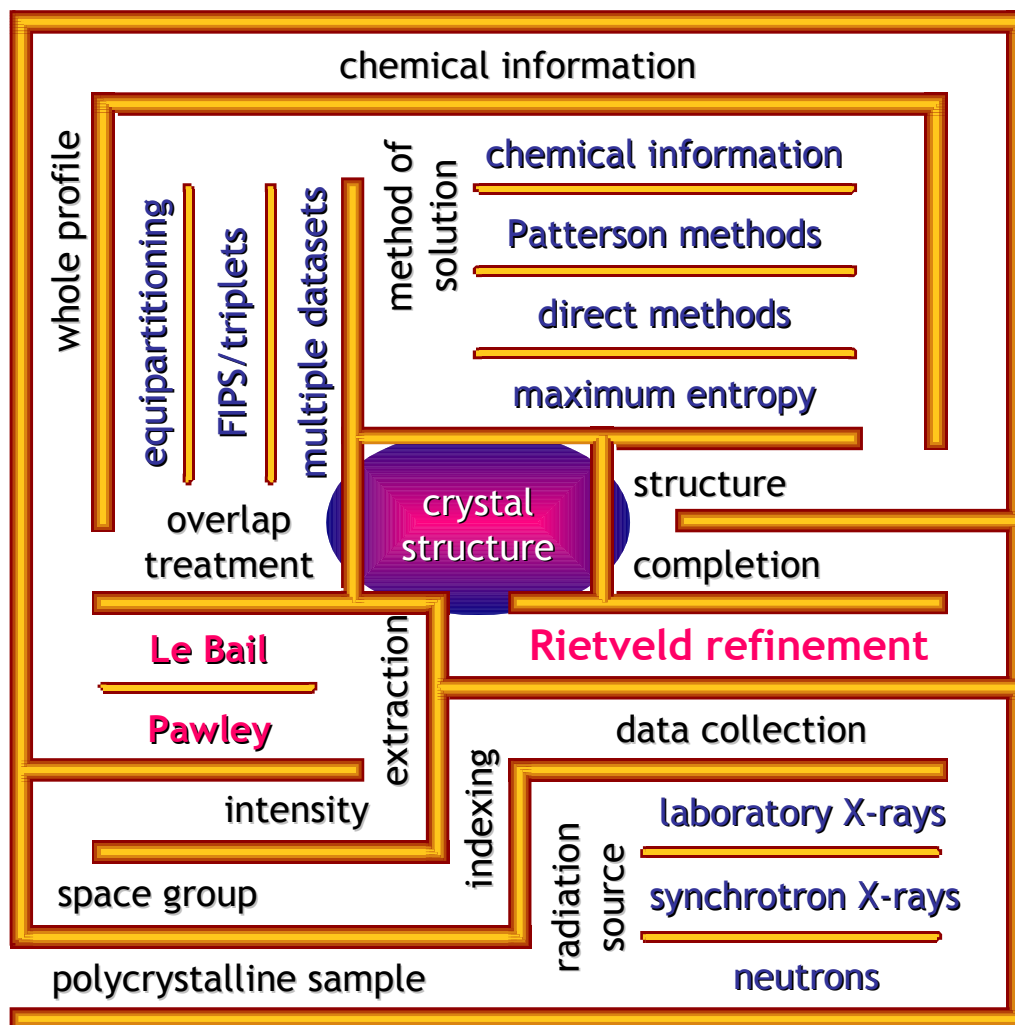
Affinement global de diagrammes de
diffraction avec modèle structural :

Méthode de Rietveld



- Site : <http://home/wxs.nk/~rietv025/>
- Articles de référence :
 - « Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement »
Rietveld, H.M., 1967. *Acta Crystallogr.*, 22, 151-152 (cité par plus de 1440 auteurs)
 - « A profile refinement method for nuclear and magnetic structures »
Rietveld, H.M., 1969. *J. Appl. Crystallogr.*, 2, 65-71 (cité par plus de 6800 auteurs)

Déterminer une structure cristalline
à partir des données de diffraction par la poudre :
un labyrinthe !



Détermination de la structure cristalline à partir des données de diffraction par la poudre

Différences entre détermination structurale
à partir des données de diffraction par le monocristal et la poudre

Données du monocristal

500 – 10000 réflexions uniques

Groupe d'espace connu sans ambiguïté

Indices hkl attribués à chaque réflexion

Intensités diffractés et module de
 F_{hkl} pour chaque réflexion mesuré avec
une bonne précision

Modèle structural trouvé sans trop de
problème

Données de la poudre

50-200 réflexions uniques non ambiguës

Choix entre plusieurs groupes d'espace

Perte d'information: compression 3D – 1D

Problème de recouvrement
Indexation : étape limitante

Modèle structural difficile à trouver

Affinement global du diagramme de poudre avec modèle structural Méthode de Rietveld

- ❑ **Principe** : il s'agit de l'affinement d'un modèle structural et non de la détermination du modèle. **La structure doit être au préalable déterminée !**
- ❑ **But** : obtenir les meilleurs valeurs pour les paramètres structuraux en accord avec les données observées
- ❑ **Méthode**: **affinement de Rietveld**
- ❑ **Méthode de minimisation** :
minimisation de la différence entre les profils observés et calculés par un affinement par moindres-carrés

$$M = \sum_i w_i \{y_{i\text{calc}}(x) - y_{i\text{obs}}(x)\}^2$$

$$w_i = 1/\sigma^2$$

avec σ^2 : variance de l'observable y_i

Affinement global du diagramme de poudre avec modèle structural Méthode de Rietveld

Paramètres :

- **les intensités intégrées sont des paramètres contraints par un modèle structural : les facteurs de structure F sont calculés ;**
- les raies de diffraction sont déterminées par le système cristallin et les extinctions systématiques ; les positions des raies sont contraintes par les paramètres de maille ;
- affinement du profil des raies de diffraction : largeur, forme et asymétrie.

Principe de la méthode de Rietveld

$$y_{calc}(x) = b(x) + \sum h_k(x)$$

$$h_k(x) = I_k \mathbf{P}_k \Omega_k(x)^k \quad \text{et}$$

$$I_k = S m_k (LP)_k |F|^2$$

$$M = \sum_i w_i \{y_{i calc}(x) - y_{i obs}(x)\}^2$$

← Résidu à minimiser

$w_i = 1/\sigma_i^2$ avec σ_i : variance des observables y_i :

$$\sigma_i = \sqrt{y_i}$$

Affinement par moindres carrés : $w_i = 1/y_i$

$$R_p = \frac{\sum (y_{i obs} - y_{i calc})}{\sum y_{i obs}}$$

← Facteur d'accord de profil

Affinement global du diagramme de poudre avec modèle structural Méthode de Rietveld

Minimisation par la méthode de moindres-carrés :

$$M = \sum_{2\theta} w(2\theta) [y_{\text{cals}}(2\theta) - y_{\text{obs}}(2\theta)]^2$$

$$y_{\text{cal}}(2\theta) = b(2\theta) + \sum_{i=1 \dots N} \sum_{(hkl)_i} S \cdot m_{hkl} \cdot LP \cdot F_{hkl}^2 \cdot P \cdot \Omega(2\theta) \cdot V \cdot \text{Ext}_i \cdot \text{Abs}$$

N	- nombre de phases dans l'échantillon
S	- facteur d'échelle
m	- facteur de multiplicité
F	- facteur de structure
V	- volume
$\Omega(2\theta)$	- fonction analytique du profil
P	- facteur d'orientation préférentielle
Ext	- effets dynamiques – extinction
LP	- corrections de Lorentz - polarisation
Abs	- corrections d'absorption
$b(2\theta)$	- fond continu

Affinement de l'orientation préférentielle

Origine de l'orientation préférentielle ?

→ Intrinsèque au matériau (ex : structure en couche)

→ Préparation de l'échantillon non optimisée (changer de géométrie : si réflexion, passer en transmission)

A affiner en considérant au préalable la structure cristalline (pour appréhender la direction de l'orientation préférentielle)

❑ Fonction exponentielle : $P_h = G_2 + (1 - G_2) \exp(G_1 \alpha_h^2)$

❑ Fonction de March modifiée : $P_h = G_2 + (1 - G_2) \left((G_1 \cos \alpha_h)^2 + \frac{\sin^2 \alpha_h}{G_1} \right)^{-3/2}$

adaptée aux cas de matériaux en fibres ou plaques

α : angle entre vecteur diffraction et normale aux cristallites

→ 2 paramètres à affiner : G_1 , G_2

Paramètres contraints dans la méthode de Rietveld

“Constraints”

→ réduire le nombre de paramètres libres :
 affinement de type corps rigide en utilisant une “Z-matrix”

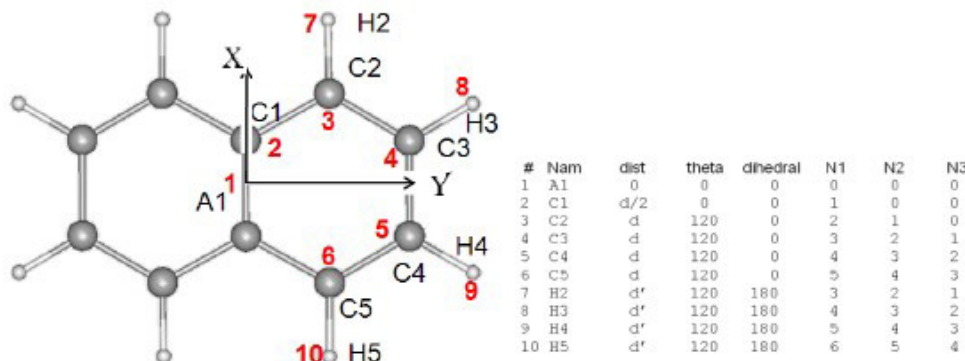


Figure 3: Naphthalene $C_{10}H_8$ with its molecular system. The Z-matrix is given in terms of the C-C distance (d) and the C-H distance. Only half the atoms are given in the Z-matrix

“Restraints”

→ le même nombre de paramètres libres + observations stéréochimiques additionnelles :
 autorisant certaines distances et/ou angles interatomiques à varier entre des limites inférieures et supérieures

Paramètres affinés dans la méthode de Rietveld

Paramètres structuraux

- Facteur d'échelle S
- Coordonnées atomiques x, y, z
- Taux d'occupation des atomes
- Facteur de déplacement atomique global, facteurs isotropes voire anisotropes
→ facteurs B ($B = 8\pi^2 U$)
- Orientation préférentielle
- Composants du vecteur magnétique (cas de la diffraction neutronique)

Paramètres de profil : comme pour le *Pattern-Matching*

- Zéro du diagramme
- Paramètres de maille
- Fond continu
- Profils de raie : largeur, forme, asymétrie

Facteurs d'accord dans l'affinement de Rietveld

Facteurs de profil

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum_i y_{iobs}} \quad R_{wp} = \left[\frac{\sum_i \omega_i [y_{iobs} - y_{icalc}]^2}{\sum_i \omega_i [y_{iobs}]^2} \right]^{1/2}$$

Facteurs de profil attendu

$$R_{exp} = \left[\frac{(m - n + c)}{\sum_i \omega_i [y_{iobs}]^2} \right]^{1/2}$$

$$w_i = 1/\sigma^2$$

avec σ^2 : variance de l'observable y_i
m: nombre de points du diagramme

n: nombre de paramètres affinés (« degré de liberté »)

c: nombre de contraintes

Goodness-of-fit: GoF = $(\chi^2)^{1/2}$

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 = \frac{\sum_i \omega_i [y_{iobs} - y_{icalc}]^2}{(m - n + c)}$$

Facteurs de structure

$$R_B = \frac{\sum_N |I'_{obs'} - I_{calc}|}{\sum_N I'_{obs'}}$$

R Bragg

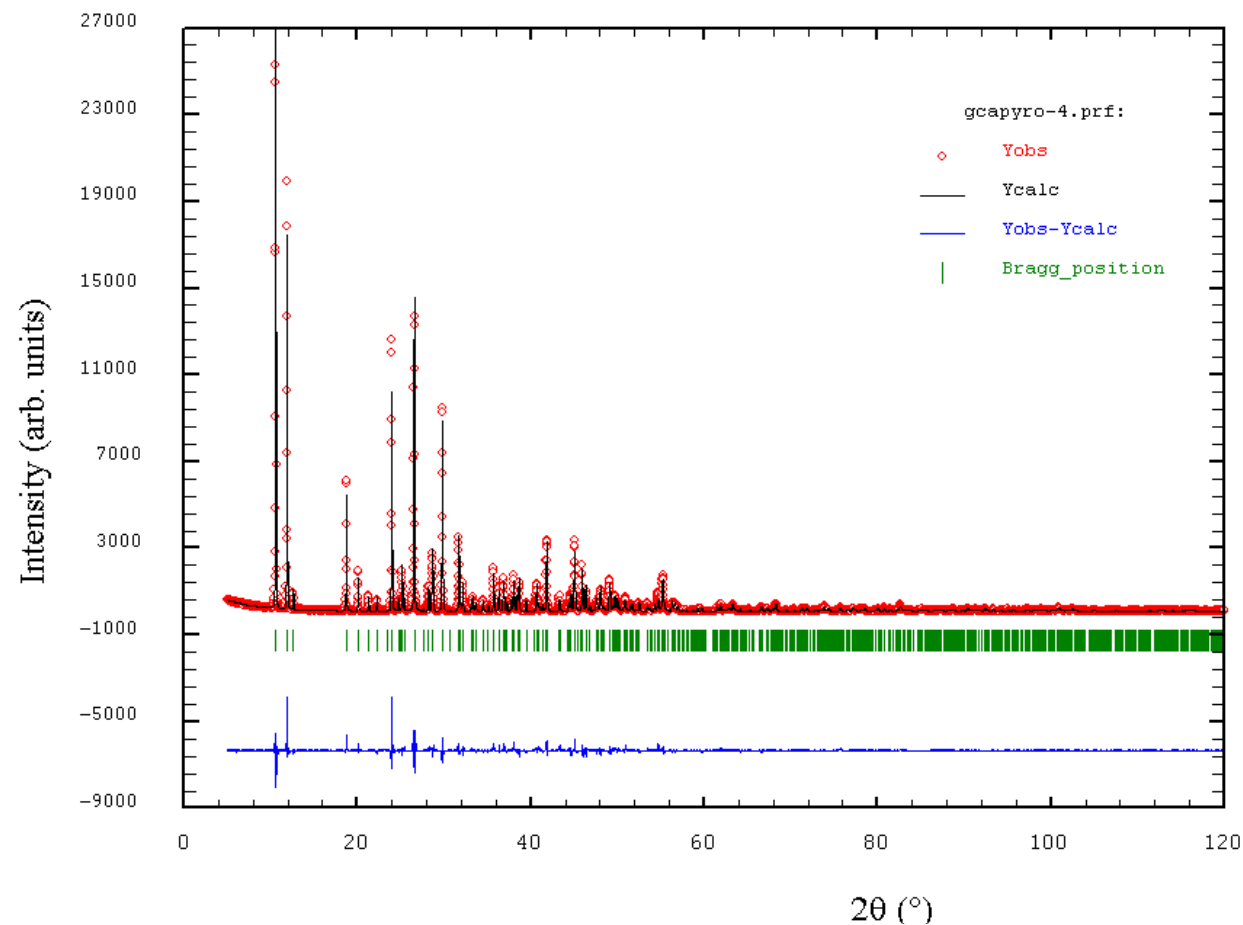
$$R_F = \frac{\sum_N |I'^{1/2}_{obs'} - I'^{1/2}_{calc}|}{\sum_N I'^{1/2}_{obs'}}$$

Comparaison des facteurs d'accord entre données expérimentales collectées avec un diffractomètre Bragg-Brentano θ - 2θ et données simulées avec un fond continu élevé (200 coups ont été ajoutés à chaque intensité individuelle)

Facteur d'accord	Données expérimentales originales	Données simulées
R_p	0.137	0.026
R_{wp}	0.184	0.038
R_B	0.103	0.092
R_F	0.071	0.067

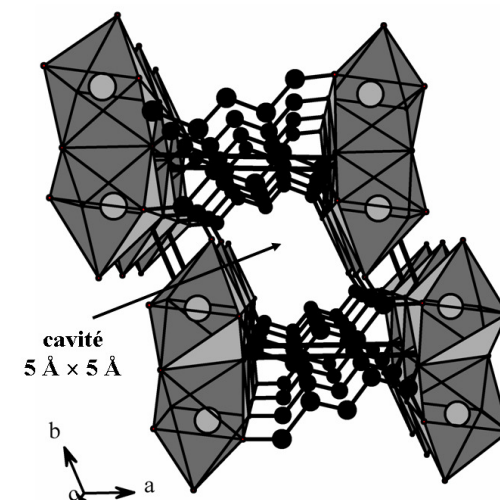
- ❏ ⓘ Plus le fond continu est élevé, plus le rapport signal/bruit et donc la qualité du diagramme sont faibles, alors que les facteurs d'accord de profil R_p et R_{wp} sont plus faibles et que donc la qualité de l'affinement semble meilleure.
- ❏ Le critère de qualité graphique, comme la courbe différence entre les diagrammes observés et calculés permet d'évaluer l'avancement de l'affinement et les distances inter-atomiques et angles au sein de la structure permettent de mettre en évidence de faux minima dans l'affinement.

Affinement de Rietveld : exemple du calcium pyromellitate $\text{Ca}_2(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8)$



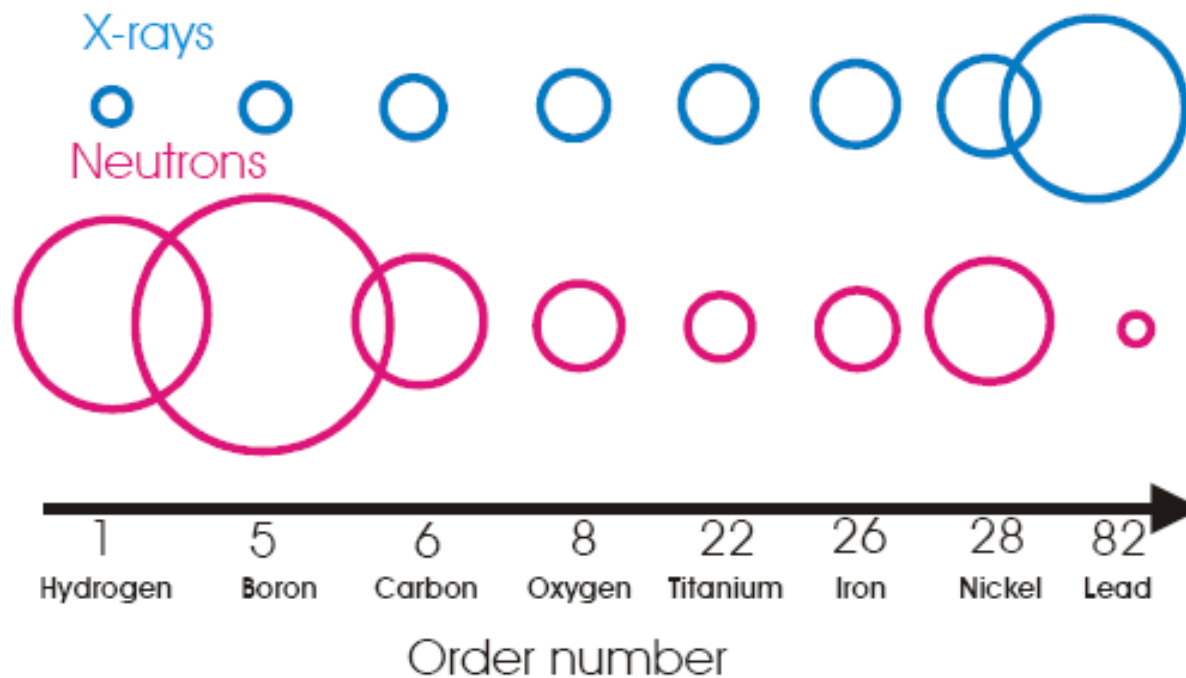
P-1

$a = 9.0638(3) \text{ \AA}$ $R_p = 0.105$
 $b = 8.0939(2) \text{ \AA}$ $R_{wp} = 0.136$
 $c = 3.8399(1) \text{ \AA}$ $R_B = 0.069$
 $\alpha = 81.346(2)^\circ$ $R_F = 0.050$
 $\beta = 97.410(1)^\circ$ $\chi^2 = 1.503$
 $\gamma = 112.875(1)^\circ$
 834 réflexions
 81 paramètres



Bragg-Brentano / monochromatique. ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$)
 FOX et FULLPROF

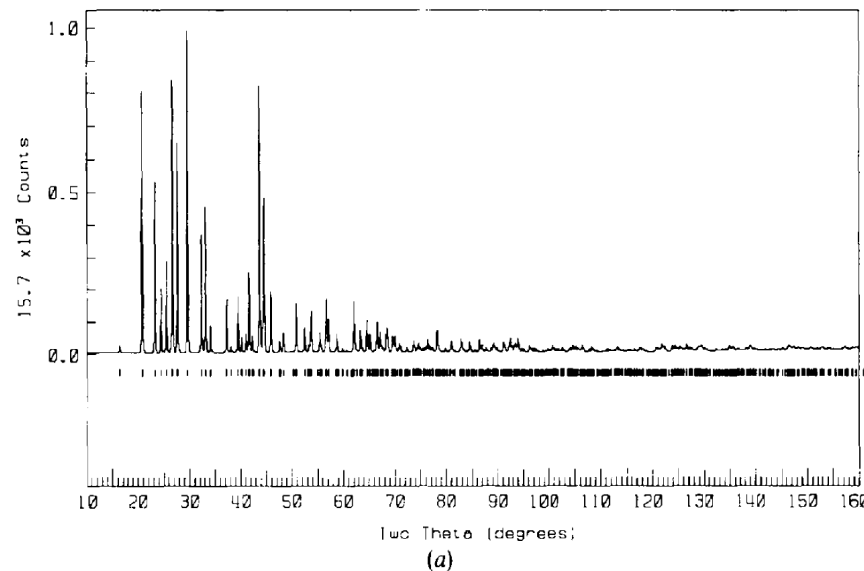
Comparaison de la diffraction des rayons X et des neutrons



‘Visibilité’ des éléments sélectionnés par les rayons X et les neutrons

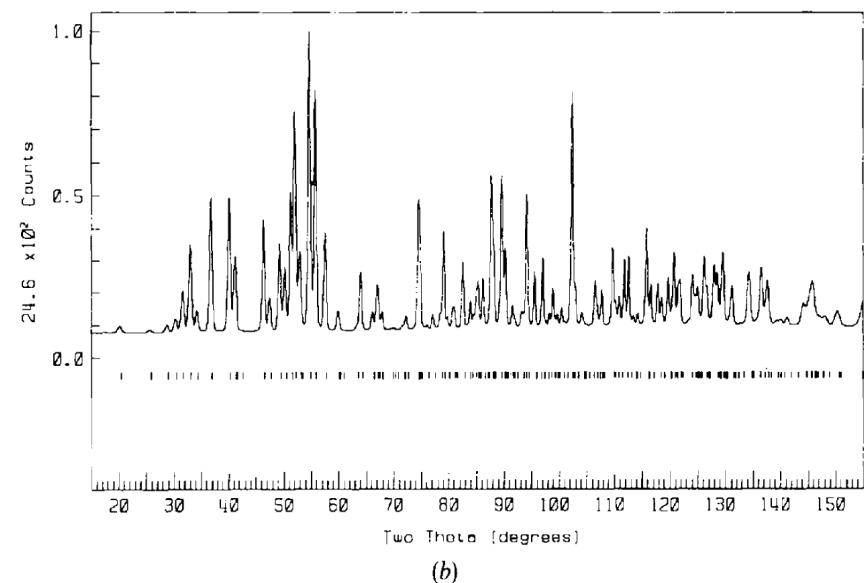
Comparaison des données de diffraction des rayons et des neutrons : cas d'échantillon de PbSO_4

Hill, J. Appl. Cryst. (1992) 25, 589



Données RX : $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$

PW1050 Philips (Bragg-Brentano)



Données neutron : $\lambda = 1,909 \text{ \AA}$

ILL D1A

Echantillon contenant N phases connues :

Phase i , raie hkl :

$$I_{\text{int}}(i, hkl) = S(i) \cdot m(i, hkl) \cdot F^2(i, hkl) \cdot A(V_1 \dots V_N)$$

Fraction massique de la phase i :

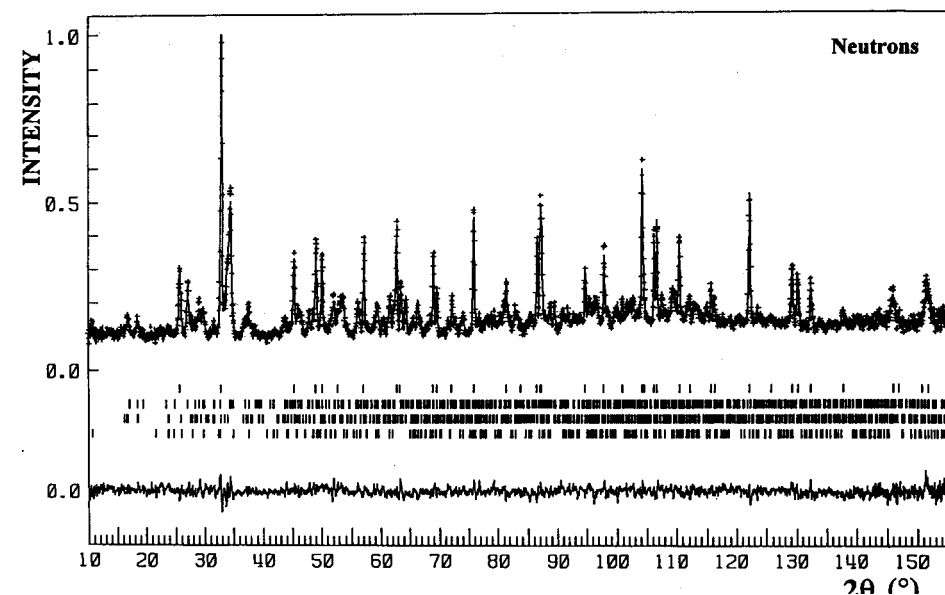
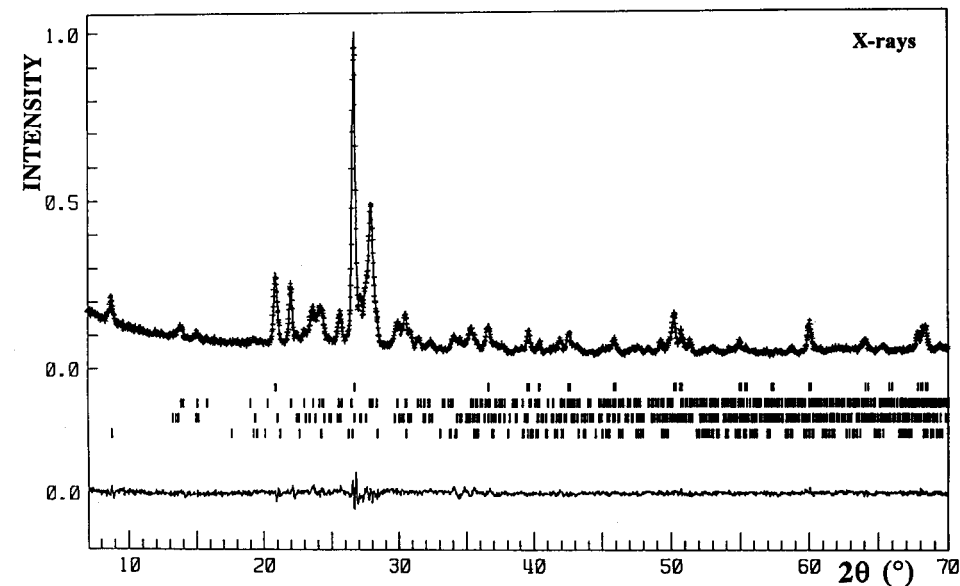
$$w_i = \frac{S(i) Z(i) M(i) V(i) / t(i)}{\sum_{j=1 \dots N} S(j) Z(j) M(j) V(j) / t(j)}$$

$S(i)$	facteur d'échelle
$Z(i)$	nombre d'unités formulaires par maille
$M(i)$	masse de l'unité formulaire
$V(i)$	volume de maille
$t(i)$	facteur de Brindley de contraste d'absorption de la particule

$$t(i) = \frac{1}{V(i)} \int \exp\{-(\mu(i) - \mu) x\} dV(i)$$

$\mu(i)$	coeff. d'absorp. linéaire des particules
μ	coeff. d'absorp. linéaire moyen du matériaux
x	trajet de la radiation dans la particule de la phase i réfléchi par une élément de volume dV_i

Analyse quantitative

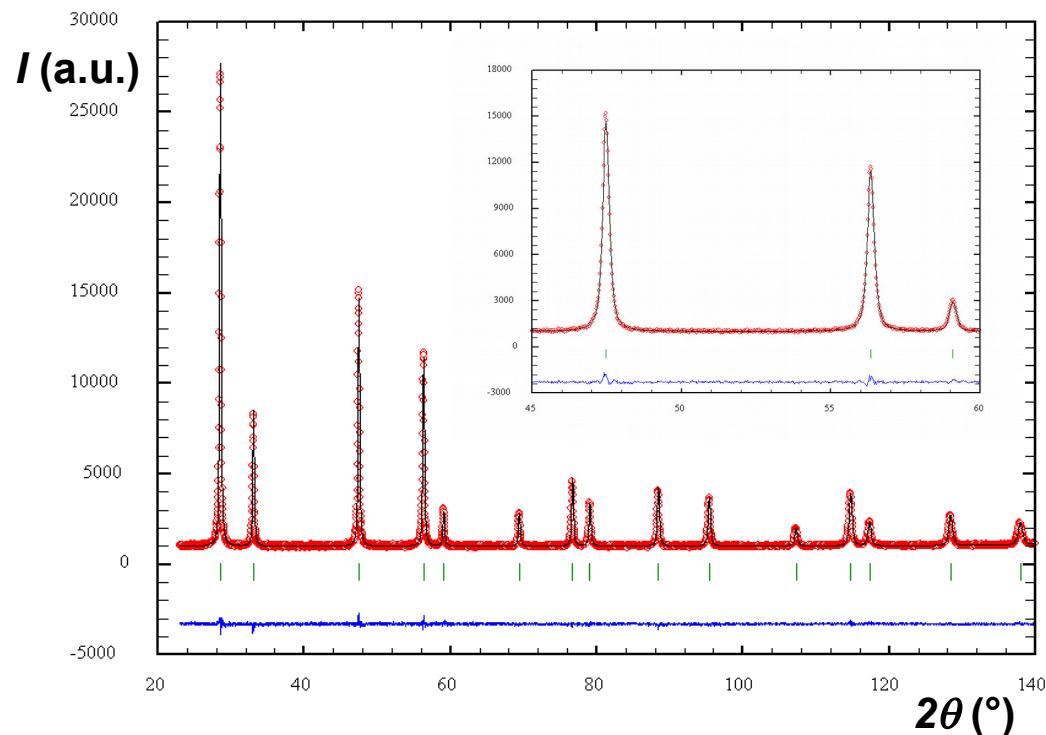


Affinement de Rietveld d'un granit (Bretagne)
Données de diffraction des RX ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$)
et neutronique ($\lambda = 1,893 \text{ \AA}$) (Hill, 1993)

	X-rays	Calculs normatifs	Neutrons
Quartz (wt %)	24.6(6)	23.9	23.7(8)
Plagiocalse (wt %)	43.2(10)	45.7	44.9(15)
Microcline (wt %)	27.2(7)	26.3	27.8(12)
Biotite (wt %)	5.0(3)	4.1	3.6(3)

☞ Louër, Acta Cryst. (1998) A54, 922

Affinement des paramètres microstructuraux dans l'affinement de Rietveld de CeO_2



- oxyde nanocristallin sans distorsions
- cristallites sphériques en moyenne
- IUCr *Round Robin*

Balzar *et al.*, *J. Appl. Cryst.* (2004) 37, 911

Données : Bragg-Brentano ($\text{Cu K}\alpha_1$)

Analyse possible aussi en *Pattern-Matching*

$$\langle \varepsilon_\beta \rangle = 230 \text{ \AA}$$

Pattern-matching : WinPLOTR-FullProf

➡ Rodriguez-Carvajal & Roisnel

$$\langle \varepsilon_\beta \rangle = 228(4) \text{ \AA}$$

Décomposition de diagramme + analyse des raies individuelles

Utilisations particulières

- La méthode de Rietveld est également utilisée dans les cas de diffraction *in situ* et *in operando* :
 - affinements séquentiels possibles avec certains programmes (ex FullProf)

- Affinements multiples possibles :
 - ex : traitement simultanée de données de diffraction des RX et des neutrons
 - ex : affinements combiné cristal / poudre

Affinement global du diagramme de poudre avec modèle structural Méthode de Rietveld

- Liste de diffusion de Rietveld :

☞ Pour s'inscrire :

<http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/hugorietveld/stxnews/riet/using.htm>

- Quelques programmes :

DEBWIN, DBWS, FullPROF, GMN, GSAS, JANA, RIETAN...

☞ http://programming.ccp14.ac.uk/solution/rietveld_software/index.html

☞ <http://www.iucr.org/resources/other-directories/software>

Ce qu'il faut retenir...

- *Pattern-Matching* : affinement global par moindres carrés du diagramme de diffraction (RX, neutrons) sans modèle structural pour extraire les intensités en vue d'une analyse structurale ou microstructurale
→ approche propre à la diffraction par les poudres.
- Méthode de Rietveld : affinement global par moindre carré du diagramme de diffraction (RX, neutrons) avec modèle structural pour affiner une structure cristalline/magnétique.
- Soigner la qualité des données : privilégier un rayonnement monochromatique, choisir un pas ($\sim 1/10^{\text{ème}}$ de FWHM) et un temps de comptage ($\sim$ une nuit en laboratoire avec les détecteurs linéaires de nouvelle génération) pour avoir une bonne statistique de comptage ; connaître son diffractomètre.
- Avenir ? Avancée à noter dans le domaine de la micro-diffraction (sources synchrotron)
→ accès à des objets de plus en plus petits : poudre ou cristal ?

- ☐ H.M. Rietveld : « Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement », *Acta Cryst.* 22, 151-152 (1967)
- ☐ H.M. Rietveld : « A profile refinement method ofr nuclear and magnetic structures », *J. Appl. Cryst.* 2, 65-71 (1969)
- ☐ R.A. Young, Ed.: « Rietveld method » (Oxford Science Publications, IUCr Monographs on Crystallography no. 5, 1993)
- ☐ W.I.F. David, K.Shankland, L.B. McCusker and Ch. Baerlocher Eds.: « Structure Determination from Powder Diffraction Data » , Oxford Univ. Press (Oxford Science Publications, IUCr Monographs on Crystallography no. 13, 2002)
- ☐ R.E. Dinnebier & S.J.L. Billinge Eds.: « Powder Diffraction: Theory and Practice », (RSCPublishing, 2008)
- ☐ V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij : « Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials » (Springer, 2005)
- ☐ R. Guinebrière: "Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins" (Lavoisier, 2002)
- ☐ International Union of Crystallography : CPD (Commission on Powder Diffraction) Newsletters : <http://www.iucr.org/resources/commissions/powder-diffraction>