Les fonctions de profil dans FullProf (diffraction à longueur d'onde constante)

T.R. / Rennes – Octobre 2001

(d'après:
- *"FullProf user's guide", J. Rodriguez-Carvajal*

La fonction de profil Ω est sélectionnée à partir de la variable de contrôle **NPROF** (ligne 2 du fichier .PCR). Toutes les fonctions de profil utilisées dans FullProf sont normalisées à l'unité :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Omega(x).dx = 1 .$$

La variable est $x = T - T_h$, où T représente la variable de diffusion ($2q$) et T_h la position de la réflexion. La largeur à mi-hauteur de la réflexion est notée H. La définition de la fonction de profil Ω_i, où l'indice i est relatif à la valeur de la variable NPROF, est la suivante :

Gaussienne :

$$\Omega_0 = G(x) = a_G.\exp(-b_G.x^2) \quad \text{avec:} \quad a_G = \frac{2}{H}.\sqrt{\frac{\ln 2}{p}} \quad \text{et } b_G = \frac{4\ln 2}{H^2} \qquad (3.8)$$

Lorentzienne:

$$\Omega_1 = L(x) = \frac{a_L}{1 + b_L.x^2} \quad \text{avec:} \quad a_L = \frac{2}{pH} \quad \text{et } b_L = \frac{4}{H^2} \qquad (3.9)$$

Lorentzienne modifiée:

$$\Omega_2 = ML(x) = \frac{a_{ML}}{\left(1 + b_{ML}.x^2\right)^2} \quad \text{avec:} \quad a_{ML} = \frac{4.\sqrt{\sqrt{2}-1}}{pH} \quad \text{et } b_L = \frac{4.\left(\sqrt{2}-1\right)}{H^2} \qquad (3.10)$$

Lorentzienne intermédiaire:

$$\Omega_3 = IL(x) = \frac{a_{IL}}{\left(1 + b_{IL}.x^2\right)^{3/2}} \quad \text{avec:} \quad a_{IL} = \frac{\sqrt{2^{2/3}-1}}{H} \quad \text{et } b_L = \frac{4.\left(2^{2/3}-1\right)}{H^2} \qquad (3.11)$$

Pearson VII:

$$\Omega_6 = PVII(x) = \frac{a_{VII}}{\left(1+b_{VII}.x^2\right)^m} \qquad \text{avec: } a_{PVII} = \frac{\Gamma(m)}{\Gamma(m)-1/2}\frac{2\sqrt{2^{1/m}-1}}{\sqrt{p}\,H}$$

$$\text{et} \qquad b_{PVII} = \frac{4.\left(2^{1/m}-1\right)}{H^2} \tag{3.12}$$

Pseudo-Voigt:

$$\Omega_5 = pV(x) = h.L'(x) + (1-h).G'(x) \qquad \text{avec: } 0 \le h \le 1 \tag{3.13}$$

La fonction pseudo-Voigt est une combinaison linéaire d'une fonction lorentzienne (*L'*) et gaussienne (G') de même largeur à mi-hauteur *H*[1].

La fonction de profile définie par **NPROF=4**, Ω_4, est la superposition de trois fonctions pseudo-Voigt $pV(x)$.

La différence entre les fonctions définies par **NPROF=5** et **NPROF=7** est que dans cette dernière, le paramètre h n'est pas directement affinable mais calculé à partir des paramètres H_L et H_G. Précisons ce point. La fonction de pseudo-Voigt est une approximation de la fonction de Voigt définie comme la convolution d'une fonction lorentzienne et gaussienne:

Voigt:

$$V(x) = L(x) \otimes G(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(x-u).G(u).du \tag{3.14}$$

où $L(x)$ et $G(x)$ ont une largeur différente (H_L et H_G respectivement). La fonction $pV(x)$ est une approximation qui substitue les deux paramètres de profil H_L et H_G par la paire de paramètres (h, H). La fonction de Voigt peut être écrite d'une manière compacte en terme de fonction erreur complexe et des largeurs intégrales des composantes lorentzienne (b_L) et gaussienne (b_G):

$$V(x) = b_G^{-1}.\mathrm{Re}\left[erf\left(\frac{\sqrt{p}}{b_G}.|x| + i.\frac{b_L}{b_G.\sqrt{p}}\right)\right] \tag{3.15}$$

où:

$$erf(x) = \frac{2}{p}.\int_0^x e^{-t^2}.dt$$

[1] Le lecteur pourra vérifier que la largeur à mi-hauteur de la fonction pseudo-Voigt est également égale à H.

Numériquement, il est plus facile de calculer l'approximation pseudo-Voigt (3.13), en utilisant des approximations numériques reliant les paramètres (H_L , H_G) et (h, H) et (voir [24]) :

$$H = \left(H_G^5 + 2.69269 H_G^4 H_L + 2.42843 H_G^3 H_L^2 + 4.47163 H_G^2 H_L^3 + 0.07842 H_G H_L^4 + H_L^5 \right) \tag{3.16}$$

$$h = 1.36603 \frac{H_L}{H} - 0.47719 \left(\frac{H_L}{H} \right)^2 + 0.1116 \left(\frac{H_L}{H} \right)^3 \tag{3.17}$$

L'inversion des deux relations précédentes conduit aux relations suivantes:

$$\frac{H_L}{H} = 0.72928 h + 0.19289 h^2 + 0.07783 h^3 \tag{3.18}$$

$$\frac{H_G}{H} = \left(1 - 0.74417 h - 0.24781 h^2 - 0.00810 h^3 \right)^{1/2} \tag{3.19}$$

La différence entre les fonctions pseudo-Voigt calculées avec **NPROF=5** et **NPROF=7** concerne seulement la paramétrisation de h et H qui peuvent être reliés simplement à des paramètres physiques significatifs dans le cas de **NPROF=7**.

La dépendance des paramètres de profil de raie avec la variable de diffusion (*2q* pour les diffractomètres à longueur d'onde constante) est paramètrée principalement à partir des variables définies à la ligne 11.6.1 du fichier.PCR: *U, V, W, X, Y,* I_G, S_z:

Pour les profils **NPROF=0** à **NPROF=6** et **NPROF=12**:

$$H^2 = \left(U + D_{st}^2 \right) tg^2 q + V tg q + W + \frac{I_G}{\cos^2 q} \tag{3.20}$$

Pour **NPROF=5** et **NPROF=12** (pseudo-Voigt), le paramètre h peut être dépendant de la *X* par la relation :

$$h = h_0 + X.2q \tag{3.21}$$

Pour **NPROF=4** (triple pseudo-Voigt), les trois composantes sont supposées avoir les même h_0 et largeur à mi-hauteur. Ainsi la largeur totale effective dépend du paramètre de profil supplémentaire S_{kl} (voir ligne 11.8.3). La fonction de profil est alors donnée par la relation :

$$\Omega_4(x) = p_4(x) = X.pV(x - D) + (1 - X - Y).pV(x) + Y.pV(x + D) \tag{3.22}$$

avec :

$$D = \frac{S_{kl}}{d.\cos q} \tag{3.22}$$

$$pV(x) = h_0.L(x) + (1 - h_0).G(x) \tag{3.22}$$

Ainsi, mis à part la largeur à mi-hauteur qui est calculée à partir des paramètres U, V, W, D_{st} et I_G pour une seule composante, la fonction de profil a quatre paramètres h_0, X, Y, et S_{kl}. Cette fonction est bien adaptée pour des diffractomètres de poudres de moyenne résolution qui présentent des défauts du monochromateur et/ou une distribution spectrale qui donne lieu à une distribution en longueurs d'onde non gaussienne.

Pour **NPROF=6** (Pearson VII), le paramètre m peut être dépendant des paramètres X et Y à travers la relation :

$$m = m_0 + 100.\frac{X}{2q} + 10000.\frac{Y}{(2q)^2} \tag{3.23}$$

Pour **NPROF=7**, les largeurs des composantes gaussienne (H_G) et lorentzienne (H_L) sont calculées de la manière suivante :

$$H_G^2 = \left(U + (1-x).D_{st}^2\right)tg^2q + Vtgq + W + \frac{I_G}{\cos^2 q} \tag{3.24}$$

$$H_L = (X + x.D_{st}).tgq + \frac{\left[Y + F(Sz)\right]}{\cos q} \tag{3.25}$$

Les unités des paramètres U, V, W, I_G sont des (degrés 2theta)^2. La signification physique de I_G, D_{st}^2 et $F(S_z)$ est briévement discutée dans le fichier FULLPROF.INS.

Pour **NPROF=11** (pseudo-Voigt "splittée"), les paramètes D_{st} et I_G sont communs aux parties gauche et droite du profil. De plus, des paramètres de largeurs additionnels sont utilisés comme nouveaux paramètres, ainsi l'expression de la largeur à mi-hauteur à gauche pour **NPROF=11** est:

$$H_L^2 = (U_L + D_{st}^2).tg^2q + V_L.tgq + W_L + \frac{I_G}{\cos^2 q} + \frac{shape1}{tg^2 2q} \tag{3.26}$$

Le paramètre *Shape1* n'est appliqué que pour des angles de diffusion 2theta inférieurs ou egaux à 90°. Par ailleurs, la valeur de la composante lorentzienne pour la partie gauche est donnée par:

$$h_l = h_0 + X_L.2q \tag{3.27}$$

L'expression pour la partie droite est:

$$H_R^2 = (U_R + D_{st}^2).tg^2 q + V_R .tgq + W_R + \frac{I_G}{\cos^2 q} + \frac{shape2}{tg^2 2q} \qquad (3.28)$$

Le paramètre *Shape2* n'est appliqué que pour des angles de diffusion 2theta supérieurs à 90°. Par ailleurs, la valeur de la composante lorentzienne pour la partie droite est donnée par:

$$h_R = h_0 + X_R .2q \qquad (3.27)$$

Les paramètres de largeur à mi-hauteur et autres paramètres de profil pour la partie droite sont lues dans les lignes suivants les paramètres de la partie gauche.

L'expression du profil pour **NPROF=11** est la suivante :

$$x \leq 0 \qquad pV(x) = \frac{\{h_L .L(x, H_L) + (1 - h_L).G(x, H_L)\}}{N/4} \qquad (3.29)$$

$$x > 0 \qquad pV(x) = \frac{\{h_R .L(x, H_R) + (1 - h_R).G(x, H_R)\}}{N/4} \qquad (3.30)$$

$$L(x, H) = \frac{1}{1 + 4.\left(\frac{x}{H}\right)^2} \qquad G(x, H) = \exp\left\{-4\ln 2.\left(\frac{x}{H}\right)^2\right\} \qquad (3.31)$$

$$N = H_L .\left((p - a).h_L + a\right) + H_R .\left((p - a).h_R + a\right) \qquad a = \sqrt{p/\ln 2} \qquad (3.3)$$