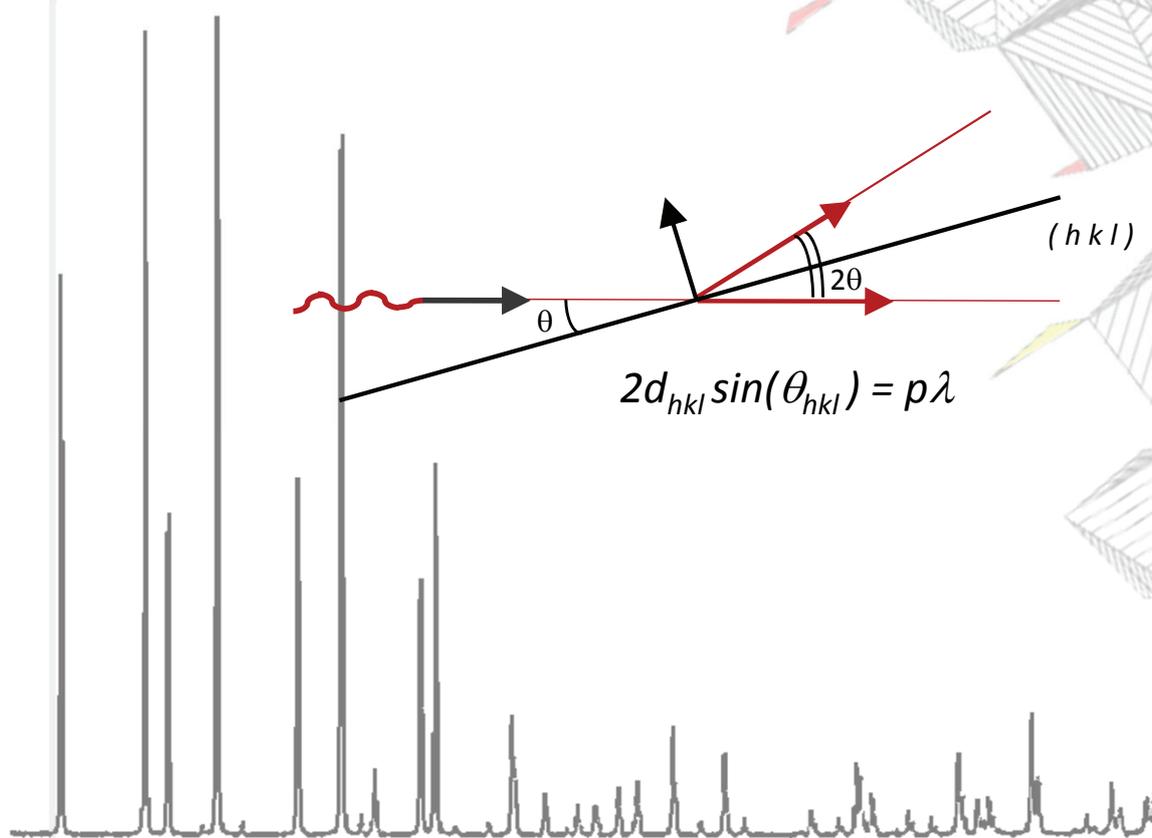


INTRODUCTION À LA PRATIQUE DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X PAR LES POUDRES



Pierre Gravereau

ICMCB-CNRS
2012



Introduction à la pratique de LA DIFFRACTION DES RAYONS X PAR LES POUDRES

Pierre Gravereau
(Professeur, Université Bordeaux 1)

2012



Introduction à la pratique de diffraction des rayons X par les poudres de Pierre Gravereau (Professeur retraité des Universités) est mis à disposition selon les termes de la [licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 3.0 non transposé](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/)

Pour accéder à une copie de cette licence, merci de vous rendre à l'adresse suivante & (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>) ou envoyez un courrier à Creative Commons, 444 Castro Street, Suite 900, Mountain View, California, 94041, USA.

AVANT-PROPOS

Ce livre est la mise en forme, plus complète, d'un cours dispensé ces dernières années dans le cadre de l'Ecole Doctorale de l'Université Bordeaux I, et pour la "formation permanente" au sein de notre laboratoire d'exercice, l'"Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux" (ICMCB-CNRS).

Localement cette formation est apparue nécessaire compte tenu d'une baisse importante de l'initiation à la cristallographie dans les cursus de base. Deux raisons principales semblent à l'origine de cette relative désaffection. D'abord une dispersion (administrative) des centres d'intérêt. Pluridisciplinaire, la cristallographie intervient dans des domaines scientifiques variés: sciences des matériaux, physique du solide, chimie, biochimie, minéralogie, géologie, pharmacie, archéologie,... D'autre part, ces dernières années ont vu le développement de nombreux logiciels, souvent universitaires et libres d'accès, tant dans le domaine des monocristaux que dans celui des poudres, que les concepteurs s'évertuent à rendre accessibles à des non initiés. La contrepartie est parfois, faute de bonnes bases, une utilisation très discutable de ces "boîtes noires" cristallographiques.

Depuis une trentaine d'années, les perfectionnements importants apportés aux diffractomètres et le développement des techniques d'utilisation du "profil global" des diffractogrammes sont à l'origine d'un renouveau des caractérisations sur poudres. Certes les déterminations structurales sur monocristaux, par l'étude tridimensionnelle du réseau réciproque, restent de meilleure qualité que celles qu'on peut déduire d'une accumulation monodimensionnelle d'observations. Mais il n'est pas toujours possible d'obtenir des monocristaux de dimensions suffisantes pour des études radiocristallographiques. Même si les limites inférieures de ces dimensions sont régulièrement abaissées (des valeurs de $\approx 10\mu\text{m}$ sont désormais envisageables), le "gap" en volume reste encore important avec la taille moyenne de $\approx 0,1\mu\text{m}$ des cristallites rencontrée fréquemment dans les poudres étudiées. Notre position au sein du "Service RX" de l'ICMCB, avec la diversité des nouveaux composés synthétisés, nous a confortés dans l'idée de la nécessité et de la richesse de l'apport de bonnes caractérisations sur poudres.

Dans ce livre nous présentons les éléments de base nécessaires à une utilisation critique de la diffraction des rayons X de laboratoire par les poudres. Les chapitres I, II et III rappellent un certain nombre d'éléments de base dans les domaines de la cristallographie géométrique et de la radiocristallographie. Les remarques pratiques, utiles à la compréhension des chapitres suivants, sont privilégiées par rapport aux développements théoriques. Après l'obtention d'un diffractogramme expérimental (chapitre IV), les techniques d'analyses que nous développons utilisent la simulation du profil global (chapitre V). L'accent est alors mis sur les analyses structurales (chapitre VI), qualitatives (chapitre VII), quantitatives (chapitre VIII) et microstructurales (tailles des cristallites et microcontraintes - chapitre IX).

Dans les années 80, au début du développement de l'utilisation de la "méthode de Rietveld" appliquée aux rayons X dans les laboratoires, nous avons démarré notre initiation avec le logiciel DBWS distribué par le Professeur Young. Nous avons par la suite adopté l'évolution de ce programme proposée par Juan Rodriguez de Carvajal sous le nom de FULLPROF*. Avec l'aimable accord de son auteur, les exemples proposés pour les diverses applications sont donc illustrés par les résultats obtenus avec FULLPROF (l'annexe 1 propose une présentation succincte du codage utilisé dans ce programme pour les variables ajustées).

Pour toutes les applications envisagées, nous avons systématiquement introduit des remarques d'ordre très pratique issues de notre expérience personnelle. Le but recherché est d'être le plus possible utile à l'utilisateur inexpérimenté de "boîtes noires poudres", de l'amener parfois à "relever le nez du guidon" pour une observation critique du chemin parcouru et des résultats obtenus. C'est avec ce même objectif que l'annexe 2 attire l'attention sur le problème important d'une sous-évaluation des écarts-types proposés lors de l'ajustement du profil global avec l'utilisation de la méthode des moindres-carrés.

Compte tenu des évolutions relativement rapides sur les appareillages, sur la production des rayons X, sur les logiciels de traitement, sur les bases de données..., nous sommes conscients qu'un certain nombre des remarques introduites (fichiers FULLPROF, termes correctifs sur les intensités observées, qualité des ajustements, analyses qualitatives,...) deviendront rapidement fortement datées. Nous pensons cependant que les notions plus générales développées dans cet ouvrage sur l'exploitation du profil global des diffractogrammes de poudres ont encore un bel avenir devant elles.

Nous remercions par avance tous les lecteurs qui voudront bien nous faire parvenir leurs observations (de préférence constructives!..) sur des problèmes de forme, voire de fond, qu'ils auront trouvés dans ce livre.

Pierre GRAVEREAU
Professeur retraité de l'Université Bordeaux I
ICMCB – CNRS
pierre.gravereau@icmcb-bordeaux.cnrs.fr

* : www.ill.eu/sites/fullprof/

SOMMAIRE

I) ELEMENTS DE CRISTALLOGRAPHIE GEOMETRIQUE

<u>I-1) Les réseaux de "noeuds"</u>	I-1
I-1-1) Le réseau direct.....	I-1
I-1-1-1) Groupe de translations - Groupe de translations d'une structure périodique.....	I-1
I-1-1-2) Maille du réseau - Coordonnées réduites.....	I-2
I-1-1-3) Rangées réticulaires – plans réticulaires - indices de Miller	I-2
I-1-1-4) Formes d'axes $\langle u \ v \ w \rangle$ - Formes de plans réticulaires $\{ h \ k \ l \}$ - Indices hexagonaux.....	I-4
I-1-1-5) Plans réticulaires "en zone"	I-5
I-1-2) Le réseau réciproque.....	I-5
I-1-3) Changements de bases dans les réseaux.....	I-6
<u>I-2) Symétrie d'orientation</u>	I-8
I-2-1) Projection stéréographique.....	I-8
I-2-2) Eléments de symétrie d'orientation compatibles avec la périodicité du réseau.....	I-9
I-2-3) Combinaisons des éléments de symétrie d'orientation.....	I-12
I-2-3-1) Les 32 classes de symétrie.....	I-12
I-2-3-2) Les 7 systèmes de Bravais et leurs métriques de mailles.....	I-12
I-2-3-3) Les 11 classes de Laüe.....	I-13
I-2-3-4) Autres répartitions des 32 classes cristallines suivant la propriété physique étudiée.	I-13
I-2-3-5) Mailles multiples - Les 14 réseaux de Bravais.....	I-14
I-2-3-6) Indices de Miller des plans réticulaires dans le cas des réseaux avec mailles multiples.....	I-14
<u>I-3) Symétrie de positions - les 230 groupes d'espace</u>	I-17
I-3-1) Symétrie translatrice <i>propre</i> : axes hélicoïdaux	I-17
I-3-2) Symétrie translatrice <i>impropre</i> : plans de glissements	I-17
I-3-3) Les 230 groupes d'espace.....	I-21
I-3-4) Les 7 systèmes cristallins.....	I-22
I-3-5) Réseaux hexagonal, trigonal et rhomboédrique.....	I-22
<u>I-4) Tableau récapitulatif final</u>	I-24
Tableau I-1: distances réticulaires pour les différents systèmes cristallographiques.....	I-25
Tableau I-2: les 230 groupes d'espace.....	I-26
Bibliographie du chapitre I.....	I-27
Réponses aux exercices du chapitre I.....	I-27

II) LES RAYONS X

<u>II-1) Les rayonnements diffractables par la matière cristallisée</u>	II-1
II-1-1) Nature des rayonnements - dualité onde-corpuscule.....	II-1
II-1-2) Relations entre énergie et longueur d'onde.....	II-1
<u>II-2) Production des rayons X</u>	II-2
II-2-1) Le rayonnement synchrotron.....	II-3

II-2-2) Excitation et désexcitation des couches internes des atomes.....	II-3
II-2-2-1) Rappels de la théorie atomique de la matière.....	II-3
II-2-2-2) Excitation des couches internes des atomes.....	II-5
II-2-2-3) Désexcitation.....	II-5
II-2-3) Les "tubes X" de laboratoire pour la "XRD".....	II-8
II-2-3-1) Principe.....	II-8
II-2-3-2) Les tubes X usuels de laboratoire.....	II-8
II-2-3-3) Les "anodes tournantes".....	II-10
II-2-3-4) Spectre d'une anticathode.....	II-10
II-2-3-5) Conditions pratiques d'utilisations des tubes X de laboratoire.....	II-11
II-3) Absorption des rayons X	II-12
II-3-1) L'absorption globale - coefficients d'absorption.....	II-13
II-3-2) variation du coefficient d'absorption massique.....	II-13
II-3-2-1) variation avec la longueur d'onde.....	II-13
II-3-2-2) variation avec la nature de l'élément.....	II-14
II-3-2-3) coefficient d'absorption massique d'un matériau composé.....	II-14
II-3-3) applications : matériaux pour RX de laboratoire.....	II-15
II-3-3-1) fenêtres et écrans.....	II-15
II-3-3-2) filtres.....	II-15
II-4) Détection des rayons X	II-17
II-4-1) Les écrans fluorescents.....	II-17
II-4-2) Les films photographiques.....	II-17
II-4-3) Les détecteurs ponctuels.....	II-17
II-4-3-1) Les compteurs à gaz.....	II-17
II-4-3-2) Les détecteurs solides.....	II-18
II-4-4) Les détecteurs "linéaires" ou "monodimensionnels".....	II-18
II-4-4-1) Les "véritables monodimensionnels".....	II-18
II-4-4-2) Les linéaires "pseudo-ponctuels".....	II-19
II-4-5) Les détecteurs bidimensionnels.....	II-19
II-5) Utilisation des Rayons X et sécurité	II-19
Bibliographie du chapitre II.....	II-20
Réponses aux exercices du chapitre II.....	II-20

III) DIFFRACTION DES RAYONS X PAR LA MATIERE CRISTALLISEE

III-1) Diffusion cohérente des rayons X	III-1
III-1-1) Diffusion par un électron isolé : formule de Thomson.....	III-1
III-1-1-1) Cas d'une onde polarisée – diffusion dans le plan de polarisation.....	III-1
III-1-1-2) Cas d'une onde incidente non polarisée.....	III-2
III-1-2) Diffusion par un atome: facteur de diffusion atomique.....	III-2
III-1-3) Effet de l'absorption : correction de dispersion anormale.....	III-5
III-1-4) Effet de l'agitation thermique: facteur de Debye.....	III-6
III-2) Intensité diffractée par une structure périodique	III-8
III-2-1) Conditions d'interférences constructives - loi de Bragg.....	III-8
III-2-1-1) loi de Bragg.....	III-8
III-2-1-2) remarques pratiques importantes sur la relation de Bragg : $2d_{hkl}\sin\theta=p\lambda$	III-10
III-2-1-3) principe du monochromateur monocristallin.....	III-10

III-2-2) Nature du vecteur diffusion R - construction d'Ewald.....	III-12
III-2-2-1) nature du vecteur diffusion R	III-12
III-2-2-2) construction d'Ewald.....	III-13
III-2-3) Amplitude diffractée - facteur de structure.....	III-14
III-2-4) Loi de Friedel.....	III-15
III-2-5) Extinctions systématiques.....	III-15
III-2-5-1) Extinctions dues au mode de réseau.....	III-15
III-2-5-2) Extinctions dues aux éléments de symétrie translatore.....	III-18
III-3) Intensité intégrée cinématique pour un petit cristal.....	III-19
III-3-1) Mosaïcité du cristal et divergence du faisceau incident.....	III-19
III-3-2) Fonction d'interférence.....	III-19
III-3-3) Interprétation géométrique dans l'espace réciproque - domaines de diffraction.....	III-20
III-3-4) Formule de l'intensité diffractée par les plans (hkl) d'un élément de cristal.....	III-22
Bibliographie du chapitre III.....	III-24
Réponses aux exercices du chapitre III.....	III-25

IV) DIFFRACTOGRAMMES DE POUDRES EXPERIMENTAUX

IV-1) Principe général de la diffraction des rayons X par les poudres.....	IV-1
IV-2) Les chambres de diffraction.....	IV-3
IV-2-1) Chambre de Debye-Scherrer.....	IV-3
IV-2-2) Chambre de Guinier.....	IV-4
IV-3) Diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano.....	IV-5
IV-4) Quelques problèmes expérimentaux.....	IV-9
IV-4-1) Monochromaticité de la source - le doublet $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$	IV-9
IV-4-2) Absorption par l'échantillon – facteur de transmission.....	IV-10
IV-4-3) Microabsorption de rugosité de surface.....	IV-12
IV-4-4) Orientations préférentielles.....	IV-12
IV-4-5) Asymétrie des raies.....	IV-13
Bibliographie du chapitre IV.....	IV-14
Réponses aux exercices du chapitre IV.....	IV-14

V) SIMULATION D'UN DIFFRACTOGRAMME DE POUDRE – AJUSTEMENT AVEC UN DIFFRACTOGRAMME EXPERIMENTAL

V-1) Simulation globale d'un diffractogramme.....	V-1
V-1-1) Le fond continu.....	V-1
V-1-2) La positions des raies.....	V-2
V-1-3) L'intensité des raies.....	V-3
V-1-3-1) L_k : facteur de Lorentz.....	V-4
V-1-3-2) P_k : facteur de polarisation.....	V-4
V-1-3-3) T_k : facteur de transmission.....	V-4
V-1-3-4) T_{S_k} : facteur de simulation de la microabsorption de rugosité de surface.....	V-4
V-1-3-5) m_k : facteur de multiplicité.....	V-6
V-1-3-6) P_{r_k} : coefficient de simulation des orientations préférentielles.....	V-7
V-1-3-7) $ F_k $: module du facteur de structure.....	V-7

V-1-4) La forme des raies, les fonctions analytiques de profils utilisées.....	V-8
V-1-4-1) Elargissement des raies : paramètres utilisés, loi de Caglioti.....	V-8
V-1-4-2) La fonction gaussienne (G)	V-9
V-1-4-3) La fonction lorentzienne (L)	V-10
V-1-4-4) La fonction pseudo-Voigt élémentaire (PV)	V-11
V-1-4-5) La fonction Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt modifiée (TCH-Z)	V-12
V-1-4-6) Simulation de l'asymétrie des raies.....	V-12
V-1-5) Expression analytique récapitulative d'un diffractogramme de poudre théorique – exemple du Corindon.....	V-13
<u>V-2) Ajustement d'un diffractogramme expérimental par un diffractogramme simulé.....</u>	V-15
V-2-1) Ajustement par moindres carrés – fonction de coût – critères de qualité.....	V-15
V-2-2) Ajustement "pic à pic" ou par "paquets de pics".....	V-18
V-2-3) Ajustement global.....	V-19
V-2-3-1) L'algorithme de H.M. RIETVELD – ajustement avec les paramètres atomiques.....	V-19
V-2-3-2) L'algorithme de A. LE BAIL – ajustement sans les paramètres atomiques.....	V-21
Bibliographie du chapitre V.....	V-24
Réponses aux exercices du chapitre V.....	V-25

VI) ANALYSES CRISTALLOGRAPHIQUES

<u>VI-1) Fiche (d , I) caractéristique d'un matériau.....</u>	VI-1
VI-1-1) Problèmes pour l'évaluation des distances réticulaires "d".....	VI-2
VI-1-1-1) Erreurs-incertitudes liées aux conditions expérimentales.....	VI-2
VI-1-1-2) Erreurs-incertitudes liées au traitement des enregistrements.....	VI-2
VI-1-2) Problèmes pour l'évaluation des intensités "I".....	VI-3
VI-1-3) Evaluations des "d" et "I" par désommutations de "paquets de pics".....	VI-3
<u>VI-2) Maille, symétrie, groupe d'espace.....</u>	VI-4
VI-2-1) Indexation automatique d'un diffractogramme.....	VI-4
VI-2-2) Détermination du groupe d'espace.....	VI-4
VI-2-3) Affinement des paramètres de maille.....	VI-5
VI-2-3-1) Affinement par moindres carrés à partir du fichier des distances réticulaires.....	VI-5
VI-2-3-2) Affinement par "ajustement Le Bail" sur le profil global.....	VI-5
VI-2-4) Facteurs de qualité.....	VI-5
VI-2-4-1) Qualité de l'indexation: facteur de De Wolff.....	VI-5
VI-2-4-2) Qualité de l'affinement des paramètres de maille: facteur de Smith et Snyder.....	VI-6
<u>VI-3) Extraction des paramètres atomiques.....</u>	VI-6
VI-3-1) Affinement Rietveld à partir d'une hypothèse structurale au 1 ^{er} ordre.....	VI-7
VI-3-1-1) Stratégie d'affinement dans le cas d'une poudre monophasée.....	VI-8
VI-3-1-2) Stratégie d'affinement dans le cas d'une poudre polyphasée.....	VI-14
VI-3-1-3) Dans le cas d'une poudre polyphasée, peut-on faire un traitement mixte : certaines phases "traitées en Rietveld" et d'autres "traitées en Le Bail" ?	VI-17
VI-3-2) Déterminations structurales " <i>ab initio</i> ".....	VI-18
VI-3-2-1) Généralités sur les déterminations de structures cristallines par diffraction RX....	VI-18
VI-3-2-2) Introduction aux déterminations de structures " <i>ab initio</i> " sur poudres.....	VI-21
VI-3-2-3) Cas intermédiaires pseudo " <i>ab-initio</i> ".....	VI-23
Bibliographie du chapitre VI.....	VI-24

VII) ANALYSES QUALITATIVES

<u>VII-1) Les bases de données de diffractogrammes de poudres utilisées</u>	VII-1
VII-1-1) Les fichiers "PDF" (Powder Diffraction File)	VII-1
VII-1-1-1) Historique.....	VII-1
VII-1-1-2) Les différents fichiers PDF.....	VII-1
VII-1-1-3) Présentation d'une carte imprimée du fichier PDF avec "PCPDFWIN"	VII-3
VII-1-1-4) Présentation d'une carte imprimée du fichier PDF avec "DDVIEW"	VII-4
VII-1-2) La base de données "COD" (Crystallography Open Database)	VII-6
<u>VII-2) Méthodes et logiciels d'identifications des phases</u>	VII-6
VII-2-1) Analyse par décomposition du diffractogramme observé en couples (d,I)	VII-6
VII-2-2) Analyse par reconstruction du diffractogramme observé global à l'aide de "spectres bâtonnets" simulés.....	VII-7

VIII) ANALYSES QUANTITATIVES

<u>VIII-1) Relations de base</u>	VIII-1
VIII-1-1) Notations utilisées et relations élémentaires.....	VIII-1
VIII-1-2) Rappel de l'intensité d'une raie (hkl) d'un échantillon plan monphasé en géométrie Bragg-Brentano.....	VIII-2
VIII-1-3) Intensité d'une raie (hkl) d'une phase "i" d'un échantillon plan polyphasé en géométrie Bragg-Brentano.....	VIII-2
<u>VIII-2) Principales sources d'erreurs</u>	VIII-3
VIII-2-1) Généralités.....	VIII-3
VIII-2-2) La microabsorption différentielle : facteur de contraste de Brindley.....	VIII-4
<u>VIII-3) Méthode "directe" d'analyse quantitative</u>	VIII-6
<u>VIII-4) Analyse quantitative à l'aide des "RIR" ("Reference Intensity Ratio" ou "Rapport d'Intensité de Référence")</u>	VIII-7
VIII-4-1) Principe général de l'utilisation des "RIR".....	VIII-7
VIII-4-2) Cas d'un mélange de phases toutes cristallisées.....	VIII-8
VIII-4-2-1) RIR _{ij} calculés avec une seule raie de chacune des phases.....	VIII-8
VIII-4-2-2) Cas particulier de l'utilisation des I/I _{cor} . des fiches PDF.....	VIII-10
VIII-4-2-3) RIR _{ij} calculés avec un "paquet de raies" de chacune des phases.....	VIII-11
VIII-4-3) Cas d'un mélange avec présence de phase(s) amorphe(s)	VIII-12
<u>VIII-5) Analyses quantitatives à l'aide de la méthode de Rietveld</u>	VIII-13
VIII-5-1) Facteur d'échelle S _i de la phase "i" dans l'affinement Rietveld du mélange - relation entre S _i et W _i	VIII-13
VIII-5-2) Cas d'analyses Rietveld où toutes les phases du mélange sont cristallisées.....	VIII-13
VIII-5-2-1) Principe général de la méthode.....	VIII-13
VIII-5-2-2) Exemple de l'analyse quantitative du mélange TiO ₂ , ZnO et Si.....	VIII-14
VIII-5-2-3) Application au calcul théorique de I/I _{cor} . avec FULLPROF.....	VIII-15
VIII-5-2-4) Exemple de l'analyse quantitative d'un mélange avec une phase fortement affectée par des orientations préférentielles.....	VIII-15
VIII-5-2-5) Exemple de l'analyse quantitative d'un mélange avec une forte microabsorption différentielle.....	VIII-16
VIII-5-2-6) Exemple d'un cas favorable d'analyse quantitative par la méthode de Rietveld - Etude thermique de la transition de phases α→β du composé Cu(TiO) ₂ (PO ₄) ₂ ...	VIII-17

VIII-5-3) Introduction d'une phase étalon dans le mélange avec une fraction massique "W _e " – évaluation de la fraction amorphe.....	VIII-17
VIII-5-3-1) Intérêt et principe général de la méthode d'introduction d'une phase étalon.....	VIII-17
VIII-5-3-2) Utilisation pratique des résultats donnés par le programme d'affinement Rietveld dans le cas d'introduction d'une phase étalon.....	VIII-18
Résumés et conclusions pratiques sur ce chapitre.....	VIII-19
Bibliographie du chapitre VIII.....	VIII-20

IX) ANALYSES MICROSTRUCTURALES : **TAILLES DES CRISTALLITES ET MICROCONTRAINTE**

<u>IX-1) Elargissement des raies de diffraction : analyse des diverses contributions</u>	IX-2
IX-1-1) La fonction d'appareillage.....	IX-2
IX-1-2) Contribution de la taille moyenne <L> des domaines cohérents.....	IX-4
IX-1-2-1) Rappels du chapitre III-3 : fonction d'interférence, domaines de diffraction, représentation dans l'espace réciproque.....	IX-6
IX-1-2-2) Formule de Scherrer.....	IX-7
IX-1-3) Contribution des microcontraintes.....	IX-8
IX-1-4) Problématique de l'extraction des diverses contributions.....	IX-9
<u>IX-2) Etude microstructurale par utilisation d'une fonction de profil</u>	IX-10
IX-2-1) Méthode basique par simple utilisation de la loi de Scherrer.....	IX-10
IX-2-2) Diagrammes de Williamson-Hall.....	IX-10
IX-2-3) Méthode basée sur l'analyse d'une seule raie de diffraction.....	IX-12
IX-2-4) Méthode basée sur l'analyse du profil global du diffractogramme.....	IX-12
IX-2-4-1) Utilisation de la fonction PV et de la loi de Caglioti.....	IX-12
IX-2-4-2) Utilisation de la fonction TCH-Z dans le cas de contributions isotropes.....	IX-14
IX-2-4-3) Utilisation de la fonction TCH-Z dans le cas de contributions anisotropes.....	IX-17
Résumés et conclusions pratiques sur ce chapitre.....	IX-20
Bibliographie du chapitre IX.....	IX-21

Annexe 1 : Sur le codage des variables utilisé dans le programme FULLPROF

A1-I : Codage des variables affinées.....	A1-1
A1-II : Exemples de codage.....	A1-1
A1-III : Remarque sur le codage des paramètres de maille.....	A1-2

Annexe 2 : Sur la précision des résultats

A2-I : Erreurs et incertitudes.....	A2-1
A2-II : Ecart-types.....	A2-3
A2-III : Ecart-types déduits de la méthode des moindres carrés.....	A2-6

I) ELEMENTS DE CRISTALLOGRAPHIE GEOMETRIQUE

I-1) Les réseaux de "noeuds"

I-1-1) Le réseau direct

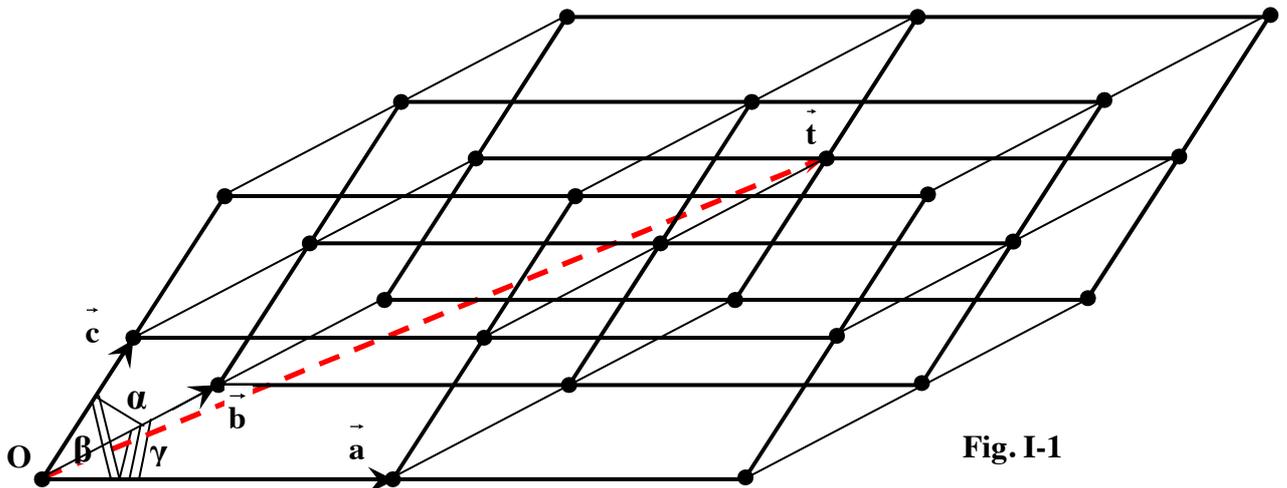
Un monocristal idéal est une répartition tridimensionnelle d'atomes qui occupe tout l'espace. Parmi les lois de symétrie que possède cette répartition, il existe une **symétrie de translation** qui confère à l'édifice cristallin son caractère de périodicité.

I-1-1-1) Groupe de translations - Groupe de translations d'une structure périodique

Soit une base de trois vecteurs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ de \mathbb{R}^3 . Le "groupe de translations" engendré par le "générateur" $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ est l'ensemble des translations définies par les vecteurs :

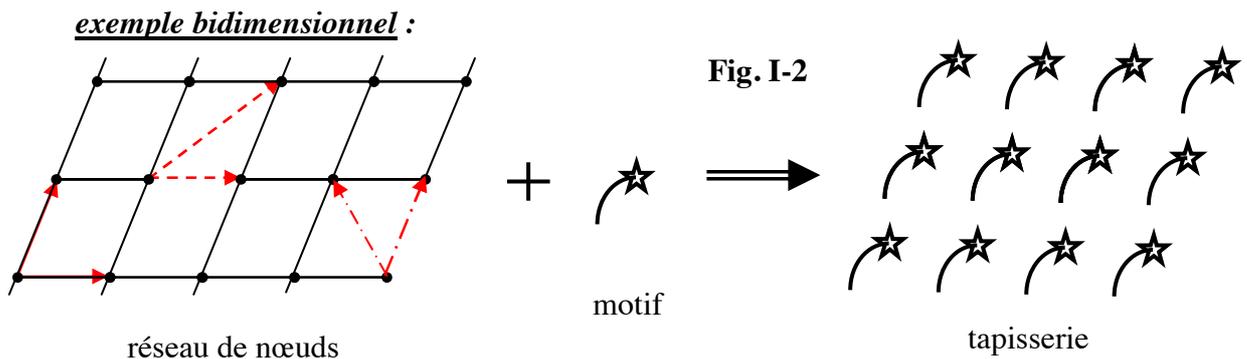
$$\vec{t} = u \vec{a} + v \vec{b} + w \vec{c} \quad u, v, w \text{ entiers relatifs } (\in \mathbb{Z}).$$

Si on mène tous ces vecteurs \vec{t} depuis une origine commune O , leurs extrémités constituent un réseau tridimensionnel de points. En cristallographie, ces points sont appelés "noeuds".



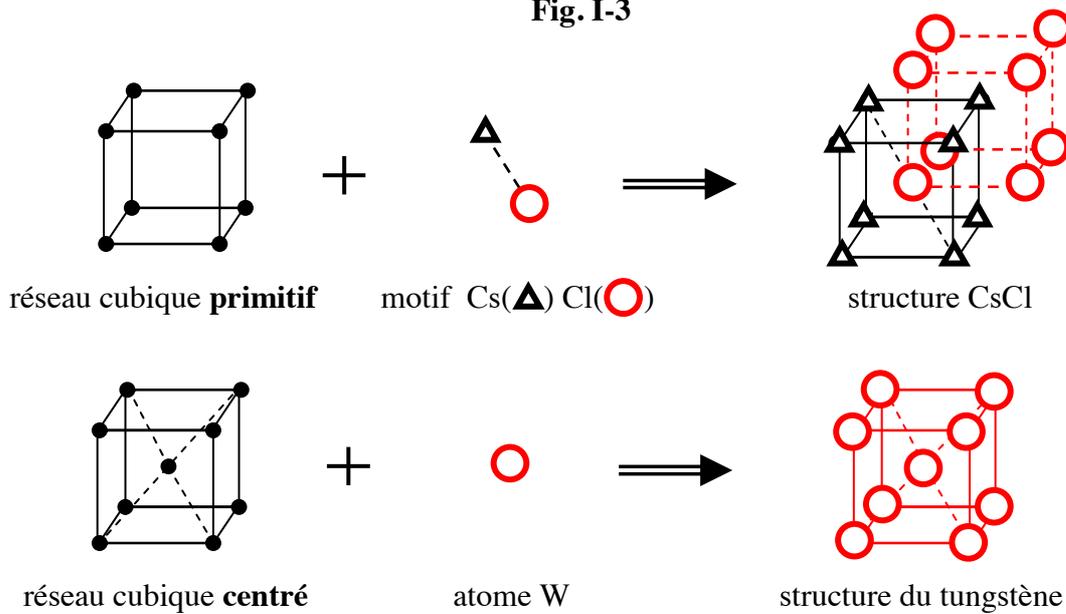
Tout vecteur qui joint 2 noeuds du réseau est un vecteur translation du groupe des translations.

A toute structure périodique, on peut associer un "groupe de translations" tel que **tout vecteur joignant 2 noeuds est vecteur translation de la structure**. Le "motif translationnel" est l'ensemble d'éléments (atomes dans le cas d'une structure cristalline) qui, si on lui applique le groupe de translations, permet de reconstituer l'ensemble de la structure périodique.



exemples tridimensionnels :

Fig. I-3



Il est essentiel de distinguer la notion de "noeud" de la notion de "position atomique". C'est pour des raisons de commodité de représentation qu'on est amené à confondre les deux choses dans les cas de structures simples. En fait la position de l'origine du réseau de noeuds associé peut être choisie de façon quelconque par rapport à l'édifice cristallin.

I-1-1-2) Maille du réseau - Coordonnées réduites

Le parallélépipède construit sur les trois vecteurs de base $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ constitue la **maille "primitive"** du réseau (pas de noeuds autres que ceux des sommets). Pour un réseau de translation donné il y a une infinité de trièdres générateurs possibles (autant que de noeuds de réseau). A titre d'exemple, 3 générateurs possibles ont été dessinés sur le réseau bidimensionnel de la Fig. I-2.

Le volume V de la maille est donné par le **produit mixte** $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$. On peut démontrer l'expression générale du volume V d'une maille triclinique (trièdre $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ le plus général) en fonction de ses paramètres de maille $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$:

$$V = abc \left(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma \right)^{\frac{1}{2}}$$

exercice I-1:

Vérifier l'expression précédente dans le cas d'une maille monoclinique ($\alpha = \gamma = 90^\circ$).

Dans la base $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ un point P est défini par le triplet de ses **coordonnées réduites** (x, y, z) telles que :

$$\vec{OP} = \vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$$

Remarque : les coordonnées réduites (x, y, z) des noeuds du réseau (primitif) sont des entiers relatifs notées (u, v, w) . L'origine "O" du réseau correspond au noeud $(0, 0, 0)$.

I-1-1-3) Rangées réticulaires – plans réticulaires - indices de Miller

Une rangée réticulaire est une droite passant par 2 noeuds. Dans le réseau de translations cette droite comporte en fait une infinité de noeuds équidistants, et tous les noeuds du réseau se retrouvent sur une **"famille" de rangées** parallèles et équidistantes. Si on considère la rangée de la famille qui passe par l'origine, les coordonnées réduites $[u \ v \ w]$ (**entre crochets**) du premier noeud rencontré à partir de l'origine constituent les **indices de cette famille**. Les indices négatifs sont surlignés (*exemple*: $[\bar{2} \ 3 \ \bar{1}]$). La **distance nodale** (entre 2 noeuds consécutifs) est notée $n_{[uvw]}$.

Trois noeuds non colinéaires définissent un "**plan réticulaire**". L'ensemble des noeuds se répartit alors dans une **famille de plans parallèles équidistants de "d"** (**distance réticulaire**). Chaque famille de plans réticulaires est repérée par ses **indices de Miller**, notés **(h k l)**, qui sont par définition, **dans le cas d'une base primitive**, des **nombre entiers relatifs premiers entre eux** (pas de diviseur commun). Chaque noeud **(u,v,w)** du réseau est relié à cette famille par une équation du type :

$$hu + kv + lw = n \quad (\text{où "n" est aussi un entier relatif})$$

L'équation précédente avec $n=\text{constante}$ est celle d'un plan réticulaire de la famille. Ainsi, le représentant de la famille qui passe par l'origine a pour équation : $hx + ky + lz = 0$.

Méthode pratique de détermination des indices de Miller de la famille d'un plan réticulaire (illustrée par l'exemple de la Fig. I-4) :

- (1) relever le triplet des valeurs réduites des intersections du plan considéré avec les axes
(1/3 1/2 1/4)
- (2) faire le triplet des inverses des valeurs précédentes
(3 2 4)
- (3) si nécessaire, à l'aide d'un facteur commun, ramener le triplet précédent à 3 nombres entiers relatifs premiers entre eux.

étape inutile pour l'exemple traité – il s'agit donc de la famille (3 2 4).

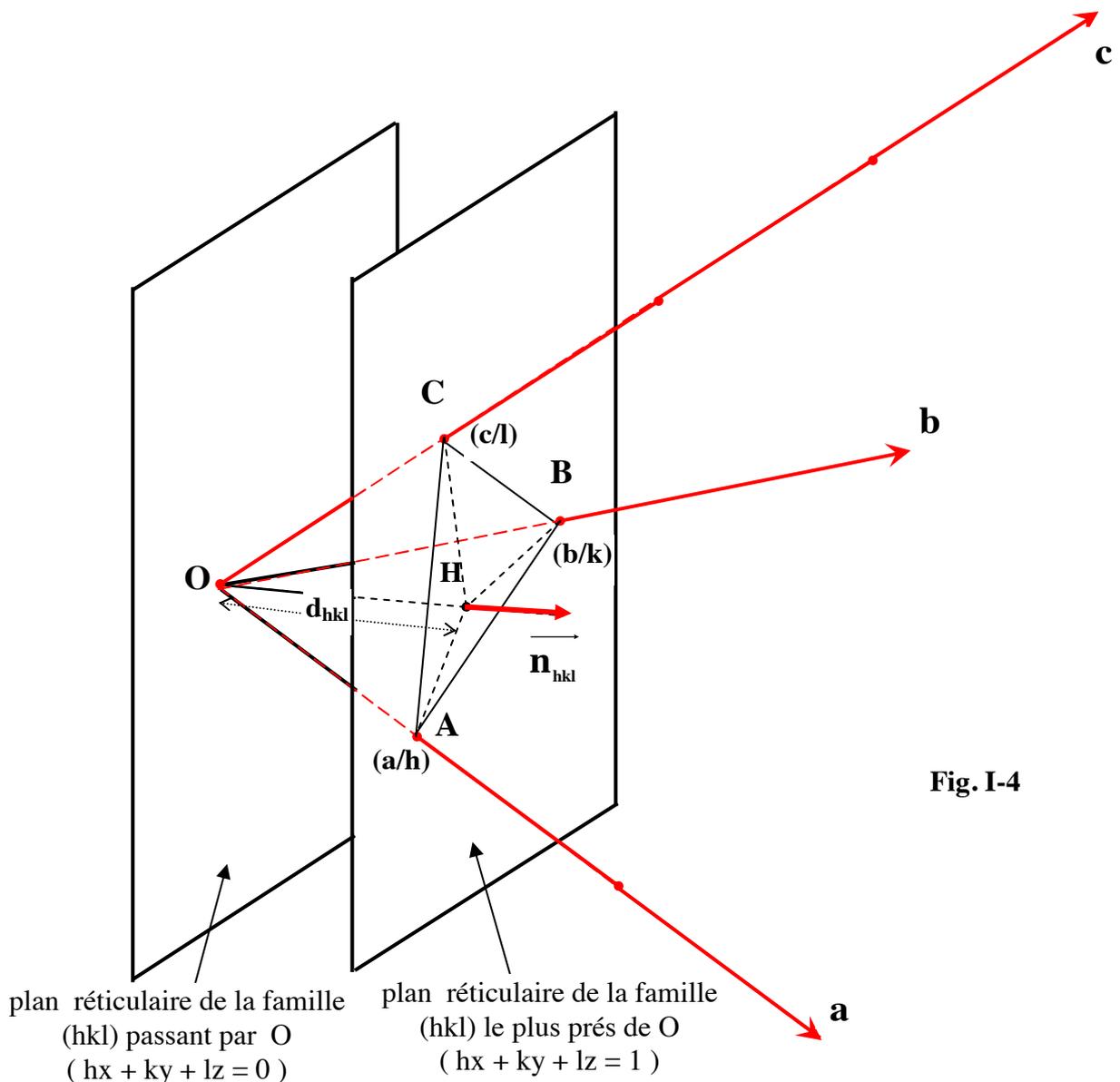


Fig. I-4

exercice I-2:

- Quels sont les indices de la famille de rangées parallèles à la droite support du vecteur "t" de la Fig. I-1 ?
- Quels sont les indices de Miller des familles de plans réticulaires pour lesquelles des représentants ont été dessinés en rouge et en bleu sur la Fig. I-5 ?

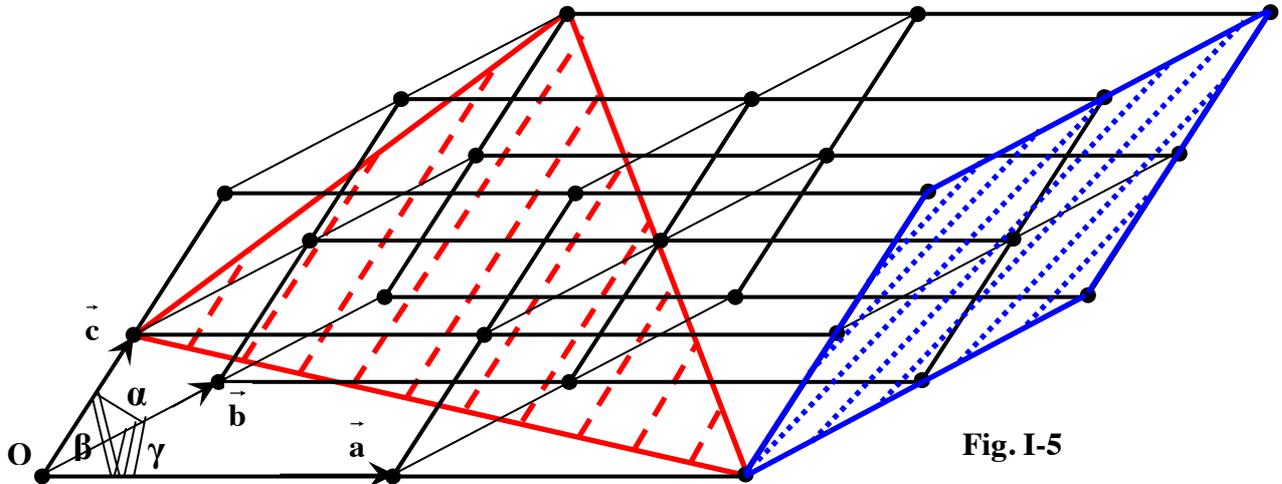


Fig. I-5

Sur la Fig. I-4 on peut vérifier les expressions suivantes relatives à la distance réticulaire qui seront utilisées par la suite :

$$\overrightarrow{OH} = \overrightarrow{OA} \cdot \vec{n} = \overrightarrow{OB} \cdot \vec{n} = \overrightarrow{OC} \cdot \vec{n} \quad \text{soit} \quad d_{hkl} = \frac{\vec{a} \cdot \vec{n}}{h} = \frac{\vec{b} \cdot \vec{n}}{k} = \frac{\vec{c} \cdot \vec{n}}{l}$$

Le Tableau I-1 donne les expressions des distances réticulaires " d_{hkl} " en fonction des indices de Miller et des paramètres de maille pour les différents systèmes cristallins. On verra plus loin que l'établissement de ces résultats est facilité par l'utilisation des propriétés du "réseau réciproque" (I-1-2).

Résumé sur la définition des indices de Miller (h k l) d'une famille de plans réticulaires, dans le cas d'un trièdre générateur définissant une "maille primitive" :

- Les indices h, k et l sont des **nombre entiers relatifs, premiers entre eux**.
- Les équations analytiques des plans de la famille dans la base considérée sont :
 $hx + ky + lz = n$ (où "n" est aussi un entier relatif)
- **Chacun de ces plans** (valeur particulière de "n") contient le même réseau bidimensionnel de noeuds (à une translation près). Inversement, **chaque noeud** (u, v, w) du réseau appartient à un plan de la famille.
- Deux plans consécutifs de la famille sont équidistants de " d_{hkl} " (Tableau I-1). **Le nombre total de noeuds étant réparti sur l'ensemble des plans d'une famille**, celles qui ont les plus grandes distances réticulaires " d_{hkl} " (petites valeurs des indices de Miller) possèdent un minimum de plans avec un maximum de noeuds sur chacun d'eux.

Des compléments seront apportés à cette définition – pour les "indices hexagonaux" (I-1-1-4) – et dans le cas d'un trièdre générateur définissant une "maille multiple" (I-2-3-6).

I-1-1-4) Formes d'axes < u v w > - Formes de plans réticulaires { h k l } - Indices hexagonaux

Si plusieurs directions [u v w] se déduisent l'une de l'autre par des opérations de symétrie, l'ensemble de ces directions constitue une "forme d'axes" notée < u v w >.

Si plusieurs familles de plans réticulaires (h k l) se déduisent l'une de l'autre par des opérations de symétrie, l'ensemble de ces familles de plans constitue une "forme de plans" notée { h k l }.

Dans le cas d'un réseau de symétrie $6/mmm$ avec une maille hexagonale (cf. I-2-3-2 : $a=b,c$; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$) il est pratique d'introduire un axe supplémentaire "d" dans le plan basal "a,b", à 120° de a et de b et tel que $a=b=d$ (Fig. I-6). L'intersection du plan réticulaire avec cet axe définit un nouvel indice "i" tel que $h + k + i = 0$. On parle alors de familles de plans (h k i). L'intérêt de cette écriture est qu'une permutation circulaire sur les indices h, k et i fait apparaître des plans équivalents par symétrie, ce que l'écriture (h k l) ne permet pas de voir. L'exemple de la Fig. I-6 montre que les plans (1 2 ±1), (-3 1 ±1) et (2 -3 ±1) sont équivalents, ce qui apparaît plus clairement avec les indices hexagonaux correspondants : (1 2 -3 ±1), (-3 1 2 ±1) et (2 -3 1 ±1).

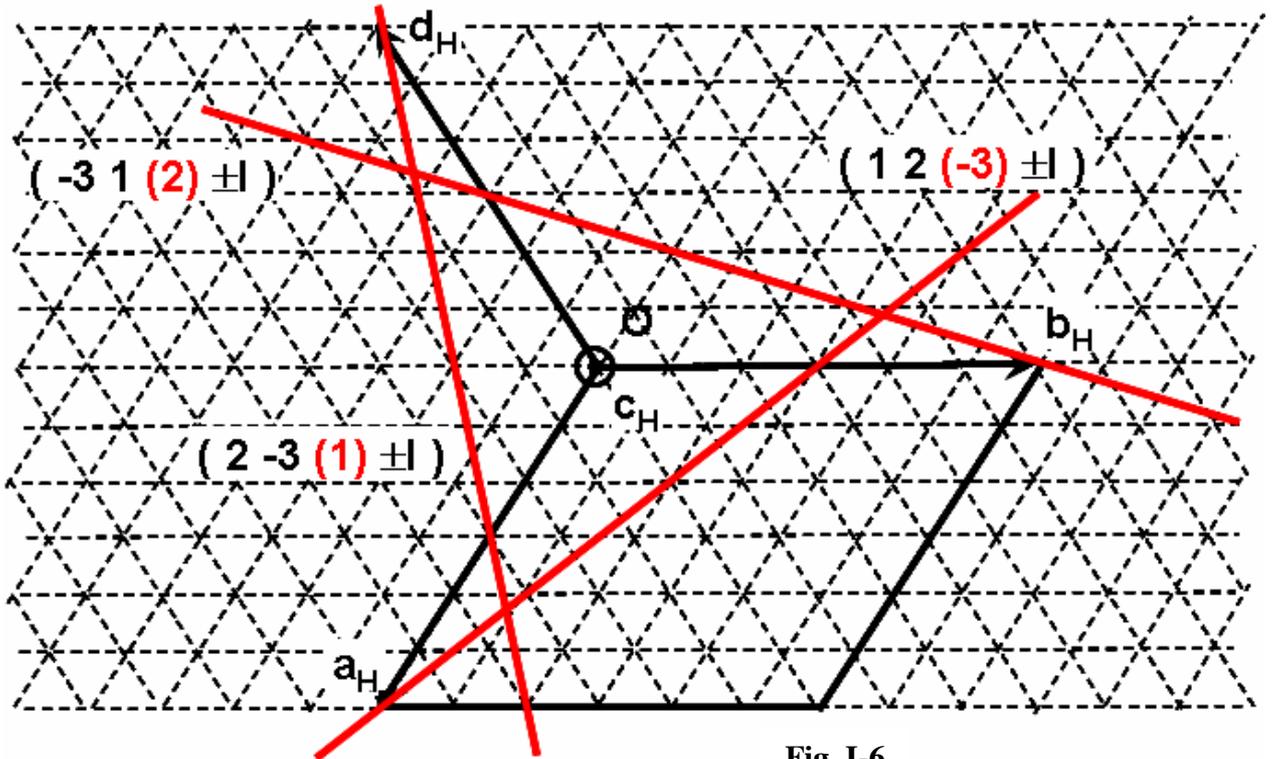


Fig. I-6

I-1-1-5) Plans réticulaires "en zône"

Si plusieurs familles de plans réticulaires (h k l) sont parallèles à une rangée [u v w], elles sont dites "en zône". La rangée [u v w] est "l'axe de zône". Il est facile d'établir, par exemple par l'utilisation des propriétés du "réseau réciproque", que la condition nécessaire et suffisante est :

$$hu + kv + lw = 0$$

I-1-2) Le réseau réciproque

Le réseau réciproque, espace dual du réseau direct, permet des calculs plus simples en cristallographie géométrique, et constitue un outil précieux pour l'interprétation de la diffraction par les structures périodiques. Les vecteurs de base du réseau réciproque peuvent être définis à partir des vecteurs de base du réseau direct et du volume V de la maille par les relations suivantes :

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V} ; \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V} ; \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V}$$

Ces relations de définition peuvent être remplacées par l'expression condensée suivante :

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = \delta_{ij} \quad \text{avec} \quad \delta_{ij} = 1 \text{ si } i=j \text{ et } \delta_{ij} = 0 \text{ si } i \neq j$$

Cette écriture montre que le réseau réciproque du réseau réciproque est le réseau direct.

exercice I-3:

Représenter l'allure générale du réseau réciproque – d'un réseau orthorhombique ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) – puis d'un réseau monoclinique ($\alpha=\gamma=90^\circ$).

Propriétés principales du réseau réciproque (peuvent être démontrées sous forme d'exercices) :

- (1) – Toute rangée $[hkl]^*$ du réseau réciproque est perpendiculaire à une famille de plans réticulaires (hkl) du réseau direct dont les indices sont égaux aux indices de la rangée réciproque.

Et inversement : Toute rangée $[uvw]$ du réseau direct est perpendiculaire à une famille de plans réticulaires $(uvw)^*$ du réseau réciproque dont les indices sont égaux aux indices de la rangée directe.

Application : calcul de l'angle dièdre de deux plans réticulaires (hkl) et $(h'k'l')$.

- (2) – Si $n^*_{[hkl]}$ est la distance nodale sur la rangée $[hkl]^*$ du réseau réciproque et $d_{(hkl)}$ la distance réticulaire de la famille de plans réticulaires (hkl) du réseau direct, on a la relation :

$$n^*_{[hkl]} \cdot d_{(hkl)} = 1$$

Et inversement : $n_{[uvw]} \cdot d^*_{(uvw)} = 1$

exercice I-4 : calcul de d_{hkl} pour les systèmes orthorhombique et hexagonal.

- (3) – Si V est le volume de la maille du réseau direct et V^* celui de celle du réseau réciproque, on a la relation :

$$V \cdot V^* = 1$$

I-1-3) Changements de bases dans les réseaux

Rappels sur le calcul matriciel :

Produits de matrices :

$$\text{associativité} \Rightarrow (C \times B) \times A = C \times (B \times A) = C \times B \times A$$

$$\text{distributivité} \Rightarrow (C + B) \times A = (C \times A) + (B \times A) \quad \text{et} \quad A \times (B + C) = (A \times B) + (A \times C)$$

$$\text{non commutativité} \Rightarrow B \times A \neq A \times B$$

$$\text{transposée d'un produit} \Rightarrow {}^t(A \times B) = {}^tB \times {}^tA$$

$$\text{déterminant d'un produit} \Rightarrow \det(A \times B) = \det(B \times A) = \det A \times \det B$$

Inversion de matrices carrées :

$$A^{-1} = \frac{{}^t(\text{cof}A)}{\det A} = \frac{\text{cof}({}^tA)}{\det A}$$

$$(A^{-1})^{-1} = A \quad ; \quad (A \times B)^{-1} = B^{-1} \times A^{-1} \quad ; \quad {}^t(A^{-1}) = ({}^tA)^{-1}$$

⇒ Changements de bases dans les réseaux – matrices de passage

Dans le réseau direct on passe de la base $\{\mathbf{a}\}$ à la base $\{\mathbf{a}'\}$ par combinaison linéaire du type

$$\mathbf{a}'_i = \sum_{j=1}^3 \alpha_{j,i} \mathbf{a}_j \quad \text{c'est à dire par la matrice } \mathbf{P} = (\alpha_{j,i}) = \begin{vmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{vmatrix}$$

\mathbf{P} est appelée **matrice de passage** de la base $\{\mathbf{a}\}$ à la base $\{\mathbf{a}'\}$ et s'utilise avec la notation matricielle du type :

$$(\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}') = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) \cdot (\mathbf{P})$$

Si $\{\mathbf{a}^*\}$ est la base réciproque de $\{\mathbf{a}\}$ et $\{\mathbf{a}'^*\}$ la base réciproque de $\{\mathbf{a}'\}$, on peut définir de la même façon la matrice de passage \mathbf{P}^* de la base $\{\mathbf{a}^*\}$ à la base $\{\mathbf{a}'^*\}$:

$$(\mathbf{a}'^*, \mathbf{b}'^*, \mathbf{c}'^*) = (\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*) \cdot (\mathbf{P}^*)$$

Quand on passe de la base $\{\mathbf{a}\}$ à la base $\{\mathbf{a}'\}$ dans le réseau direct :

les indices de Miller d'un plan (hkl) deviennent :

$$(\mathbf{h}', \mathbf{k}', \mathbf{l}') = (\mathbf{h}, \mathbf{k}, \mathbf{l}) \cdot (\mathbf{H})$$

les indices d'une rangée [u,v,w] deviennent :

$$(\mathbf{u}', \mathbf{v}', \mathbf{w}') = (\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}) \cdot (\mathbf{U})$$

les coordonnées réduites x,y,z d'une position atomique P deviennent :

$$(\mathbf{x}', \mathbf{y}', \mathbf{z}') = (\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) \cdot (\mathbf{X})$$

⇒ Relations entre les matrices (P) , (P*) , (H) , (U) et (X)

A partir de l'invariance de la rangée directe $\vec{\mathbf{r}} = [\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}]$, du vecteur $\vec{\mathbf{OP}}$, de la rangée réciproque $\vec{\mathbf{R}}^* = [\mathbf{hkl}]^*$ et du produit scalaire $\vec{\mathbf{r}} \cdot \vec{\mathbf{R}}^*$, on démontrera les relations :

$$\boxed{(\mathbf{P}) = (\mathbf{H})}$$

on dit que les vecteurs de base directs et les indices des plans (hkl) se transforment de manière covariante

$$\boxed{(\mathbf{P}^*) = (\mathbf{U}) = (\mathbf{X}) = {}^t(\mathbf{P}^{-1}) = ({}^t\mathbf{P})^{-1}}$$

on dit que les vecteurs de base réciproques, les indices des rangées [uvw] et les coordonnées réduites se transforment de manière contravariante

exercice I-5:

On passe de la maille monoclinique (a,b,c) à la nouvelle maille monoclinique (-c,b,a+c). Trouver la matrice de passage (P), les nouveaux indices de Miller du plan (1 0 1) ainsi que les nouveaux indices de la rangée [1 1 1].

⇒ **Cas particulier** : si la base $\{a\}$ et la base $\{a'\}$ sont **2 bases orthonormées** , la matrice de passage **P** est alors une **matrice orthogonale** qui présente les propriétés suivantes :

- l'inverse de **P** est égale à sa transposée : $P^{-1} = {}^tP$
- les "**vecteurs lignes**" ainsi que les "**vecteurs colonnes**" de **P** sont **orthonormés**.
- $\det P = \pm 1$

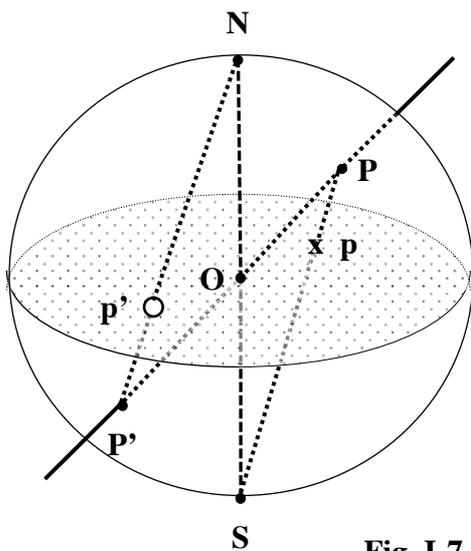
I-2) Symétrie d'orientation

La symétrie d'orientation régit à l'**échelle macroscopique** les propriétés vectorielles du cristal. On dira que l'édifice atomique d'un cristal possède un élément de symétrie d'orientation si le jeu de cet opérateur conduit à une image superposable à l'objet de départ ou à son image par rapport à un point ou un miroir (énantiomorphe).

I-2-1) Projection stéréographique

Pour représenter la symétrie d'orientation on utilise en général la projection stéréographique des éléments de symétrie . A partir de cette projection on peut alors déterminer toutes les directions équivalentes à une direction donnée.

- *transformation stéréographique d'un point :*



On considère la sphère (O , R) et son diamètre NS . Si P est un point de l' "hémisphère nord" de la sphère , l'intersection **p** de SP avec le plan équatorial perpendiculaire à NS est appelée **projection stéréographique de P par le pôle S** (il est noté **d'une croix**). Inversement si P' est un point de l' "hémisphère sud" de la sphère , l'intersection **p'** de NP' avec le plan équatorial perpendiculaire à NS est la **projection stéréographique de P' par le pôle N** (il est alors noté par un **petit cercle**) .

Fig. I-7

- *si un cristal est placé au centre O de la sphère* , les normales à ses faces (ou les axes de symétrie) coupent la sphère en un ensemble de points P_i de l'hémisphère Nord et un ensemble de points P'_i de l'hémisphère Sud. L'ensemble des **projections stéréographiques p_i (croix) des points P_i et p'_i (petits cercles) des points P'_i** constitue la **représentation stéréographique du faciès du cristal (ou de sa symétrie)**.

- *propriétés mathématiques :*

La projection stéréographique est une « inversion géométrique » de centre S (ou P) telle que :

$$SP \cdot Sp = 2R^2 \quad (\text{ou } NP' \cdot Np' = 2R^2) .$$

Elle possède les propriétés principales suivantes : **elle conserve les angles - la projection d'un cercle** (cas des points P_i associés aux plans "en zone" avec une direction [uvw]) **est aussi un cercle**.

I-2-2) Eléments de symétrie d'orientation compatibles avec la périodicité du réseau

- L'**inversion** (centre de symétrie) notée **I**. C'est une opération de symétrie *impropre* pour laquelle l'objet et l'image ne sont pas superposables. Ils sont dits *chiraux ou énantiomorphes*.
- La **réflexion** (miroir) notée **m** est aussi une **opération de symétrie impropre**.
- Les **rotations d'ordre n**, caractérisées par l'axe de rotation A_n et l'angle de rotation $\varphi_n = \frac{2\pi}{n}$.

On note cette opération de symétrie $R(A_n, \varphi_n)$. Ces rotations sont des **rotations propres** pour lesquelles l'objet et son image sont rigoureusement superposables.

La compatibilité avec la triple périodicité permet de montrer que dans le milieu cristallin seuls sont autorisés les axes d'ordre 2, 3, 4 et 6. En particulier l'axe 5 n'est pas compatible avec le milieu triplement périodique.

- Le **produit des rotations par l'inversion** (ou **roto-inversion**) notée \bar{R} . On fait suivre une inversion I par une rotation R dont l'axe de rotation contient le centre d'inversion. C'est une opération commutative (équivalente à une rotation R suivie d'une inversion I) : $\bar{R} = I \cdot R = R \cdot I$. La **roto-inversion** est une opération de symétrie *impropre* si elle est répétée un nombre impair de fois, c'est une opération de symétrie *propre* si elle est répétée un nombre pair de fois.
- **Notation d'Hermann-Mauguin**
Contrairement aux spectroscopistes qui, pour les éléments de symétrie, utilisent la roto-réflexion (réflexion suivie d'une rotation ou l'inverse) et la notation de Schönflies, les cristallographes utilisent la roto-inversion et la notation d'Hermann-Mauguin :

<u>Elément de symétrie</u>	<u>Notation Hermann-Mauguin</u>	<u>Notation Schönflies</u>
Axe de rotation d'ordre n	A_n ou n	C_n
Centre d'inversion	C ou $\bar{1}$	i
Plan de réflexion	M ou m	σ
Axe de roto-réflexion d'ordre n		S_n
Axe de roto-inversion d'ordre n	\bar{A}_n ou \bar{n}	

- La **Fig. I-8** donne quelques stéréogrammes et indique les symboles utilisés pour les éléments de symétrie d'orientation : **Fig. I-8a** pour : **centre de symétrie, miroir** et **axes de rotation** - **Fig. I-8b** pour : les **axes de roto-inversion**. Les images propres sont marquées avec un "rond". Les images impropres sont marquées avec une "croix".

La Fig. I-8b illustre aussi quelques relations d'équivalence entre opérateurs de symétrie d'orientation. On notera en particulier que le **miroir m** est **équivalent à la roto-inversion**

d'ordre 2 (qui ne sera donc pas utilisée) : $m = I \cdot R_2 = R_2 \cdot I = \bar{2}$

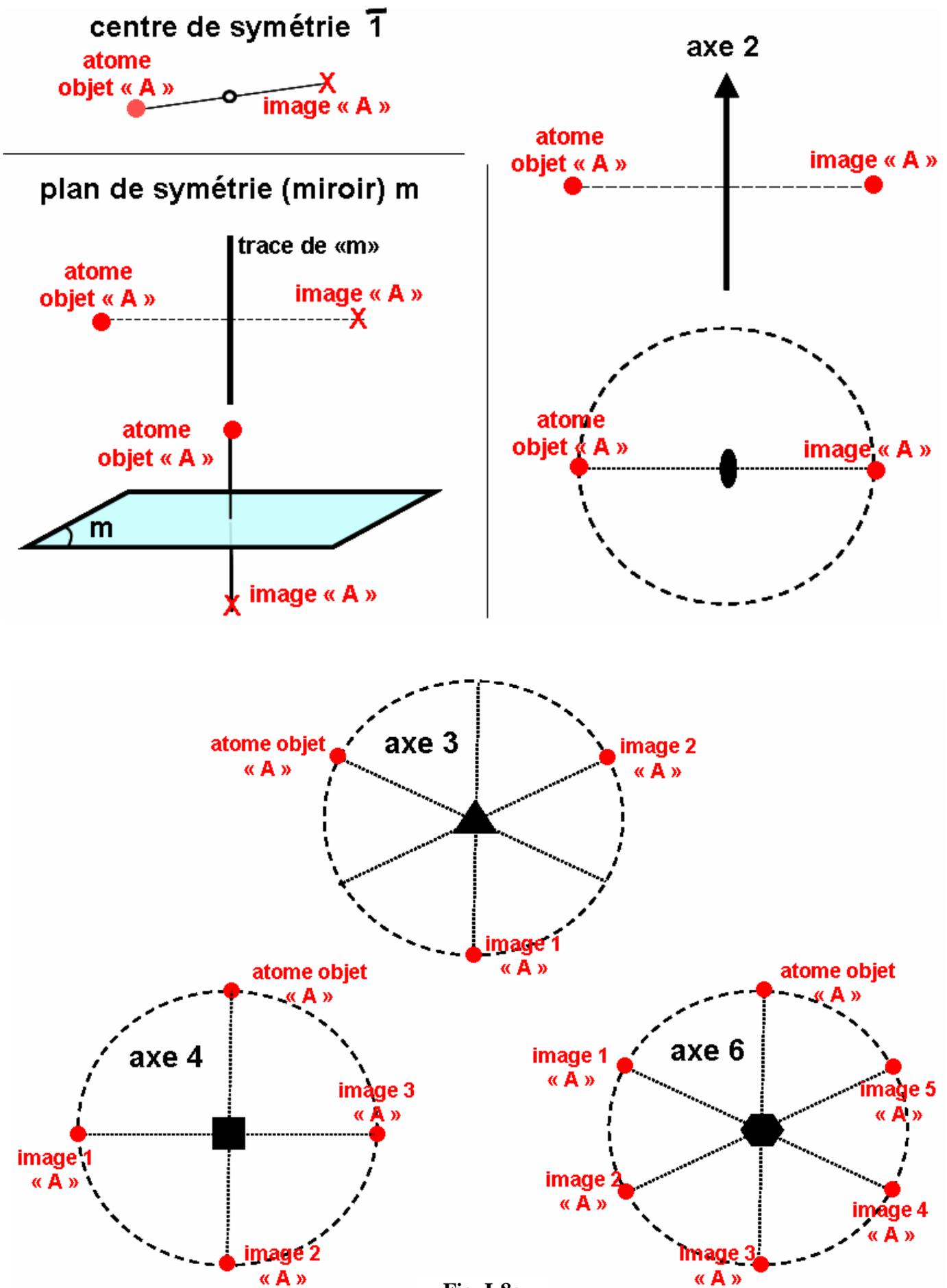


Fig. I-8a

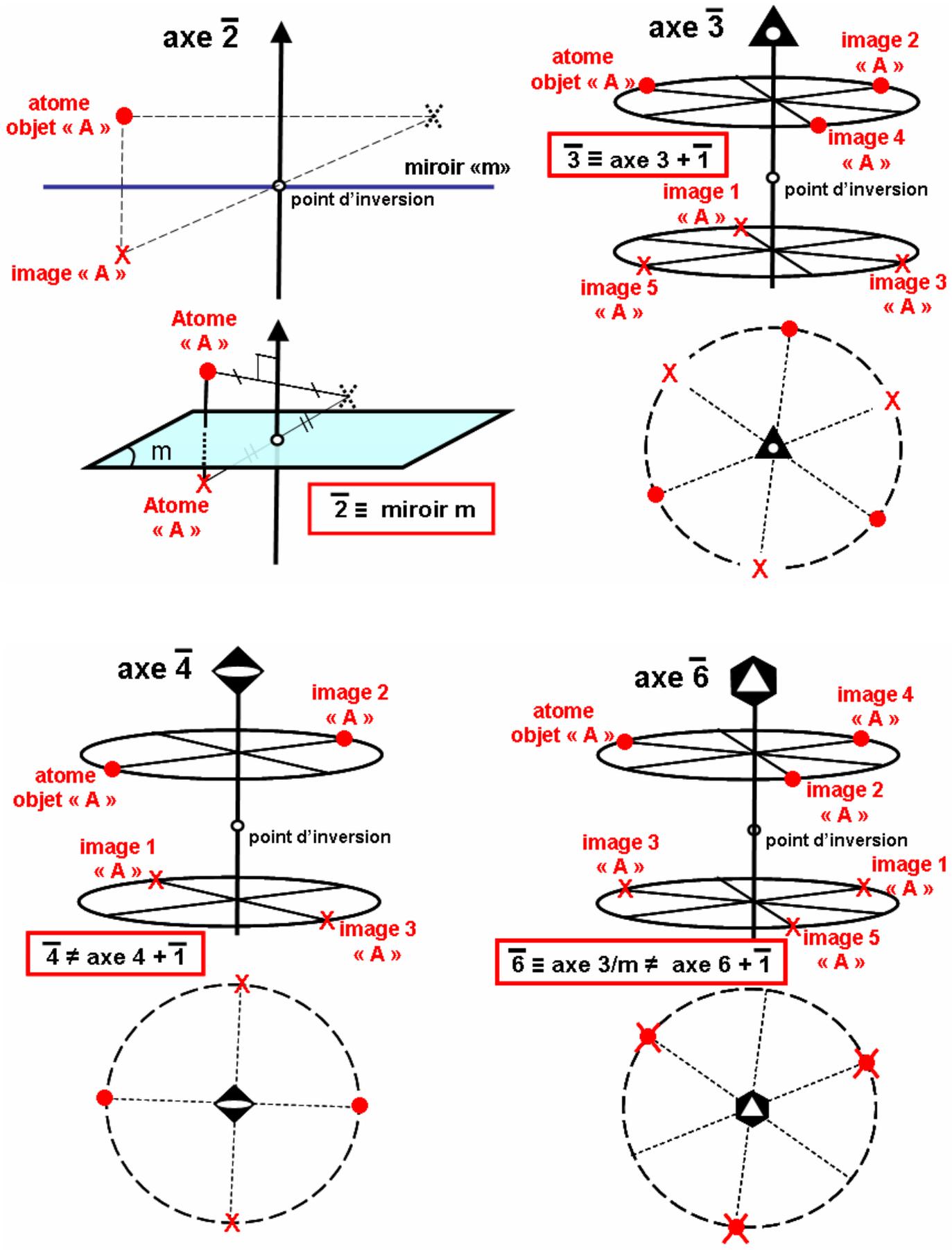


Fig. I-8b

I-2-3) Combinaisons des éléments de symétrie d'orientation

I-2-3-1) Les 32 classes de symétrie

Les associations d'éléments de symétrie engendrent des groupes (en respectant les lois de structure de groupe). Le produit de deux éléments de symétrie entraîne en général la présence de nouveaux éléments dans le groupe. **On vérifiera à titre d'exercices avec les exemples suivants** : axe binaire et miroir perpendiculaire (\rightarrow centre de symétrie à l'intersection) ; axe binaire dans miroir (\rightarrow 2^{ème} miroir perpendiculaire au 1^{er} avec l'axe 2 à l'intersection) ; axe ternaire et axe binaire perpendiculaires (\rightarrow 2 autres axes 2 perpendiculaires à axe 3 et à 120° de l'axe 2 initial).

Avec les différents éléments de symétrie on peut en fait générer une infinité de groupes ponctuels mathématiques.

Si par contre on se limite aux éléments de symétrie d'orientation d'un cristal on construit 32 groupes ponctuels cristallographiques, appelés "classes cristallines".

En notation simplifiée d'Hermann-Mauguin ces 32 classes cristallines sont notées :

$$\bar{1}, 1, 2/m, m, 2, mmm, mm2, 222, \bar{3}m, 3m, 32, \bar{3}, 3, 4/mmm, \bar{4}2m, 4mm, 422, 4/m, \bar{4}, 4, 6/mmm, \bar{6}2m, 6mm, 622, 6/m, \bar{6}, 6, m\bar{3}m, \bar{4}3m, 432, m\bar{3}, 23$$

Cette notation se limite aux **éléments générateurs du groupe** de types $\bar{1}$, m , n , \bar{n} , et : $\frac{n}{m}$ indique un axe de rotation n perpendiculaire à un miroir ; nm ou $\bar{n}m$ indique un miroir parallèle à l'axe de rotation ou de roto-inversion ; $\frac{n}{m}m$ indique un miroir parallèle et un miroir perpendiculaire à l'axe de rotation ; pour les groupes avec plusieurs axes de rotation : $n n' n''$ le symbole de l'axe d'ordre le plus élevé est indiqué en premier (ex : **42**, **62**...); les groupes dérivés du cube possèdent toujours 4 axes de rotation d'ordre 3 et le symbole 3 est indiqué en 2^{ème} position (ex : **23**, **432** ..)... Pour les notations à 3 symboles, chaque symbole indique la nature de l'opérateur de symétrie le long de 3 directions indépendantes (les axes pour les classes orthorhombiques).

L'ordre d'un groupe est égal au nombre d'éléments générés par action des opérations de symétrie du groupe. Un cristal a obligatoirement la symétrie d'orientation d'une de ces 32 classes cristallines.

I-2-3-2) Les 7 systèmes de Bravais et leurs métriques de mailles

Parmi les 32 groupes cristallographiques, il y en a 7 qui présentent une symétrie maximale compatible avec la symétrie d'un réseau de noeuds. En effet un réseau de noeuds présente des symétries particulières. Par exemple - il possède nécessairement un centre de symétrie - s'il possède un axe A_n d'ordre n supérieur à 2, il possède également n axes binaires perpendiculaires à A_n ...

Ces 7 classes cristallines ($\bar{1}$, $2/m$, mmm , $\bar{3}m$, $4/mmm$, $6/mmm$, $m\bar{3}m$) définissent les 7 systèmes de Bravais.

Elles sont appelées **classes holoédres**. Les 25 classes cristallines restantes sont des sous-groupes des classes holoédres. Ce sont les **classes mériédres**, de symétrie inférieure : - sous-groupes d'ordre 2 : **hémioédrie** - sous-groupes d'ordre 4 : **tétartoédrie** - sous-groupes d'ordre 8 : **ogdoédrie**.

Les 32 classes cristallines peuvent alors être réparties de la façon suivante :

$$\bar{1} (\bar{1}, 1) ; 2/m (2/m, m, 2) ; mmm (mmm, mm2, 222) ; \bar{3}m (\bar{3}m, 3m, 32, \bar{3}, 3) \\ 4/mmm (4/mmm, \bar{4}2m, 4mm, 422, 4/m, \bar{4}, 4) ; 6/mmm (6/mmm, \bar{6}2m, 6mm, 622, 6/m, \bar{6}, 6) \\ m\bar{3}m (m\bar{3}m, \bar{4}3m, 432, m\bar{3}, 23)$$

Le tableau suivant présente les **7 systèmes de Bravais et les métriques des mailles associées**.

exercice I-6 : dessiner les mailles P des 7 systèmes de Bravais

classes cristallines compatibles avec la symétrie de réseau	les 7 systèmes de Bravais	métriques des mailles primitives (P)
$\bar{1}$	triclinique	a,b,c ; α,β,γ
2/m	monoclinique	a,b,c ; $\alpha=\gamma=90^\circ$, β
mmm	orthorhombique	a,b,c ; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
$\bar{3}m$	rhomboédrique	a=b=c ; $\alpha=\beta=\gamma$
4/mmm	quadratique	a=b,c ; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
6/mmm	hexagonal	a=b,c ; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$
$m\bar{3}m$	cubique	a=b=c ; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

remarque : la maille élémentaire du réseau hexagonal est un prisme droit à base losange d'angle 120° . C'est le seul cas où la maille isolée ne montre pas la symétrie du réseau.

I-2-3-3) Les 11 classes de Laüe

Les méthodes classiques de la radiocristallographie induisent la présence systématique d'un centre d'inversion dans la figure de diffraction (loi de Friedel : $I(hkl) = I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$), même dans le cas d'étude de cristaux non-centrosymétriques. La classe cristalline apparente sera donc une des **11 classes qui contiennent l'inversion**. Ce sont les **11 classes de Laue auxquelles s'identifient toutes les autres classes par ajout d'un centre de symétrie** :

$$\bar{1} (\bar{1}, 1) ; 2/m (2/m, m, 2) ; mmm (mmm, mm2, 222) ; \bar{3} (\bar{3}, 3) ; \bar{3}m (\bar{3}m, 3m, 32) ; \\ 4/m (4/m, \bar{4}, 4) ; 4/mmm (4/mmm, \bar{4}2m, 4mm, 422) ; 6/m (6/m, \bar{6}, 6) ; \\ 6/mmm (6/mmm, \bar{6}2m, 6mm, 622) ; m\bar{3} (m\bar{3}, 23) ; m\bar{3}m (m\bar{3}m, \bar{4}3m, 432).$$

I-2-3-4) Autres répartitions des 32 classes cristallines suivant la propriété physique étudiée

- **propriétés optiques (ellipsoïde des indices)** - 3 catégories de cristaux :
 - **isotropes** (groupes avec plus d'un axe d'ordre supérieur à 2 - l'ellipsoïde est une sphère)
 - **uniaxes** (groupe avec un seul axe d'ordre supérieur à 2 - l'ellipsoïde est de révolution autour de cet axe).
 - **biaxes** (groupe sans axe d'ordre supérieur à 2 - l'ellipsoïde est quelconque).
- **pyroélectricité** : observable dans les 10 « classes polaires » qui laissent invariant le vecteur pyroélectrique ($1, m, 2, mm2, 3, 3m, 4, 4mm, 6, 6mm$).
- **piézoélectricité** : possible dans toutes les classes non-centrosymétriques excepté la classe 432.
- **pouvoir rotatoire** : possible dans les groupes propres $2, 222, 3, 32, 4, 422, 6, 622, 23, 432$ ainsi que dans $1, m, mm2, 4$ et $42m$.
- **doublément de fréquence en optique non linéaire** : possible avec toutes les classes non-centrosymétriques, sauf le groupe 432.

I-2-3-5) Mailles multiples - Les 14 réseaux de Bravais

Il existe des réseaux où la maille primitive **P** (un noeud par maille) **ne possède pas la symétrie du réseau, mais où celle-ci apparaît sur une maille multiple**. La Fig. I-9a illustre le cas d'un réseau où la symétrie monoclinique (a, b, c ; $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta$) n'apparaît pas sur la maille "primitive" triclinique (angles α , β et γ quelconques) mais sur une maille multiple "**C**" (noeuds supplémentaires aux centres des faces (**a, b**)).

Une maille multiple est donc caractérisée par des noeuds supplémentaires autres que ceux des sommets : mode **I**, en ajoutant un noeud au centre de la maille - modes **A, B ou C**, en ajoutant un noeud au centre des deux faces opposées correspondantes – mode **F**, en ajoutant un noeud aux centres des six faces (Fig. I-9b). **La multiplicité de la maille est égale au nombre de noeuds par maille** (égale au rapport des volumes entre "maille multiple" et "maille primitive").

"mode de réseau"	notation	noeud(s) supplémentaire(s)	multiplicité de la maille
centré	I	centre de la maille	2
faces centrées	F	centres de toutes les faces	4
base centrée	A	centre face (b,c)	2
	B	centre face (c,a)	2
	C	centre face (a,b)	2
rhomboédrique (système trigonal)	R	2/3, 1/3, 1/3 et 1/3, 2/3, 2/3	3

Compte tenu d'un certain nombre d'équivalences (modes **F** et **I** dans le système quadratique – modes **B** et **P**, ou **F, I, A** et **C** dans le système monoclinique - modes **A, B** et **C** dans le système orthorhombique...). **Bravais a montré qu'il y a 14 cas à considérer**. Ces "**14 modes de réseau de Bravais**" sont indiqués dans le "**Tableau récapitulatif final**" de I-4.

remarque :

Dans le tableau précédent le système de Bravais rhomboédrique est considéré comme un **mode de réseau R** du "**système trigonal**", avec une maille multiple de type hexagonal de multiplicité 3. Cette particularité va être explicitée dans le chapitre I-3-5.

I-2-3-6) Indices de Miller des plans réticulaires dans le cas des réseaux avec mailles multiples

• **problématique :**

Si on conserve la définition des indices de Miller d'une "famille de plans réticulaires" indiquée en I-1-1-3, **les indices h, k et l sont des nombres entiers relatifs tels que :**

- les équations analytiques des plans de la famille (**h k l**) dans la base considérée sont :

$$hx + ky + lz = n \quad (\text{où "n" est un entier relatif})$$

- deux plans consécutifs de la famille sont équidistants de "**d_{hkl}**" (Tableau I-1)

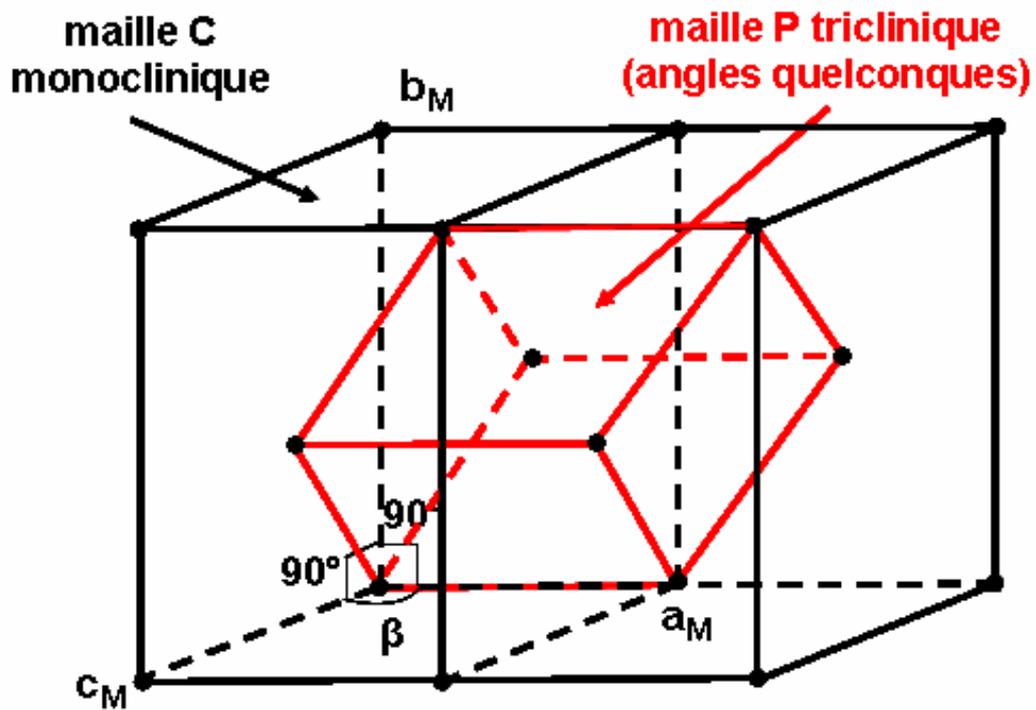


Fig. I-9a

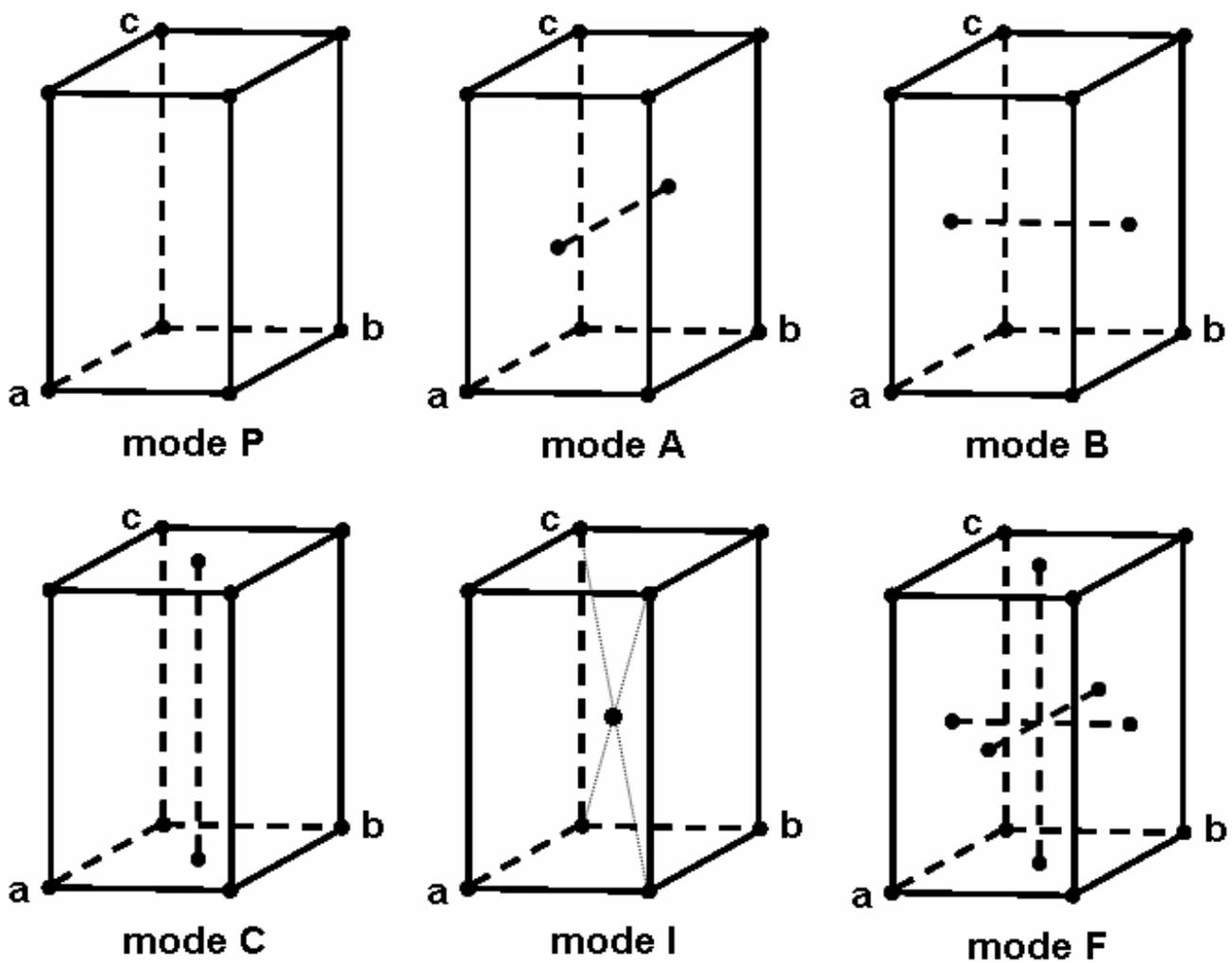


Fig. I-9b

Il faut aussi que la famille ainsi définie vérifie les 2 autres critères :

- (1) il n'y a pas de "plans sans noeuds". Chacun des plans (valeur particulière de "n") contient le même réseau bidimensionnel de noeuds (à une translation près).
- (2) les plans de la famille contiennent la totalité des noeuds du réseau. Ou encore : tout noeud (u, v, w) du réseau appartient à un plan de la famille.

Dans la base d'une "maille primitive", les indices h, k et l répondant aux critères (1) et (2) sont des nombres entiers relatifs premiers entre eux. Ceci n'est plus suffisant lorsque la base est celle d'une "maille multiple". Le problème peut être illustré par quelques exemples simples.

exemple 1 : cas d'un mode de réseau cubique I

$(1\ 0\ 0)$ qui correspond à l'équation analytique $x=n$ avec $d_{(100)}=a$, ne contient pas tous les noeuds dans le cas du mode I (critère (2) non satisfait). Par exemple le noeud $(1/2, 1/2, 1/2)$ n'est pas pris en compte. **Dans ce cas la famille correspondante qui répond à tous les critères doit être notée $(2\ 0\ 0)$ ($2x=n$ et $d_{(200)}=a/2$).**

De même $(1\ 1\ 1)$ ($x + y + z = n$ avec $d_{(111)}=a\sqrt{3}/3$), ne contient pas tous les noeuds. **La famille correspondante qui répond à tous les critères doit être notée $(2\ 2\ 2)$ ($2x+2y+2z=n$ et $d_{(222)}=a\sqrt{3}/6$).**

exemple 2 : cas d'un mode de réseau monoclinique C

$(1\ 2\ 1)$ qui correspond à l'équation analytique $x+2y+z=n$, ne contient pas tous les noeuds du mode C (par exemple le noeud $(1/2, 1/2, 0)$). **Dans ce cas la famille correspondante qui répond à tous les critères doit être notée $(2\ 4\ 2)$.**

- règles générales de définition des indices de Miller des plans réticulaires pour les divers cas de modes de réseau :

mode de réseau	règles de définition pour les indices de Miller des familles de plans réticulaires (hkl) (h, k et l sont des entiers relatifs)
P	h, k et l premiers entre eux
I	$h+k+l = 2n$ et h, k, l et n premiers entre eux
A	$k+l = 2n$ et k, l et n premiers entre eux
B	$l+h = 2n$ et h, l et n premiers entre eux
C	$h+k = 2n$ et h, k et n premiers entre eux
F	$k+l = 2n$; $l+h = 2n'$; ($\Rightarrow h+k = 2n''$) $\Rightarrow h, k$ et l ont même parité (tous pairs ou tous impairs) et n, n' et n'' premiers entre eux
R	$-h+k+l = 3n$ et h, k, l et n premiers entre eux

• remarque pratique :

En pratique courante de la radiocristallographie ces règles sont rarement prises en compte au niveau strict des indices de Miller :

- Ainsi nous verrons plus loin que, **dans le cas d'un réseau P**, au lieu de parler de l' "ordre de diffraction" avec des indices de Miller premiers entre eux, on utilise des indices de Miller multipliés par cet "ordre". Par exemple **on parlera de la "réflexion (4 2 0)" au lieu de parler de "l'harmonique d'ordre 2 pour la famille de plans réticulaires (2 1 0)".**
- La remarque précédente pour l' "ordre de diffraction" s'applique aussi **dans le cas du réseau d'une maille multiple (A, B, C, I, F ou R) mais en plus, les règles précédentes de définitions des indices de Miller sont remplacées par des règles dites "règles d'existence des réflexions liées aux modes de réseau", qui sont les mêmes.** En effet nous verrons que **les translations induites par les noeuds supplémentaires du réseau de mailles multiples annulent les intensités diffractées pour les "pseudo familles" de plans réticulaires qui ne vérifient pas ces règles.**

I-3) Symétrie de positions - les 230 groupes d'espace

Les 32 classes de symétrie ont été construites à partir d'opérations de symétrie d'orientation (dites aussi opérations ponctuelles car leurs combinaisons laissent un point invariant). Si on combine les translations du réseau avec les éléments de symétrie précédents on obtient de nouveaux éléments de **symétrie de positions**, non ponctuels (il n'y a plus de point invariant).

I-3-1) Symétrie translatrice *propre* : axes hélicoïdaux

Un axe hélicoïdal n_m ($m < n$) associe une rotation de $\frac{2\pi}{n}$ (sens trigonométrique >0 relatif à l'axe orienté), suivie d'une translation parallèle à l'axe de rotation - de module $\frac{m}{n} \times \text{distance nodale}$ de la rangée parallèle à l'axe de rotation - dans le sens de l'axe orienté. Les axes hélicoïdaux possibles sont :

$$2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5 \quad (\text{Fig. I-10}).$$

I-3-2) Symétrie translatrice *impropre* : plans de glissements

Un plan de glissement associe une **réflexion par rapport au plan suivie d'une translation parallèle à ce plan** (Fig. I-11). Les plans de glissement possibles sont :

a : le plan est parallèle à une face qui contient le vecteur $\vec{t} = \vec{a}$. La translation est $\vec{a}/2$.

b : le plan est parallèle à une face qui contient le vecteur $\vec{t} = \vec{b}$. La translation est $\vec{b}/2$.

c : le plan est parallèle à une face qui contient le vecteur $\vec{t} = \vec{c}$. La translation est $\vec{c}/2$.

e : plans de glissements **doubles** . Ils n'apparaissent que dans 17 groupes spatiaux qui ont un mode de réseau de Bravais centré (7 groupes orthorhombiques A, C et F – 5 groupes quadratique I – 5 groupes cubiques F et I). Par exemple la présence du vecteur translation $\frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b})$ peut provoquer la coexistence des plans de glissements **a** et **b** (Fig. I-11).

n : le plan est parallèle à une diagonale \vec{d} d'une face ou de la maille. La translation est $\vec{d}/2$.

d : le plan est parallèle à une diagonale \vec{d} d'une face ou de la maille. La translation est $\vec{d}/4$.

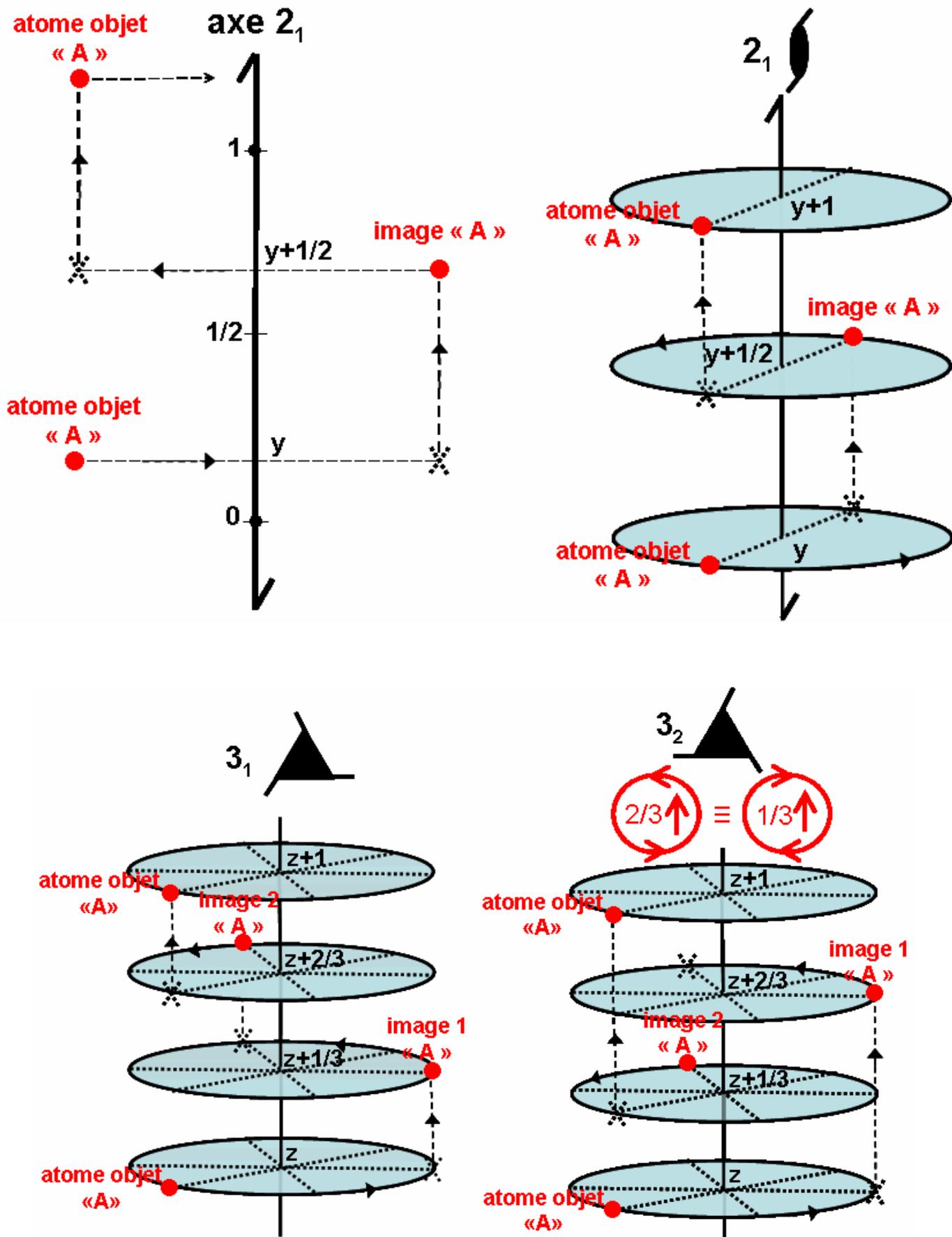


Fig. I-10a

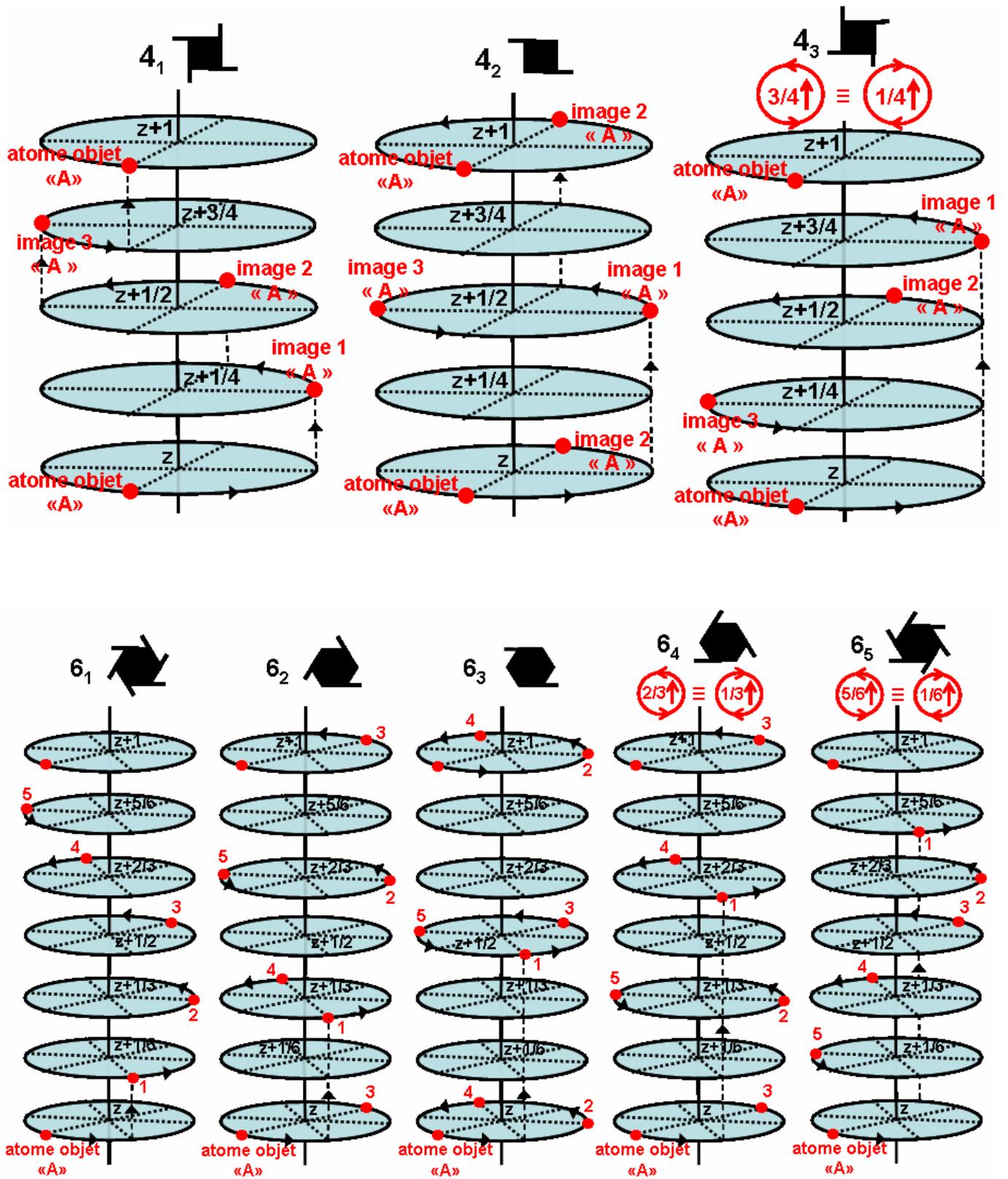
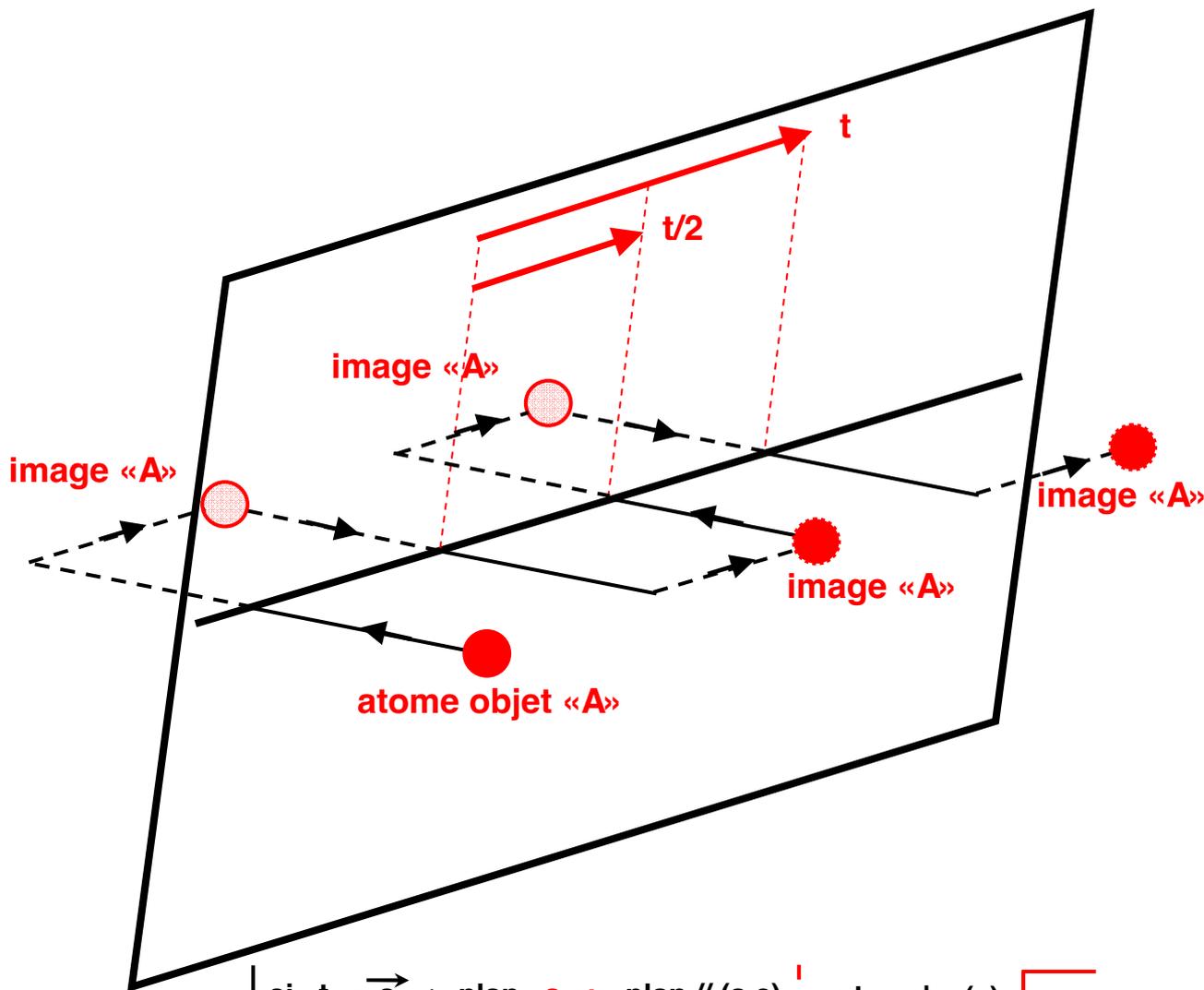


Fig. I-10b

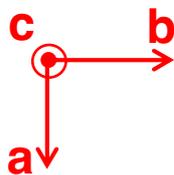


si $\langle t \rangle = \vec{a} \Rightarrow$ plan «a» : plan // (a,c) \vdash ; plan \perp (c) \downarrow

si $\langle t \rangle = \vec{b} \Rightarrow$ plan «b» : plan // (b,c) $---$; plan \perp (c) \rightarrow

si $\langle t \rangle = \vec{c} \Rightarrow$ plan «c» : plan // (b,c) \cdots ; plan // (a,c) \vdots

symboles
utilisés à partir
du repère :



plans doubles «e» :

si $\langle t \rangle = \vec{a}$ et $\vec{b} \Rightarrow$ \downarrow \rightarrow

si $\langle t \rangle = \vec{b}$ et $\vec{c} \Rightarrow$ $---$

si $\langle t \rangle =$ diagonale d'une face ou de la maille \Rightarrow plan «n» :

$\langle t \rangle = (\vec{b} + \vec{c})$ $---$; $\langle t \rangle = (\vec{a} + \vec{b})$ \downarrow \rightarrow

avec $\langle t \rangle =$ diagonale de face pour certains modes «F», ou diagonale de maille pour certains modes «l», la translation peut être $t/4$ (au lieu de $t/2$) \Rightarrow plan «d» .

exemple : $\langle t \rangle = (\vec{b} + \vec{c})$ $-\cdot-\cdot-\cdot-\cdot-$

Fig. I-11

I-3-3) Les 230 groupes d'espace

Par combinaisons de toutes ces opérations de symétrie cristallographiques, d'orientation et de positions, il est possible de construire **230 groupes appelés groupes d'espace ou groupes spatiaux**. Toute structure cristalline possède une symétrie appartenant forcément à un de ces 230 groupes.

Le symbole de groupe d'espace le plus utilisé en cristallographie est celui d'Hermann-Mauguin. Il est constitué par : l'indication du **mode de réseau de Bravais (P, A, B, C, I, F ou R)** - suivi du symbole du groupe générateur. Ce dernier est le symbole du groupe ponctuel dans lequel la lettre indiquant la présence d'un miroir est *m* s'il est simple ou *a, b, c, e, n* ou *d* s'il est translatoire, et les chiffres indiquant les axes portent un **indice inférieur s'ils sont hélicoïdaux**.

La description de la nature et de la position des éléments de symétrie des 230 groupes spatiaux est donnée dans les **Tables Internationales** éditées par l'Union Internationale de Cristallographie [1]. La liste des groupes d'espace du Tableau I-2 fait référence à la numérotation des Tables Internationales.

exercice I-7 : groupe Pnma du système orthorhombique

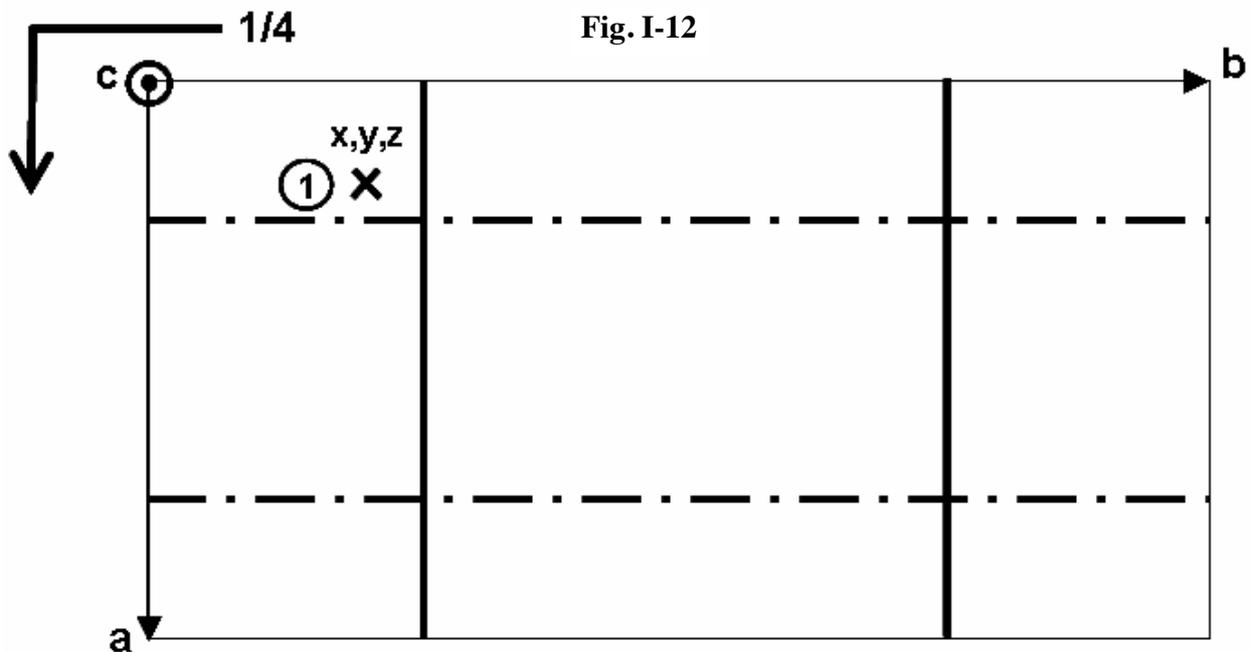


Fig. I-12

- à partir de l'élément **①** x, y, z retrouver les autres positions équivalentes avec les seuls éléments de symétrie générateurs : n, m et a .
- vérifier que les positions équivalentes trouvées indiquent la présence d'autres éléments de symétrie (2_1 et $\bar{1}$).

A partir du symbole d'Hermann-Mauguin d'un groupe d'espace on peut inversement **obtenir la classe cristalline** correspondante :

- en enlevant la lettre du mode de réseau
- et, si nécessaire, en supprimant les indices pour les axes hélicoïdaux et en remplaçant les lettres a, b, c, e, n ou d des plans de glissement par m .

Exemple : La classe cristalline à laquelle appartient le groupe d'espace **Pnma** est **mmm**.

I-3-4) Les 7 systèmes cristallins

La correspondance précédente des 230 groupes d'espace avec les classes cristallines conduit à une répartition des 32 classes en 7 *systèmes cristallins* basée sur la présence d'un axe de symétrie caractéristique de la structure cristalline : pas d'axe, 1 seul axe 2 (ou $\bar{2}=m$), 3 axes 2 perpendiculaires, 1 seul axe 3 (ou $\bar{3}$),

symétrie caractéristique	les 7 systèmes cristallins	métriques des mailles primitives (P)
1 ou $\bar{1}$	triclinique	$a,b,c ; \alpha,\beta,\gamma$
1 seul axe 2 (ou $\bar{2}=m$)	monoclinique	$a,b,c ; \alpha=\gamma=90^\circ, \beta$
3 axes 2 \perp	orthorhombique	$a,b,c ; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
1 seul axe 3 (ou $\bar{3}$)	trigonal	$a=b,c ; \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
1 seul axe 4 (ou $\bar{4}$)	quadratique	$a=b,c ; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
1 seul axe 6 (ou $\bar{6}$)	hexagonal	$a=b,c ; \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
4 axes 3 (ou $\bar{3}$) (diag. du cube)	cubique	$a=b=c ; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

I-3-5) Réseaux hexagonal, trigonal et rhomboédrique

Les systèmes de Bravais (basés sur la symétrie des réseaux de noeuds) faisaient apparaître le système rhomboédrique. Dans les systèmes cristallins ce système disparaît alors qu'apparaît le système trigonal qui existe avec deux modes de réseaux : le réseau P et le réseau R.

Avec les "systèmes cristallins" il n'y a toujours que 14 modes de réseaux de Bravais puisque les réseaux primitifs hexagonal et trigonal sont les mêmes. La différence essentielle réside dans le fait que le système de Bravais rhomboédrique devient ici un mode de réseau (R) du système trigonal (Tableau récapitulatif du paragraphe I-4).

La Fig. I-13 suivante illustre le passage de la maille multiple trigonale (\equiv hexagonale) à la maille primitive rhomboédrique.

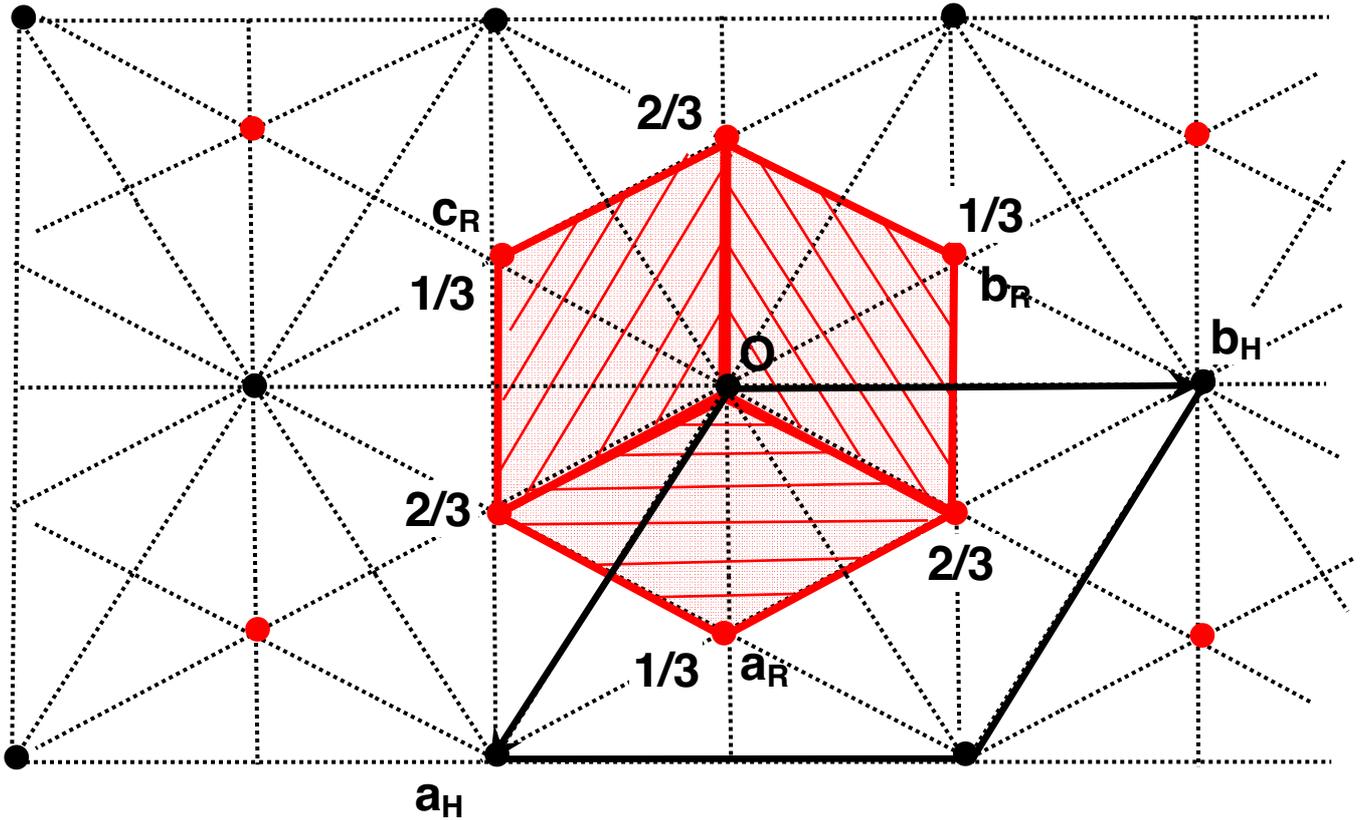
remarque : pour la maille rhomboédrique nous avons choisie la base dite "obverse" qui correspond à une permutation circulaire des axes a_R , b_R et c_R dans le sens trigonométrique positif (orienté par c_H).

On vérifiera que, avec les notations utilisées en I-1-3, les matrices de passage sont :

$$\mathbf{P}_{H \rightarrow R} = \begin{vmatrix} 2/3 & -1/3 & -1/3 \\ 1/3 & 1/3 & -2/3 \\ 1/3 & 1/3 & 1/3 \end{vmatrix} ; \quad \mathbf{P}_{R \rightarrow H} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 \end{vmatrix}$$

$$\text{avec } \mathbf{P}_{R \rightarrow H} = (\mathbf{P}_{H \rightarrow R})^{-1}$$

Fig. I-13



Avec ces matrices et les relations de passage indiquées en I-1-3 on obtient :

$$(a_R, b_R, c_R) = (a_H, b_H, c_H) \cdot (P_{H \rightarrow R}) \Rightarrow a_R^2 = \frac{1}{3} a_H^2 + \frac{1}{9} c_H^2 ; \quad \cos(\alpha) = \frac{\frac{1}{9} c_H^2 - \frac{1}{6} a_H^2}{a_R^2}$$

$$(a_H, b_H, c_H) = (a_R, b_R, c_R) \cdot (P_{R \rightarrow H}) \Rightarrow a_H = a_R \sqrt{2(1 - \cos(\alpha))} ; \quad c_H = a_R \sqrt{3(1 + 2\cos(\alpha))}$$

$$(h_R, k_R, l_R) = (h_H, k_H, l_H) \cdot (P_{H \rightarrow R})$$

$$\Rightarrow h_R = \frac{2h_H + k_H + l_H}{3} ; \quad k_R = \frac{-h_H + k_H + l_H}{3} ; \quad l_R = \frac{-h_H - 2k_H + l_H}{3}$$

$$(h_H, k_H, l_H) = (h_R, k_R, l_R) \cdot (P_{R \rightarrow H})$$

$$\Rightarrow h_H = h_R - k_R ; \quad k_H = k_R - l_R ; \quad l_H = h_R + k_R + l_R$$

$$(x_R, y_R, z_R) = (x_H, y_H, z_H) \cdot {}^t(P_{R \rightarrow H})$$

$$\Rightarrow x_R = x_H + z_H ; \quad y_R = -x_H + y_H + z_H ; \quad z_R = -y_H + z_H$$

$$(x_H, y_H, z_H) = (x_R, y_R, z_R) \cdot {}^t(P_{H \rightarrow R})$$

$$\Rightarrow x_H = \frac{2x_R - y_R - z_R}{3} ; \quad y_H = \frac{x_R + y_R - 2z_R}{3} ; \quad z_H = \frac{x_R + y_R + z_R}{3}$$

I-4) Tableau récapitulatif final

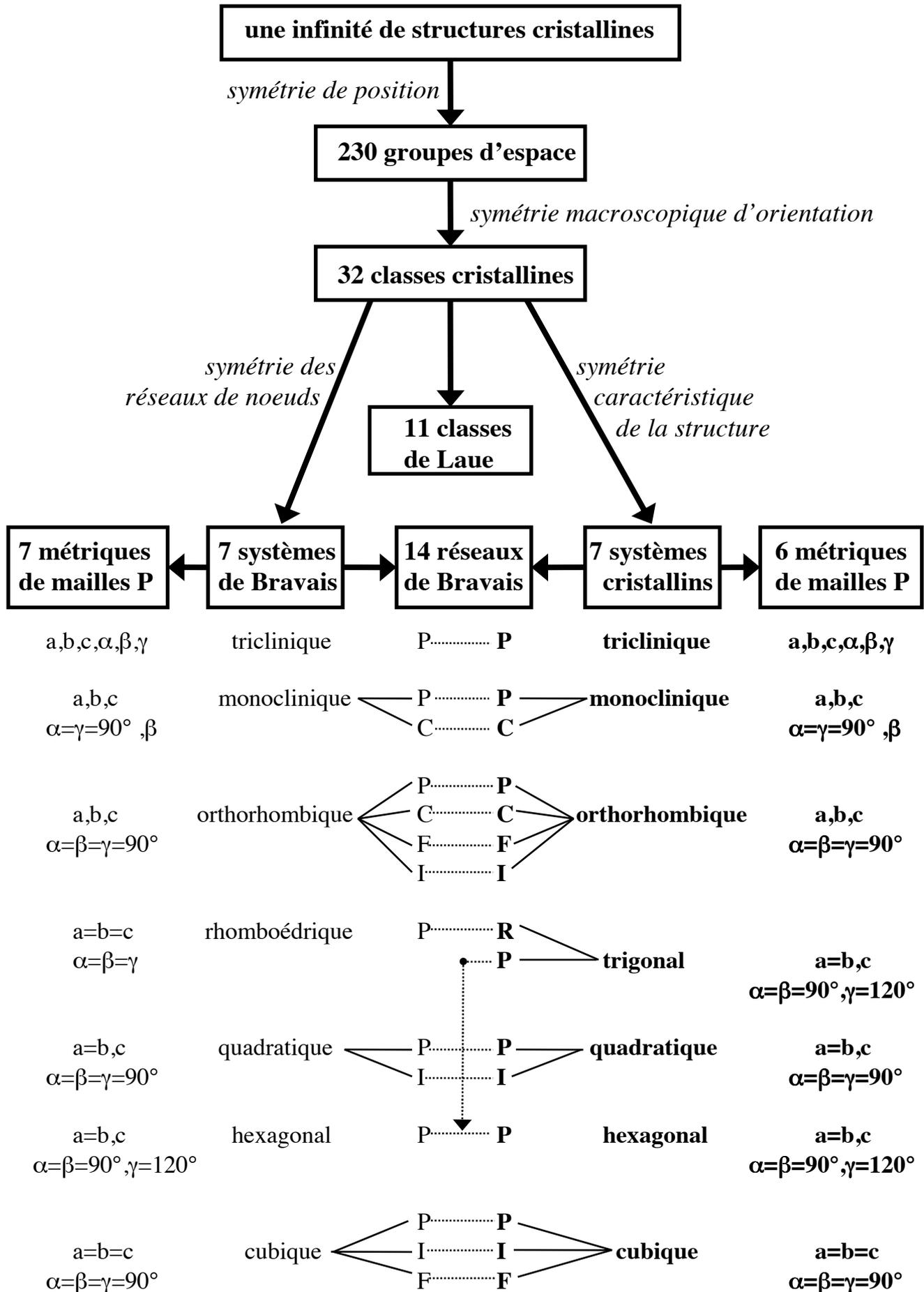


Tableau I-1

distances réticulaires pour les différents systèmes cristallographiques

Cubique : $a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Quadratique : $a=b \neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \frac{a^2}{c^2}}}$$

Orthorhombique : $a \neq b \neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

Hexagonal, Trigonal : $a=b \neq c$; $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}}}$$

Réseau rhomboédrique : $a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma$

$$d_{hkl} = \frac{\frac{a \sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha}}{\sin \alpha}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 + 2(kl + lh + hk) \frac{\cos \alpha \cdot (\cos \alpha - 1)}{\sin^2 \alpha}}}$$

Monoclinique : $a \neq b \neq c$; $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2 \cdot \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \cdot \sin^2 \beta} - 2 \frac{hl \cdot \cos \beta}{ac \cdot \sin^2 \beta}}}$$

Triclinique : $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma$

$$d_{hkl} = \left[\begin{array}{c} \left| \begin{array}{ccc} 1 & \cos \gamma & \cos \beta \\ \cos \gamma & 1 & \cos \alpha \\ \cos \beta & \cos \alpha & 1 \end{array} \right| \\ \frac{h}{a} \left| \begin{array}{ccc} \frac{h}{a} & \cos \gamma & \cos \beta \\ \frac{k}{b} & 1 & \cos \alpha \\ \frac{l}{c} & \cos \alpha & 1 \end{array} \right| + \frac{k}{b} \left| \begin{array}{ccc} 1 & \frac{h}{a} & \cos \beta \\ \cos \gamma & \frac{k}{b} & \cos \alpha \\ \cos \beta & \frac{l}{c} & 1 \end{array} \right| + \frac{l}{c} \left| \begin{array}{ccc} 1 & \cos \gamma & \frac{h}{a} \\ \cos \gamma & 1 & \frac{k}{b} \\ \cos \beta & \cos \alpha & \frac{l}{c} \end{array} \right| \end{array} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Tableau I-2

Les 230 groupes d'espace classés suivant les numéros des Tables Internationales (1–230) systèmes cristallins – classes (multiplicité des positions générales en italiques et classes holoédres en gras)								
Triclinique <i>1</i> (1) 1 (2)	<i>2 groupes (1 à 2)</i> P $\bar{1}$ P $\bar{1}$							
Monoclinique 2 (2) m (2) 2/m (4)	<i>13 groupes (3 à 15)</i> P2 P2 ₁ C2 Pm Pc Cm Cc P2/m P2 ₁ /m C2/m P2/c P2 ₁ /c C2/c							
Orthorhombique 222 (4) mm2 (4) mmm (8)	<i>59 groupes (16 à 74)</i> P222 P222 ₁ P2 ₁ 2 ₁ 2 P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ C222 ₁ C222 F222 I222 I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ Pmm2 Pmc2 ₁ Pcc2 Pma2 Pca2 ₁ Pnc2 Pmn2 ₁ Pba2 Pmmm Pnnn Pccm Pban Pmma Pnna Pmna Pcca Cmcm Cmca Cmmm Cccm Cmma Ccca Fmmm Fddd Immm Ibam Ibca Imma							
Quadratique <i>4</i> (4) <i>4</i> (4) 4/m (8) 422 (8) 4mm (8) <i>4</i> 2m (8) 4/mmm (16)	<i>68 groupes (75 à 142)</i> P $\bar{4}$ P $\bar{4}$ ₁ P4 ₂ P4 ₃ I4 I4 ₁ P4 I4 P4/m P4 ₂ /m P4/n P4 ₂ /n I4/m I4 ₁ /a P422 P4 ₂ 2 ₁ 2 P4 ₁ 22 P41212 P4 ₂ 22 P4 ₂ 2 ₁ 2 P4 ₃ 22 P4 ₃ 2 ₁ 2 I422 I4 ₁ 22 P4mm P4bm P4 ₂ cm P4 ₂ nm P4cc P4nc P4 ₂ mc P4 ₂ bc I4mm I4cm I4 ₁ md I4 ₁ cd P $\bar{4}$ 2m P $\bar{4}$ 2c P $\bar{4}$ 2 ₁ m P $\bar{4}$ 2 ₁ c P $\bar{4}$ m2 P $\bar{4}$ c2 P $\bar{4}$ b2 P $\bar{4}$ n2 I4m2 I42c I42m I42d P4/mmm P4/mcc P4/nbm P4/nnc P4/mbm P4/mnc P4/nmm P4/ncc P4 ₂ /mmc P4 ₂ /mcm P4 ₂ /nbc P4 ₂ /nnm P4 ₂ /mbc P4 ₂ /mmm P4 ₂ /nmc P4 ₂ /ncm I4/mmm I4/mcm I4 ₁ /amd I4 ₁ /acd							
Trigonal <i>3</i> (3) <i>3</i> (6) 32 (6) 3m (6) 3m (12)	<i>25 groupes (143 à 167)</i> P $\bar{3}$ P $\bar{3}$ ₁ P3 ₂ R3 P3 R3 P312 P321 P3 ₁ 12 P3 ₁ 21 P3 ₂ 12 P3 ₂ 21 R32 P $\bar{3}$ m1 P $\bar{3}$ 1m P $\bar{3}$ c1 P31c R3m R3c P31m P $\bar{3}$ 1c P $\bar{3}$ m1 P $\bar{3}$ c1 R $\bar{3}$ m R $\bar{3}$ c							
Hexagonal <i>6</i> (6) <i>6</i> (6) 6/m (12) 622 (12) 6mm (12) <i>6</i> 2m (12) 6/mmm (24)	<i>27 groupes (168 à 194)</i> P $\bar{6}$ P6 ₁ P6 ₅ P6 ₂ P6 ₄ P6 ₃ P $\bar{6}$ P6/m P6 ₃ /m P622 P6 ₁ 22 P6 ₅ 22 P6 ₂ 22 P6 ₄ 22 P6 ₃ 22 P6mm P6cc P6 ₃ cm P6 ₃ mc P $\bar{6}$ m2 P $\bar{6}$ c2 P $\bar{6}$ 2m P $\bar{6}$ 2c P6/mmm P6/mcc P6 ₃ /mcm P6 ₃ /mmc							
Cubique 23 (12) m $\bar{3}$ (24) 432 (24) <i>4</i> 3m (24) m$\bar{3}$m (48)	<i>36 groupes (195 à 230)</i> P $\bar{2}$ 3 F $\bar{2}$ 3 I $\bar{2}$ 3 P2 ₁ $\bar{3}$ I2 ₁ $\bar{3}$ Pm $\bar{3}$ Pn $\bar{3}$ Fm $\bar{3}$ Fd $\bar{3}$ Im $\bar{3}$ Pa $\bar{3}$ Ia $\bar{3}$ P4 $\bar{3}$ 2 P4 ₂ $\bar{3}$ 2 F4 $\bar{3}$ 2 F4 ₁ $\bar{3}$ 2 I4 $\bar{3}$ 2 P4 ₃ $\bar{3}$ 2 P4 ₁ $\bar{3}$ 2 I4 ₁ $\bar{3}$ 2 P4 $\bar{3}$ m F4 $\bar{3}$ m I4 $\bar{3}$ m P4 $\bar{3}$ n F4 $\bar{3}$ c I4 $\bar{3}$ d Pm $\bar{3}$ m Pn $\bar{3}$ n Pm $\bar{3}$ n Pn $\bar{3}$ m Fm $\bar{3}$ m Fm $\bar{3}$ c Fd $\bar{3}$ m Fd $\bar{3}$ c Im $\bar{3}$ m Ia $\bar{3}$ d							

Bibliographie du chapitre I

[1] The International Union of Crystallography, Vol. A, Springer (2005)

Réponses aux exercices du chapitre I

exercice I-1:

Pour une maille monoclinique : $V = a.b.c.\sin\beta$.

exercice I-2:

- indices de la famille de rangées parallèles à la droite support du vecteur "t" de la Fig. I-1 : [1 2 1]
- indices de Miller des familles de plans réticulaires en rouge : (1 -1 2)
- indices de Miller des familles de plans réticulaires en bleu : (1 0 0)

exercice I-3:

- réseau réciproque d'un réseau orthorhombique : $a^*=1/a$, $b^*=1/b$, $c^*=1/c$, $\alpha^*=\beta^*=\gamma^*=90^\circ$
- réseau réciproque d'un réseau monoclinique :
 $a^*=1/(a.\sin\beta)$, $b^*=1/b$, $c^*=1/(c.\sin\beta)$, $\alpha^*=\gamma^*=90^\circ$, $\beta^*=180^\circ-\beta$

exercice I-4 : $d_{(hkl)}^2 = 1/(n_{[hkl]}^*)^2$

- pour le système orthorhombique :

$$n_{[hkl]}^{*2} = h^2.a^{*2} + k^2.b^{*2} + l^2.c^{*2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

- pour le système hexagonal : $a^*=b^*=2/(a.\sqrt{3})$, $c^*=1/c$, $\alpha^*=\beta^*=90^\circ$, $\gamma^*=60^\circ$

$$n_{[hkl]}^{*2} = h^2.a^{*2} + k^2.b^{*2} + 2.hk(a^*b^*/2) + l^2.c^{*2} = a^{*2}(h^2 + hk + k^2) + l^2.c^{*2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$$

exercice I-5:

$$P = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{vmatrix} = H ; P^{-1} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} ; {}^t(P^{-1}) = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{vmatrix} = U$$

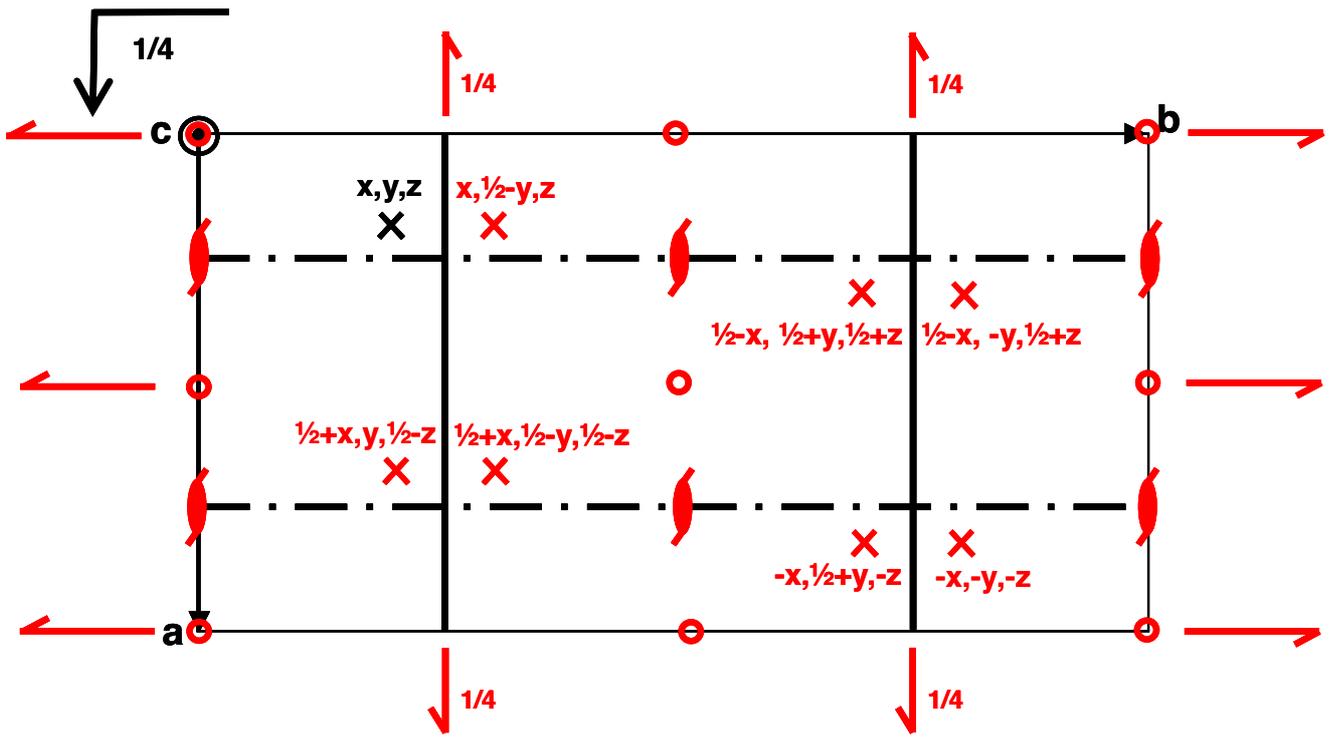
- nouveaux indices de Miller (h' k' l') du plan (1 0 1) : (h' k' l') = (1 0 1).(H) = (-1 0 2)
- nouveaux indices [u' v' w'] de la rangée [1 1 1] : [u' v' w'] = [1 1 1).(U) = [0 1 1]

exercice I-6 :

Dessins des 7 parallélépipèdes P de métriques définies p.I-13.

exercice I-7 :

- la position générale du groupe Pnma comporte 8 positions équivalentes trouvées avec les seuls éléments générateurs n, m et a
- les positions équivalentes indiquent la présence d'autres éléments de symétrie : axes hélicoïdaux 2_1 et centres de symétrie -1 (en rouge sur le schéma ci-dessous).



II) LES RAYONS X

II-1) Les rayonnements diffractables par la matière cristallisée

Pour la diffusion des rayonnements par la matière, c'est la longueur d'onde qui est le critère d'utilisation: elle doit être de l'ordre de grandeur des distances réticulaires des mailles cristallines (de quelques dixièmes à quelques Å).

II-1-1) Nature des rayonnements - dualité onde-corpuscule

On distingue deux types de rayonnements, suivant leur nature : *les rayonnements électromagnétiques* et *les rayonnements corpusculaires*.

rayonnements électromagnétiques:

Ce sont des champs électromagnétiques sinusoïdaux de fréquence ν , qui se propagent dans le vide à la vitesse de la lumière c (longueur d'onde $\lambda=c/\nu$). L'énergie est quantifiée sous forme de **photons**. Chaque photon transporte une énergie $E = h\nu$ où h est la constante de Planck.

Exemples de rayonnements électromagnétiques : I.R., lumière visible, U.V., rayons X, γ .

rayonnements corpusculaires

Ils sont constitués par des corpuscules de masse m animés d'une vitesse v , d'énergie cinétique $E=1/2 mv^2$. Louis de Broglie a montré, en 1924, qu'à tout corpuscule en mouvement on peut associer une onde, de longueur d'onde $\lambda = h/p = h/mv$.

Exemples de rayonnements corpusculaires : électrons, neutrons.

Pour les deux types de rayonnements, il apparaît donc une **dualité onde-corpuscule** qui explique les similitudes observées dans l'interaction de ces rayonnements avec la matière. Certaines interactions s'interprètent à partir de l'aspect corpusculaire (exemple: ionisation), d'autres s'expliquent en tenant compte de l'aspect ondulatoire (exemple : diffusion).

énergie des rayonnements

Dans le S.I. , l'unité d'énergie est le *joule (J)*. En physique des rayonnements, on utilise souvent une autre unité très commode par sa signification physique, l'*électron-volt (eV)* :

$$W = q.V \Rightarrow 1 \text{ eV} = 1,602.10^{-19} \text{ J.}$$

Multiples de l'électron-volt : 1 keV = 10^3 eV; 1 MeV = 10^6 eV; 1 GeV = 10^9 eV.

intensité des rayonnements

L'intensité d'un rayonnement émis d'une source ponctuelle est l'énergie traversant l'unité d'angle solide par unité de temps. L'unité S.I. est le *watt par stéradian*. Dans certains cas (exemple: onde plane), on utilise la *densité de flux*, exprimée en $W.m^{-2}$. **En pratique l'intensité est mesurée par le taux de comptage du détecteur de rayonnement.**

II-1-2) Relations entre énergie et longueur d'onde

- cas des rayonnements électromagnétiques : $E = h\nu = hc/\lambda \Rightarrow \lambda = hc/E$
avec : $c=299792458 \text{ m.s}^{-1}$ ($\approx 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$) et $h=6,6260755(40).10^{-34} \text{ J.s} = 4,1356692(12).10^{-15} \text{ eV.s}$
 $\lambda (\text{Å}) \approx 12400/E (\text{eV})$

Exemple:

les rayons X de 0,2 à 2Å correspondent à des énergies comprises entre $\approx 60 \text{ keV}$ et $\approx 6 \text{ keV}$.

- cas du rayonnement électronique :

$$\lambda (\text{\AA}) = h/p = h/m_0 v = h/\sqrt{2m_0 E_c} \approx 12,264/\sqrt{E_c (\text{eV})}$$

" m_0 " est la masse de l'électron (au repos) $\approx 9,1093897(54) \cdot 10^{-31} \text{kg}$

Exemple:

Une énergie de 100 eV correspond une longueur d'onde de 1,23 Å.

remarque:

Pour des vitesses grandes, il faudrait prendre en compte les résultats de la mécanique relativiste. En pratique, pour des énergies inférieures à 100 keV (cas des électrons lents utilisés pour la diffraction) on peut négliger cette correction.

- cas du rayonnement neutronique :

Les neutrons utilisés pour la diffraction sont des neutrons lents ou *neutrons thermiques* (neutrons rapides ralentis par le *modérateur* d'une pile atomique). A la suite d'un grand nombre de collisions ces neutrons thermiques sont en équilibre thermique avec les atomes du modérateur et ont une *énergie cinétique* moyenne :

$$E_c = (1/2) M_n v^2 = 3/2 k.T$$

où M_n est la masse du neutron, k la constante de Boltzmann, T la température absolue. Leur longueur d'onde moyenne sera donc :

$$\lambda = h/p = h/M_n v = h/\sqrt{2M_n E_c} = h/\sqrt{3M_n kT}$$

soit avec $k = 8,617385(73) \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ et $M_n = 1,6749286(10) \cdot 10^{-27} \text{ kg}$:

$$\lambda (\text{\AA}) = 0,286/\sqrt{E_c (\text{eV})} = 25,16/\sqrt{T(\text{K})}$$

Pour une température comprise entre 0 et 100 °C, la longueur d'onde varie entre 1,55 et 1,35 Å (l'énergie correspondante variant entre 35 et 48 meV).

On voit donc que les rayonnements diffractables par la matière, par exemple avec des longueurs d'onde de 4 à 0,4 Å, sont :

- les **rayons X** d'énergie moyenne (3 à 40 keV)
- les **électrons** de faibles énergie (électrons lents de 10 à 1000 eV)
- les **neutrons thermiques** de faibles énergie (5 à 500 meV).

Dans ce cours, nous nous limiterons à l'étude de la diffraction des rayons X.

II-2) Production des rayons X

Ils ont été découverts par Röntgen en 1895 et leur nature ondulatoire a été établie en 1913 avec la réalisation des premières expériences de Von Laüe. Le domaine de longueur d'onde des rayons X va de 0,1 Å (limite des rayons γ) à 100 Å (limite de l'U.V. lointain). En termes d'énergie ceci correspond à la gamme 0,1 - 100 keV, comme l'indique la relation vue en II-1-2 :

$$\lambda (\text{\AA}) = 12400/E (\text{eV})$$

En radiocristallographie on utilise des rayons X dont la longueur d'onde est comprise entre 0,5 et 2,5 Å. Des rayons X peuvent être obtenus à partir de :

- **transitions électroniques dans les couches internes atomiques**
- **dans le spectre du rayonnement électromagnétique émis par accélération ou décélération de particules chargées relativistes.**

II-2-1) Le rayonnement synchrotron

Toute particule chargée soumise à une accélération (ou une décélération) émet un rayonnement électromagnétique. Lorsque l'accélération est faible le rayonnement quasi monochromatique est émis dans tout l'espace de façon isotrope (ex : antenne radio). Si au contraire **l'accélération est forte** il faut utiliser la mécanique relativiste et le **rayonnement est émis exclusivement de façon tangentielle à la trajectoire** des particules mais avec un **spectre large en énergie** (donc en longueur d'onde).

Le rayonnement synchrotron est émis par des particules chargées, telles que des électrons ou des positrons, accélérées à une vitesse proche de celle de la lumière. C'est le cas dans les accélérateurs et les anneaux de stockage dans lesquels les vitesses des particules proches de celle de la lumière sont obtenues grâce à des accélérations centripètes très élevées produites par des champs magnétiques intenses qui incurvent leur trajectoire. Le spectre d'émission $I(\lambda)$ a une forme comparable au fond continu d'un tube (II-2-3-4). La longueur d'onde critique (au maximum d'intensité) est donnée par :

$$\lambda_c = 5,6R/E^3 = 18,6/(BE^2)$$

λ_c (Å); R (rayon de courbure ; m); B (champ magnétique ; teslas); E (énergie des particules ; GeV)

- **Exemple de l'ESRF** (*European Synchrotron Radiation Facility*) à Grenoble, l'un des plus puissants synchrotrons actuels : **$R=22,36\text{m}$; $E = 6\text{GeV} \Rightarrow \lambda_c = 0,58\text{Å}$ (21,4KeV)**

Le rayonnement obtenu est utilisable en diffraction mais aussi pour la diffusion nucléaire de la spectrométrie Mössbauer.

- **Principales propriétés du rayonnement synchrotron :**

- **continuité spectrale exceptionnelle**, de l'infrarouge lointain jusqu'aux rayons X.
- **faible divergence d'émission dans le plan vertical** ce qui conduit à une brillance bien supérieure à celle des tubes de rayons X et permet une excellente focalisation des faisceaux.
- **intensité** du rayonnement de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des générateurs de rayons X des laboratoires.
- **forte polarisation linéaire** dans le plan de l'orbite des particules.
- **intensité moyenne décroissante au cours du temps**, ce qui oblige à réinjecter des particules dans les machines de une fois par semaine jusqu'à plusieurs fois par jour.

- **Evolution des machines**

Jusqu'au **début des années 1970**, le rayonnement synchrotron était considéré comme un **phénomène parasite** gênant pour la réalisation des **expériences de physique des particules**, avant qu'on s'aperçoive de l'avantage qu'on pourrait tirer de telles sources de lumière. Vers la **fin des années 1980** sont apparus les **premiers anneaux construits spécifiquement pour délivrer du rayonnement synchrotron**. En 1994, le **premier synchrotron dit de la 3ème génération pour les rayons X durs a été mis en service à Grenoble (ESRF)**. Par rapport aux précédents, il délivre des faisceaux dont le flux et la brillance dépassent, dans la gamme des rayons X durs, de plusieurs ordres de grandeur ceux des synchrotrons précédents (celui du **Lure-Orsay** par exemple). Deux autres synchrotrons du même type, l'un aux États-Unis et l'autre au Japon, ont été construits.

II-2-2) Excitation et désexcitation des couches internes des atomes

II-2-2-1) Rappels de la théorie atomique de la matière

Un *atome* de numéro atomique Z est constitué par :

- un **noyau** de charge positive $+Ze$ (Z protons de charge $+e$ et un certain nombre de neutrons)
- un **nuage électronique** formé par Z électrons de charge $-e$ répartis dans des *orbitales*.

Une *orbitale* est caractérisée par trois nombres entiers, les **nombre quantiques** n, l et m :

$n =$ **nombre quantique principal** qui définit la couche électronique. Les couches successives en partant du noyau sont notées **K, L, M, N, ..** pour les valeurs respectives de $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

$l =$ **nombre quantique azimutal** lié aux valeurs possibles du moment angulaire L de l'électron.

l définit la sous-couche notée s, p, d, f, \dots , pour des valeurs respectives $l = 0, 1, 2, 3, \dots$, avec $l \leq n-1$ (l détermine la forme de l'orbitale).

$m =$ **nombre quantique magnétique** lié aux valeurs possibles du moment magnétique M de l'électron dans un champ magnétique : $-l \leq m \leq l$.

De plus chaque électron dans une orbitale est caractérisé par son **nombre quantique de spin** s correspondant au moment angulaire propre (spin) de l'électron : $s = \pm 1/2$.

Les quatre nombres quantiques n, l, m et s caractérisent l'*état* d'un électron.

Principe d'exclusion de Pauli :

une combinaison donnée des quatre nombres quantiques n, l, m et s , ne peut correspondre qu'à un seul électron \Rightarrow il peut y avoir au maximum deux électrons par orbitale. Trois cas sont possibles pour une orbitale donnée :

- les deux états sont vacants: notation []

- un seul état est occupé (électron célibataire): [\uparrow]

- les deux états sont occupés par deux électrons de spins opposés (électrons *appariés*): [$\uparrow\downarrow$]

Energie d'un état correspondant aux termes spectroscopiques X

L'énergie d'un état est caractérisée par les trois nombres quantiques n, l et s .

Il est pratique d'introduire un nouveau nombre quantique j correspondant au moment angulaire total $J=L+S$. j ne peut prendre que les valeurs $j = l \pm 1/2$ (sauf la valeur $j = -1/2$).

L'énergie $E(nlj)$ d'un état est alors caractérisée par les trois nombres quantiques n, l et j .

Pour une *sous-couche* donnée (définie par n et l), le nombre de niveaux d'énergie est déterminé par les valeurs possibles de j : une seule valeur $j = 1/2$ pour les sous-couches s ($l=0$), donc un seul niveau d'énergie; deux valeurs qui diffèrent de $\Delta j = 1$ pour les autres sous-couches, ce qui conduit à un *dédoublage énergétique des sous-couches autres que s*.

Tableau II-1 : niveaux d'énergie possibles des premières couches atomiques.

<i>couche</i>	n	<i>sous-couche</i>	l	j	<i>nombre d'états</i> $2j+1$	<i>niveaux d'énergie</i> (<i>énergie</i>)
K (2e⁻)	1	s	0	1/2	2	K (W_K)
L (8e⁻)	2	s	0	1/2	2	L1 (W_{L1})
		p	1	1/2	2	L2 (W_{L2})
				3/2	4	L3 (W_{L3})
M (18e⁻)	3	s	0	1/2	2	M1 (W_{M1})
		p	1	1/2	2	M2 (W_{M2})
				3/2	4	M3 (W_{M3})
				5/2	6	M5 (W_{M5})
		d	2	3/2	4	M4 (W_{M4})
N (32e⁻)	4	s	0	1/2	2	N1
		p	1	1/2, 3/2	2, 4	N2, N3
				3/2, 5/2	4, 6	N4, N5
		f	3	5/2, 7/2	6, 8	N6, N7
.....						

Chaque niveau d'énergie contient $2j+1$ états, pouvant chacun recevoir un électron. Le Tableau ci-dessus résume cela pour les premières couches K, L, M ...et donne, en dernière colonne, les notations habituelles des niveaux d'énergie. On constate que la couche K comporte un seul niveau

d'énergie, la couche L comporte trois niveaux notés L1, L2, L3, la couche M comporte cinq niveaux notés M1, M2, M3, M4, M5 etc.... Les énergies correspondantes sont notées WK, WL1, WL2, etc...

II-2-2-2) Excitation des couches internes des atomes

Les rayons X et les électrons sont des rayonnements d'énergie moyenne susceptibles d'agir sur les couches électroniques profondes. Une partie de leur énergie incidente peut servir à augmenter l'énergie potentielle d'atomes de la matière en les faisant passer de l'**état fondamental** à un **état excité** par **éjection d'un électron**. Pour éjecter un électron du niveau X d'un atome vers l'extérieur, c'est-à-dire pour *ioniser* l'atome au niveau X (avec X = K, L1, L2, ...), il est nécessaire de fournir une *énergie* W_X caractéristique de ce niveau dans l'atome en question. Cette énergie est d'autant plus grande que l'atome est plus lourd et que l'électron se trouve plus près du noyau. La seule condition est que l'énergie incidente E_0 soit supérieure à W_X . Pour chaque atome ionisé, **un électron orbital correspondant est éjecté avec une énergie cinétique E_c** , différence entre l'énergie perdue par le rayonnement incident et l'énergie potentielle W_X .

- **Si le rayonnement incident est électromagnétique (rayons X)**, l'électron éjecté est appelé **photoélectron**. La **section probabilité d'ionisation est maximale** lorsque la fréquence incidente ν_0 est juste supérieure à la *fréquence d'ionisation* $\nu_x = W_X/h$ (ou λ_0 juste inférieure à la *longueur d'onde d'ionisation* $\lambda_x = hc/W_X$).
- **Si le rayonnement incident est électronique** l'électron éjecté est appelé **électron secondaire**.

II-2-2-3) Désexcitation

L'état excité est instable. Sa durée de vie est très faible (de l'ordre de 10^{-16} s). L'atome tend à revenir à l'état fondamental par des *transitions électroniques* de type $Y \rightarrow X$, un électron "sautant" d'un niveau Y, plus externe, sur le niveau X. L'énergie $\Delta W = W_X - W_Y$ est ainsi libérée, en particulier **sous forme de rayonnement X caractéristique** :

- Ce rayonnement est appelé **rayonnement X primaire** si le rayonnement incident est **corporel**. C'est le cas des électrons dans les tubes utilisés comme sources de RX en "diffraction" dans les laboratoires ("DRX" en français - "XRD" en anglais).
- On parle de **rayonnement X secondaire** ou de **fluorescence** si le rayonnement incident est lui-même un rayonnement électromagnétique. Ainsi, pour la "fluorescence X" de laboratoire (en anglais "XRF") ce sont des rayons X secondaires qui sont analysés. Ils ont été émis par le matériau étudié soumis à un rayonnement X primaire plus énergétique.

Transitions permises

Toutes les combinaisons deux à deux des niveaux d'énergie ne correspondent pas nécessairement à des raies d'émission X. **Certaines transitions seulement sont permises**. La mécanique quantique permet d'interpréter ces faits et d'énoncer les **règles de sélection**. Les seules *transitions permises (probabilité non nulle)* sont celles faisant varier les nombres quantiques n , l et j de l'électron de la façon suivante : $\Delta n \geq 1$; $\Delta l = \pm 1$; $\Delta j = 0$ ou ± 1

remarque: la transition $\Delta n=0$, qui correspond à des raies intenses des spectres optiques, n'est pas observée dans le cas des RX alors que sa probabilité n'est pas complètement nulle.

exemple de transition permise : $L3 \rightarrow K$ ($\Delta n = 1$, $\Delta l = 1$, $\Delta j = 1$).
exemples de transitions interdites : $L1 \rightarrow K$ ($\Delta n = 1$, $\Delta l = 0$, $\Delta j = 0$) ;
 $M5 \rightarrow L2$ ($\Delta n = 1$, $\Delta l = 1$, $\Delta j = 2$).

On observe des *exceptions aux règles de sélection*. Ainsi, pour certains éléments on a une raie faible appelée $K\beta_5$ (Fig.II-1), correspondant à une transition $M4,5 \rightarrow K$, pour laquelle $\Delta l = 2$, donc théoriquement interdite.

Deux raies correspondant à des niveaux **qui ne diffèrent que par la valeur de j** (n et l étant invariants) **forment ce qu'on appelle un doublet de spin**. Exemples: $(K\alpha_1, K\alpha_2)$, $(K\beta_1, K\beta_3)$ dans la série K ; $(L\alpha_1, L\alpha_2)$, $(L\beta_1, L\beta_3)$ dans les séries L... La différence d'énergie correspondante est faible et approximativement indépendante du numéro atomique Z. Ainsi **pour les doublets $(K\alpha_1, K\alpha_2)$ la différence de longueur d'onde est d'environ $4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$** (tableau II-2 suivant). Elle est bien plus faible ($\approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$) pour le doublet $(K\beta_1, K\beta_3)$ pour lequel on parlera simplement de raie $K\beta$.

Tableau II-2 : Longueurs d'onde caractéristiques pour les principaux "matériaux sources" utilisés en radiocristallographie

Matériau Nature	Z	Longueurs d'onde (Å)		Energie W_K (eV)
		$K\alpha_2 - K\alpha_1$	$K\beta$	
Chrome	24	2,2935 - 2,2896	2,0848	5990
Fer	26	1,9399 - 1,9360	1,7565	7110
Cobalt	27	1,7928 - 1,7889	1,6208	7710
Nickel	28	1,6616 - 1,6578	1,5001	8330
Cuivre	29	1,5443 - 1,5406	1,3922	8980
Molybdène	42	0,7135 - 0,7093	0,6323	20000
Tungstène	74	0,2138 - 0,2090	0,1844	69530

Fréquence du rayonnement en fonction de Z - loi de Moseley :

L'excitation étant localisée au niveau des couches profondes, les raies d'émission X ne sont pas, en première approximation, affectées par les *liaisons chimiques*. **La fréquence ν d'une raie déterminée suit la loi empirique de Moseley : elle ne dépend que du numéro atomique Z** suivant la relation :

$$\sqrt{\nu(\text{Hz})} = \sqrt{\frac{c}{\lambda}} = 10^9 \sqrt{\frac{3}{\lambda(\text{Å})}} = a(Z-b)$$

où a et b sont des constantes ayant des valeurs définies pour chaque raie.

exemple: par régression linéaire sur les 7 couples de valeurs fournies par le tableau précédent on

$$\text{pourra vérifier pour la raie } K\alpha_1 : 10^{-9} \sqrt{\nu(\text{Hz})} = \sqrt{\frac{3}{\lambda(\text{Å})}} = 0,0529(Z-2,5812)$$

Intensité du rayonnement

L'intensité d'une raie émise dépend de plusieurs facteurs :

- la **section efficace d'ionisation** des atomes au niveau donné.
- la **probabilité d'émission d'un rayonnement électromagnétique** par rapport à la **probabilité d'émission d'un électron (effet Auger)**.
- la **probabilité relative des différentes transitions possibles**.
- les **effets d'absorption du rayonnement** dans la masse de l'échantillon avant sa sortie.

Le tableau II-3 suivant indique les intensités relatives des principales raies caractéristiques de désexcitation du cuivre (voir aussi Fig. II-4).

Tableau II-3 : série K du cuivre

raies	intensités relatives	longueur d'onde(Å)
Kβ2	5	1,3810
Kβ5	1	1,3815
Kβ1	15	1,3922
Kβ3	15	1,3925
Kα1	100	1,5406
Kα2	50	1,5443

Quel que soit le matériau utilisé la série K a l'avantage d'être la plus intense et également la plus simple. Le spectre des séries L est moins intense et un peu plus compliqué, du fait de l'existence de trois niveaux L1, L2 et L3. En spectrométrie des rayons X, chaque fois que cela est possible, on utilisera la série K. Pour l'étude des éléments lourds on est amené à utiliser le spectre L car l'énergie d'excitation K est alors très élevée (par exemple pour l'uranium $W_K = 115,6$ keV).

II-2-3) Les "tubes X" de laboratoire pour la "XRD"

Dans les "tubes X" de laboratoire utilisés en XRD les rayons X sont obtenus à partir de **transitions électroniques dans les couches internes d'une pastille métallique appelée "anticathode"**.

II-2-3-1) Principe

Les rayons X sont produits lors de **l'impact d'électrons**, émis par une **cathode chauffée** et accélérés par un champ électrique, sur une **anode** métallique appelée, pour des raisons historiques, **anticathode**. Un ordre de grandeur du faible rendement énergétique η ((énergie des photons)/(énergie des électrons) en %) est donné par la formule empirique suivante:

$$\eta \approx 1,1 \cdot 10^{-9} \cdot Z \cdot V$$

(Z : numéro atomique de la cible ; V : d.d.p. anode-cathode(en V))

Exemple:

Pour une anticathode de **Cuivre** alimentée sous **40kV** le rendement est de l'ordre de **0,13%**.

La majorité de l'énergie ($W_{max}=eV$) est donc perdue sous forme de chaleur qu'il faut éliminer en refroidissant l'anticathode (en général par une circulation d'eau).

II-2-3-2) Les tubes X usuels de laboratoire

La Fig.II-2 montre le schéma d'un tube classique. Le corps de l'anticathode est en acier. Il est percé de 4 fenêtres **fermées par une mince feuille de béryllium** (peu absorbant pour les RX et capable de maintenir le vide du tube). La pastille du métal choisi comme anticathode est brasée avec de l'argent (pour la conduction thermique) sur un bloc de cuivre **refroidi par un circuit d'eau**. Le corps est prolongé par un **culot en verre** au fond duquel sont fixés les contacts électriques. Un vide poussé est réalisé dans l'enceinte ($\approx 0,1$ mPa). Un filament en tungstène chauffé par un courant " I_f " réglable (quelques A) est porté à un potentiel **-V** négatif par rapport à celui de l'anticathode (mise à la terre). Le faisceau d'électrons ainsi émis correspond à un courant d'anode d'intensité " I_a " de

quelques dizaines de mA. La puissance électrique consommée est:

$$P(W) = V(kV) \cdot I_a(mA)$$

Dans une anticathode conventionnelle cette puissance est de l'ordre de 2 kW. Depuis quelques années les "tubes verre" (de longueur ≈ 20 à 23cm) sont remplacés par des "*tubes céramiques*". Cette nouvelle génération de tubes, plus courts (≈ 16 à 18cm) autorise des **puissances un peu plus grandes** (jusqu'à 3kW) pour un **poids plus faible** et une **durée de vie plus grande**.

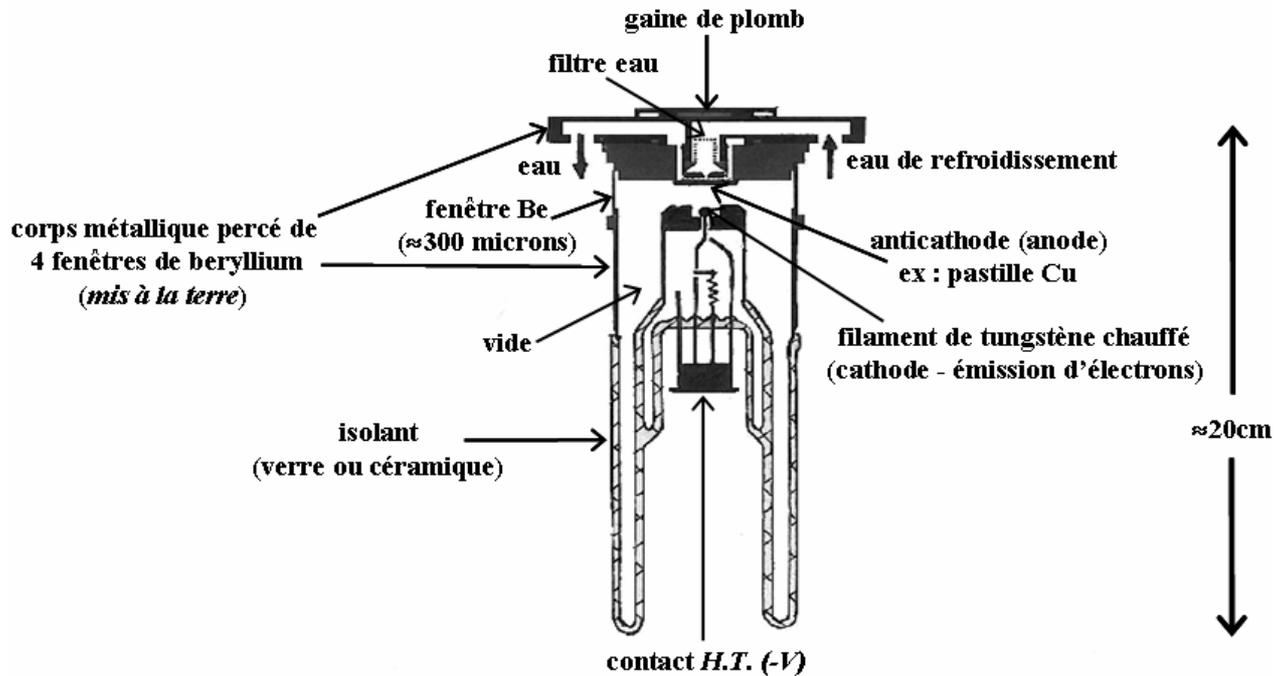


Fig. II-2 : tube X de laboratoire

Le "**foyer RX réel**" est la surface d'impact du faisceau électronique sur la pastille de l'anticathode. La forme de ce "foyer réel" est gérée par le "wehnelt", pièce métallique portée à un potentiel négatif sur le trajet des électrons. Dans les tubes classiques le foyer réel est quasi-rectangulaire ($\approx 1 \times 10$ mm). Les "**foyers RX apparents**" correspondent à la vue du foyer réel sous l'angle de sortie des RX par les fenêtres de béryllium (angle dit de "take off" $\approx 6^\circ$ par rapport à la surface de l'anticathode). La Fig. II-3 illustre l'obtention d'un "**foyer apparent linéaire**" ou d'un "**foyer apparent ponctuel**" suivant la direction de sortie par rapport au foyer réel (pour plus de clarté, les valeurs relatives des dimensions réelles n'y sont pas respectées).

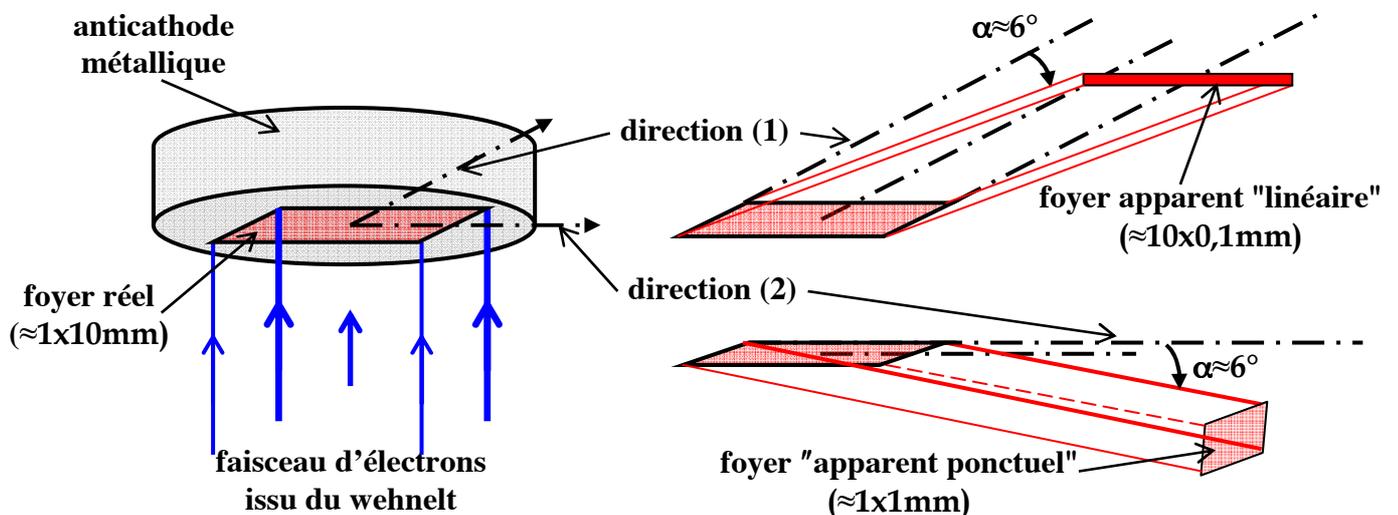


Fig. II-3 : notion de "foyers apparents"

II-2-3-3) Les "anodes tournantes"

Pour améliorer le refroidissement, on peut faire tourner l'anode. La **puissance** dissipée dans les systèmes à *anode tournante* est **de l'ordre de 20 kW**. Le coût élevé de ces dispositifs (pompage, joints tournants, alimentation de puissance) limite leur utilisation aux manipulations qui nécessitent des flux élevés (supérieurs à ceux des tubes classiques mais bien inférieurs à ceux du rayonnement synchrotron).

II-2-3-4) Spectre d'une anticathode

Le spectre des rayons X sortant d'un tube est formé par la superposition de deux types d'émissions :
- un **fond continu** de rayonnement polychromatique.
- un spectre de **raies caractéristiques**

Le spectre continu ou "rayonnement blanc"

Ce spectre correspond au *rayonnement de freinage* : onde électromagnétique émise par les électrons du faisceau incident qui subissent une décélération brutale lorsqu'ils interagissent avec les électrons de la cible (principe d'émission de même nature que celui qui préside à l'obtention du rayonnement synchrotron). La longueur d'onde minimum observée correspond au transfert de la totalité de l'énergie maximum ($W_{\max}=e.V$) de l'électron incident au photon X émis:

$$W_{\max}=e.V=h\nu_{\max}=(h.c)/\lambda_{\min} \Rightarrow \lambda_{\min}(\text{\AA}) = (h.c)/(e.V) = 12400/V \text{ (V en volts).}$$

La longueur d'onde au maximum d'intensité est de l'ordre de $3/2 \lambda_{\min}$.

exemple : sur la Fig.II-4 pour $V=20kV \Rightarrow \lambda_{\min} = 0,62 \text{ \AA}$

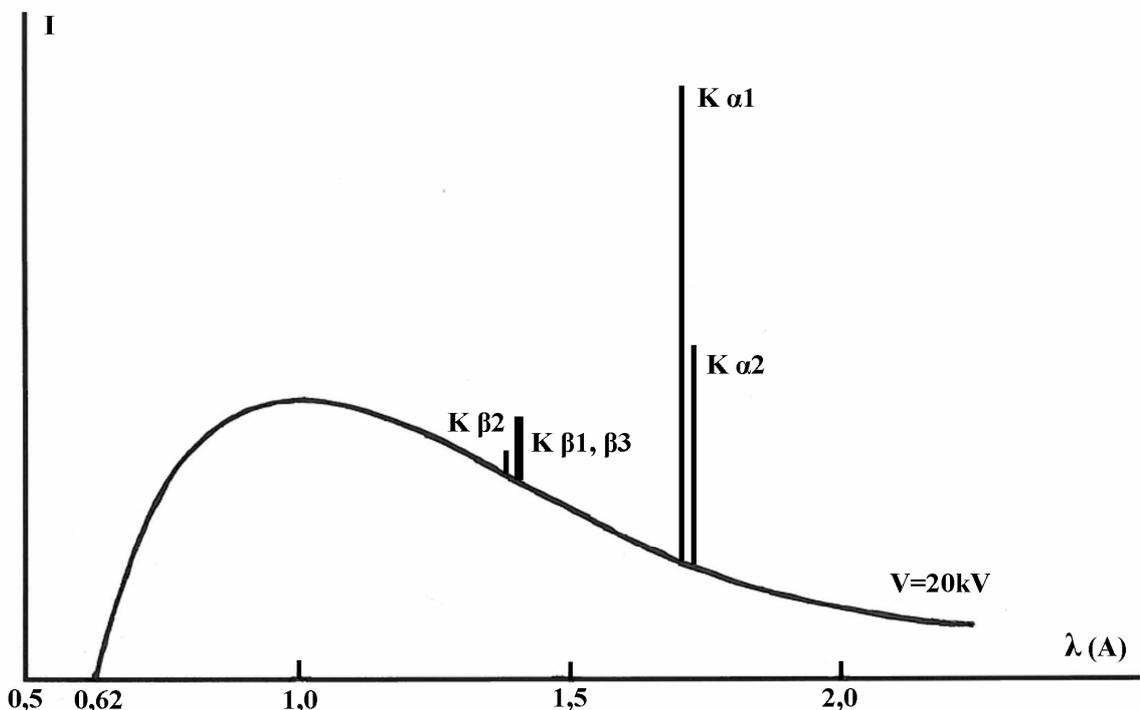


Fig. II-4 : allure générale du spectre d'émission d'une anticathode de cuivre
(fond continu et principales raies de la série K)

Comme le rendement est proportionnel au numéro atomique de l'anticathode, pour obtenir un "rayonnement blanc" intense et de large gamme il faudra utiliser une cible avec Z grand sous une tension élevée, juste inférieure à la tension d'excitation K correspondante. Ainsi **pour les**

radiographies médicales qui utilisent ce "rayonnement blanc" on choisit une anticathode de tungstène soumise à une d.d.p. $V=69000V$ (inférieure à l'énergie W_K de $69500 eV$).

Le spectre de raies

Comme indiqué en II-2-2-3, le spectre de raies est caractéristique du métal qui constitue la cible (anticathode). Par exemple la Fig.II-4 indique grossièrement les positions relatives des principales raies de la série K pour l'anticathode Cu ainsi que les intensités relatives des raies $K\alpha$ entre elles et des raies $K\beta$ entre elles. Par contre ce schéma ne respecte pas le fait que l'intensité des raies caractéristiques est beaucoup plus importante que celle du fond continu (≈ 100 fois).

En pratique un tube à anticathode de cuivre se comporte donc comme une source de rayonnement discret ($K\alpha_1$, $K\alpha_2$ et $K\beta_{1,3}$) superposé à un spectre continu d'intensité beaucoup plus faible.

II-2-3-5) Conditions pratiques d'utilisations des tubes X de laboratoire

Chaque tube X possède une puissance d'utilisation maximum à ne pas dépasser pour ne pas détériorer l'anticathode. Cette limite est d'autant plus élevée que le métal de l'anticathode est meilleur conducteur (Cu, Ag...) et possède un point de fusion élevé (W, Mo...). En pratique on utilise une puissance de fonctionnement $\approx 80\%$ de cette puissance maximum.

Pour les études de diffraction qui font l'objet de ce fascicule on souhaite utiliser une source monochromatique. Une étude empirique montre que **le rapport de l'intensité d'une raie K par rapport à celle du fond continu est optimal lorsque $V/V_K \approx 3$** et que ce rapport d'intensités reste stationnaire pour des valeurs plus grandes de V.

En pratique il faut aussi tenir compte d'une valeur maximum à ne pas dépasser pour le **courant d'anode d'intensité Ia**, directement liée à une valeur maximum du **courant If (quelques A) dans le filament de tungstène**. En effet une valeur trop forte de If, donc de la température du filament, peut provoquer une vaporisation du tungstène. Cette vaporisation peut contaminer la surface de l'anticathode par dépôt d'une couche mince de tungstène. Outre l'affaiblissement de l'intensité des raies caractéristiques par l'absorption de cette couche mince (II-3), il peut y avoir émission du rayonnement du tungstène superposé à celui de l'anticathode.

Ainsi, si on utilise une anticathode de cuivre, on pourra être gêné par la raie $L\alpha_1$ du tungstène qui possède une longueur d'onde $\lambda \approx 1,4734 \text{ \AA}$ intermédiaire entre les raies $K\alpha$ et $K\beta$ du cuivre.

Exemples de conditions d'utilisation pratique de quelques tubes céramiques :

anticathode	P maximum (W)	V(kV)	Ia(mA)
Co	1800	35	45
Cu	2200	40	40
Mo	2000	50	30

exercice II-1 :

Soit un laboratoire où, pour des caractérisations de matériaux par diffraction des RX, on a le choix entre les raies $K\alpha_1$ de 4 anticathodes: Cr, Co, Cu et Mo. En utilisant les informations du tableau II-2 et la relation $\lambda (A) \approx 12400/E (eV)$:

- pour l'étude d'un matériau contenant du fer, quelle(s) anticathode(s) peut-on utiliser si on veut éviter d'exciter la fluorescence du fer?
- même question pour l'étude d'un matériau contenant du manganèse, si on veut éviter d'exciter la fluorescence du manganèse, sachant que $W_K(Mn)=6,54 keV$?

II-3) Absorption des rayons X

Lors de la traversée de la matière les rayons X subissent divers types d'interactions :

- l'effet photoélectrique

On a vu précédemment que les photons X peuvent agir sur les couches électroniques profondes des atomes en les faisant passer de l'état *fondamental* à un état *excité* par **éjection d'un électron**. L'électron éjecté est appelé *photoélectron*. **Cet effet photoélectrique est prépondérant dans le domaine d'énergie moyenne considéré.**

- l'interaction élastique ou diffusion cohérente (diffusion Thomson)

L'interaction élastique entre le rayonnement incident et un atome dans son ensemble ne modifie pas, en première approximation, la structure interne, donc l'énergie interne de l'atome. Le rayonnement ayant subi ce type d'interaction pourra conserver sa *cohérence*. On parle de *diffusion cohérente ou élastique*. Dans le cas particulier de la **matière cristallisée** cette diffusion des RX pourra donner lieu à des **phénomènes d'interférence : la diffraction**. Ce type de diffusion sera étudié plus en détail dans le chapitre III.

- interaction inélastique ou diffusion incohérente (effet Compton)

L'interaction inélastique a lieu avec un ou plusieurs électrons de l'atome. Elle modifie la structure interne, donc l'énergie interne de l'atome. **Le rayonnement diffusé n'est plus cohérent et ne peut pas donner lieu à des phénomènes d'interférence. Avec cet effet Compton on parle de diffusion incohérente ou inélastique.** Son interprétation, illustrée avec la Fig.II-5, fait appel à l'aspect corpusculaire du rayonnement électromagnétique. Lors du choc avec un électron le photon X (λ_0) ne perd qu'une faible partie de son énergie. Son énergie incidente se retrouve sous deux formes :

- **énergie cinétique** communiquée à l'électron (*électron de recul*).

- **rayonnement diffusé** d'énergie inférieure ($\lambda > \lambda_0$), incohérent. C'est *l'effet Compton*.

Si on suppose l'électron initialement au repos (masse m_0), l'écriture des **équations relativistes de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement** conduit à :

$$\lambda = \lambda_0 + (h / m_0 c)(1 - \cos 2\theta)$$

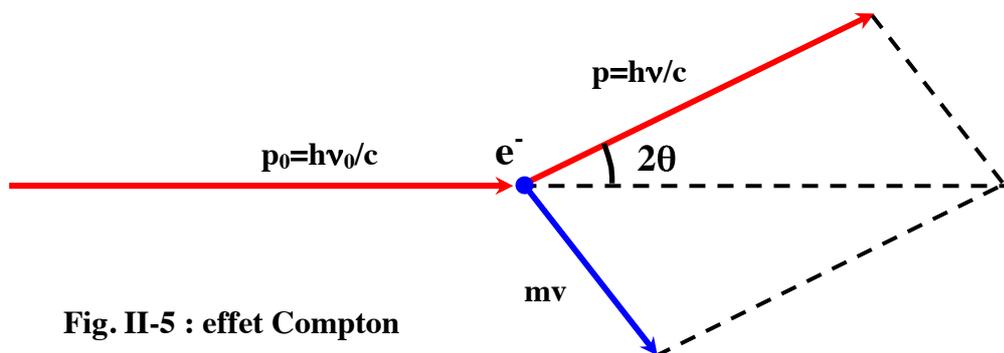


Fig. II-5 : effet Compton

Cette relation indique que la longueur d'onde du photon diffusé est fonction de la direction d'observation. **Il y a donc incohérence ⇒ les ondes diffusées par les différents électrons n'interfèrent pas.** En radiocristallographie, la diffusion Compton est un phénomène parasite qui augmente le bruit de fond.

II-3-1) L'absorption globale - coefficients d'absorption

Pour l'absorption des RX par la matière, l'effet photoélectrique est prépondérant par rapport aux effets de la diffusion (diffusion Thomson et diffusion Compton).

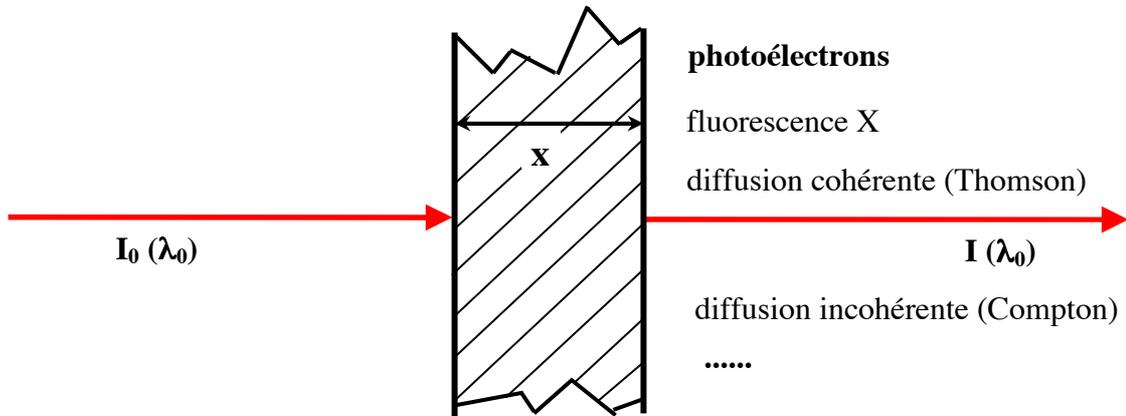


Fig. II-6 : absorption des RX

Un faisceau monochromatique de section unité, d'intensité incidente I , qui traverse une épaisseur dx d'un écran homogène, perd une énergie dI (<0) proportionnelle à la masse $dm = \rho dx$ et à l'intensité I :

$$dI = -\mu_p \cdot I \cdot dm = -\mu_p \cdot \rho \cdot I \cdot dx = -\mu \cdot I \cdot dx$$

ρ est la masse volumique de l'écran ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

μ_p est le coefficient d'absorption massique de l'écran ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

$\mu = \rho \cdot \mu_p$ est le coefficient d'absorption linéaire de l'écran (cm^{-1})

Si I_0 est l'intensité incidente et x l'épaisseur totale traversée, par intégration on obtient l'expression du coefficient de transmission "T" :

$$T = I/I_0 = \exp(-\mu_p \cdot \rho \cdot x) = \exp(-\mu \cdot x)$$

exercice II-2 : démontrer que la distance moyenne de pénétration est $\langle x \rangle = 1/\mu$.

exercice II-3 :

Pour le béryllium (Be) : $\rho = 2,16 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ et $\mu_p = 1,5 \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la raie Cu-K α 1. Calculer le coefficient de transmission des fenêtres Be de 300 μm d'épaisseur d'un tube à anticathode de cuivre pour la radiation K α 1.

II-3-2) variation du coefficient d'absorption massique

II-3-2-1) variation avec la longueur d'onde

Le coefficient d'absorption massique μ_p est fonction du numéro atomique Z de l'élément et de la longueur d'onde λ . La courbe de variation de μ_p avec la longueur d'onde λ (Fig. II-7) présente des discontinuités qui s'interprètent par l'effet photoélectrique, c'est-à-dire l'absorption du photon par l'atome avec expulsion d'un électron. Cette expulsion est accompagnée de l'émission d'un rayonnement secondaire de fluorescence et éventuellement d'électrons secondaires. On a déjà indiqué que pour qu'une couche soit ionisée il faut que l'énergie $h\nu$ du photon primaire soit supérieure à l'énergie de liaison de l'électron. La couche **K** ne sera ionisée que par des radiations de

fréquence ν supérieure à ν_K avec ν_K telle que $h\nu_K = W_K = h.c/\lambda_K$.

⇒ la longueur d'onde doit donc être inférieure à :

$$\lambda_K(\text{Å}) = 12400/W_K(\text{eV}) = 12400/(e.V_K) (\text{eV}) = 12400/V_K(\text{V})$$

Dès que λ est inférieur à λ_K la couche **K** est ionisée et l'absorption par cette couche est maximum. Elle décroît ensuite avec λ . Le même phénomène se produit avec les couches L mais l'amplitude relative des discontinuités est plus faible.

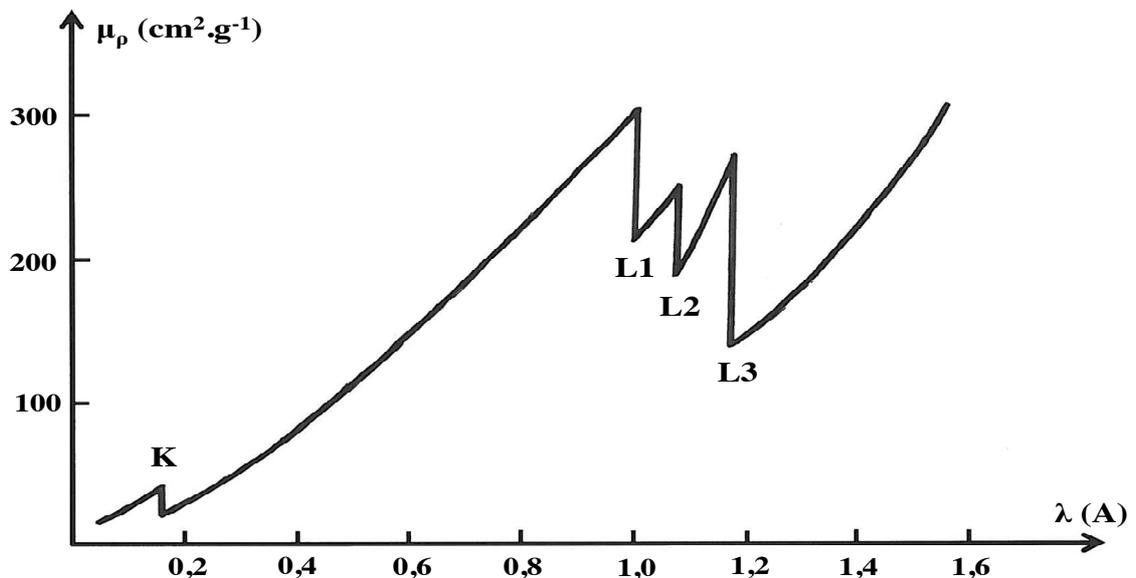


Fig. II-7 : variation de μ_p en fonction de λ . dans le cas du tungstène

II-3-2-2) variation avec la nature de l'élément

L'absorption croît avec le numéro atomique de l'élément. Les éléments légers sont peu absorbants alors que les éléments lourds le sont beaucoup. Exemples :

Z	élément	$\mu_p (\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ pour Cu-K α
4	Be	1,5
8	O	11,5
29	Cu	52,9
82	Pb	232

L'accroissement de μ_p avec Z n'est pas continu et présente des discontinuités qui ont la même origine que les précédentes. Pour la radiation **Cu-K α** il y a une brusque diminution du coefficient μ_p entre le cobalt et le nickel. Cette propriété est utilisée pour la réalisation de "filtres".

II-3-2-3) coefficient d'absorption massique d'un matériau composé

Pour un matériau composé le coefficient d'absorption massique est la somme des contributions de chaque élément pondérées par les fractions massiques correspondantes. Par exemple pour le composé $AaBbCc$ de masse molaire $M = m(A) + m(B) + m(C)$ le coefficient d'absorption massique μ_p global est donné par :

$$\mu_p = \mu_p(A) \cdot [m(A)/M] + \mu_p(B) \cdot [m(B)/M] + \mu_p(C) \cdot [m(C)/M]$$

exemple: Absorption de la radiation Cu- $\lambda K\alpha$ par l'air, les constituants pris en compte étant l'azote, l'oxygène et l'argon

	N	O	Ar
μ_p (cm ² .g ⁻¹) pour Cu- $\lambda K\alpha$	8,5	12,7	113
fractions massiques considérées	0,755	0,232	0,013

$$\mu_p = 8,5 \times 0,755 + 12,7 \times 0,232 + 113 \times 0,013 = 10,833 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

La masse volumique de l'air correspondant aux fractions massiques indiquées est $\rho = 0,0013 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Quel est le **coefficient d'atténuation α** de l'intensité du faisceau de rayons X après traversée d'une lame d'air d'épaisseur **30 cm** ?

$$\mu = 10,833 \times 0,0013 = 0,0141 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \alpha = I/I_0 = \exp(-0,0141 \times 30) = 65,5\%$$

remarques: - l'argon a un rôle non négligeable dans l'absorption des RX par l'air.
 - l'air peut provoquer une atténuation de l'intensité relativement importante, d'où l'intérêt de parfois pouvoir faire le vide dans une chambre de diffraction.

exercice II-4 : On considère une lame cristalline de BaSO₄*. Elle est placée perpendiculairement à un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ . On donne :

	Ba	S	O
μ_p (cm ² .g ⁻¹) pour λ	330	89,1	11,5
masses d'une mole d'atomes (g)	137,33	32,064	16

- Calculer le coefficient d'absorption massique μ_p de la lame pour cette longueur d'onde.
- Sachant que la masse volumique de BaSO₄ est $\rho = 4,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, en déduire le coefficient d'absorption linéaire μ de BaSO₄, la distance moyenne de pénétration $\langle x \rangle$ des rayons X dans la lame, le coefficient d'atténuation α de l'intensité du faisceau de rayons X pour une lame d'épaisseur **50 μm** .

*: en raison du fort pouvoir d'absorption de Ba, le sulfate de baryum a été le premier **agent de contraste** utilisé en radiographie médicale du tube digestif.

II-3-3) applications : matériaux pour RX de laboratoire

II-3-3-1) fenêtres et écrans

Les problèmes d'absorption conditionnent le choix des matériaux utilisés dans les études radiocristallographiques. Les fenêtres des tubes et des détecteurs sont constituées par des matériaux peu absorbants donc ayant des petits numéros atomiques. Le **béryllium**, malgré sa mise en oeuvre difficile, reste le matériau principal pour cet usage (exercice II-3). Les verres classiques absorbent beaucoup, aussi utilise-t-on des **verres spéciaux** (verre de Lindemann) comme récipients pour les échantillons. A l'opposé le **plomb est le matériau privilégié pour la réalisation des écrans**, soit sous forme de **feuilles de métal**, soit sous forme de **verres au plomb**.

II-3-3-2) filtres

Un filtre est un écran, dont la discontinuité λ_K absorbe fortement les radiations de longueurs d'onde plus courtes que λ_K . Si on veut un **filtre qui absorbe beaucoup la raie $K\beta$ et peu la raie $K\alpha$** d'une anticathode de numéro atomique **Z**, il faut prendre un élément dont la **discontinuité K s'intercale entre les deux raies**. Si **Z** n'est pas trop élevé c'est en général la propriété de l'**élément de numéro atomique Z-1**. Le tableau suivant indique la nature des filtres utilisés avec les anticathodes les plus communes pour éliminer la raie $K\beta$:

anticathode	λ -K α (Å)	nature du filtre
Cr	2,291	V
Fe	1,937	Mn
Co	1,791	Fe
Cu	1,542	Ni
Mo	0,710	Zr

Si un tel filtre permet la quasi élimination de la raie K β , il ne permet ni l'élimination complète du fond continu, ni la séparation des raies K α 1 et K α 2.

Exemple:

On peut filtrer les raies K α d'une anticathode Cu à l'aide d'une pastille Ni (Fig. II-8).

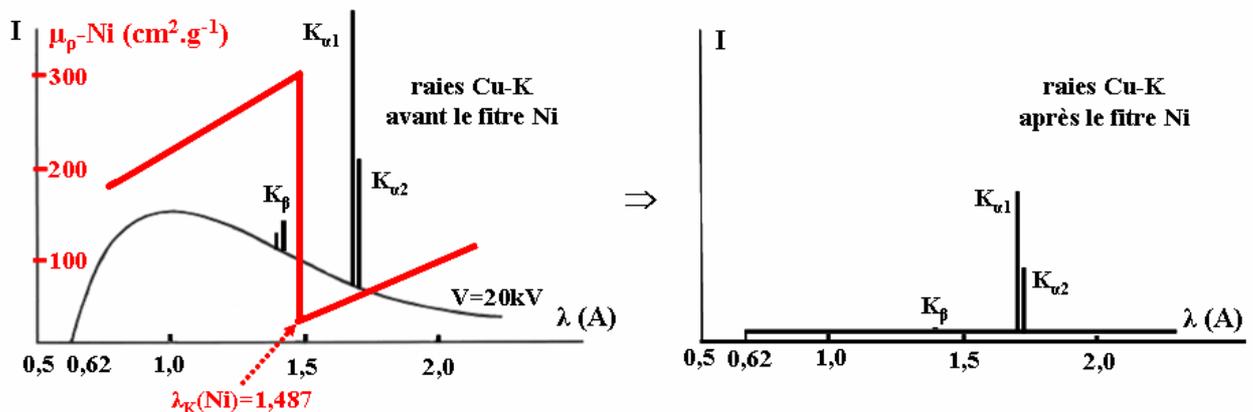


Fig. II-8 : principe du filtrage de la raie Cu-K α par une pastille de Ni

Le tableau suivant indique les intensités relatives des raies de la série K d'une anticathode de cuivre avant et après traversée d'une pastille de nickel. Les calculs des facteurs de transmission "α" ont été faits pour une pastille de 15μm d'épaisseur, de masse volumique $\rho=8,9\text{g.cm}^{-3}$, et avec les valeurs suivantes du coefficient d'absorption massique μ_p du nickel: $\mu_p=282,8\text{ (cm}^2.\text{g}^{-1})$ pour Cu- λ K β et $\mu_p=48,83\text{ (cm}^2.\text{g}^{-1})$ pour Cu- λ K α [2].

raies	intensités relatives avant le filtre	Cu- λ (Å)	"α"	intensités relatives après le filtre
K β 2,5	6	1,381	0,0230	0,1
K β 1,3	30	1,392	"	0,7
K α 1	100	1,5406	0,521	52
K α 2	50	1,5443	"	26
	$\Sigma I_\beta / \Sigma I_\alpha = 0,24$			$\Sigma I_\beta / \Sigma I_\alpha = 0,01$

On vérifie sur cet exemple que les épaisseurs usuelles utilisées pour les "filtres β " diminuent l'intensité incidente des raies K α d'un facteur voisin de 2 et atténuent le rapport des intensités des raies K β et K α à $I_\beta/I_\alpha \approx 1/100$: épaisseurs de $\approx 15\mu\text{m}$ pour le filtre au Nickel de Cu-K α , $\approx 75\mu\text{m}$ pour le filtre au Zirconium de Mo-K α

II-4) Détection des rayons X

II-4-1) Les écrans fluorescents

Les rayons X, invisibles à l'oeil, **peuvent être transformés en radiations visibles en rendant fluorescents (ne pas confondre la "fluorescence dans le visible" avec la "fluorescence X" décrite précédemment) certaines substances comme le platinocyanure de baryum, le sulfure de zinc...** La lumière émise par un écran soumis à l'action des rayons X est d'autant plus intense que l'intensité du faisceau est importante. De tels écrans sont utilisés pour la localisation des faisceaux RX lors des réglages.

II-4-2) Les films photographiques

Les films photographiques ont longtemps été utilisés pour la détermination précise de la position et de l'intensité des raies dans les diagrammes de diffraction. Les mesures d'intensité sur les films sont maintenant abandonnées au profit d'autres techniques plus précises. Les émulsions photographiques utilisées sont des émulsions à gros grains de bromure d'argent. Actuellement l'usage des films est surtout réservé aux techniques qui ne nécessitent pas la mesure de l'intensité des taches de diffraction. Pour les monocristaux on leur préfère l'utilisation de détecteurs bidimensionnels plus récents.

Avec les poudres, les films restent utilisés de façon marginale dans certaines chambres de diffraction comme les "chambres Debye-Scherrer" ou les "chambres de Guinier", pour des petites quantités de produits sensibles protégés dans des capillaires (Chap. IV-2).

II-4-3) Les détecteurs ponctuels

II-4-3-1) Les compteurs à gaz

- le compteur Geiger-Muller

Quand un photon X interagit avec un atome d'un gaz inerte (par exemple argon, krypton, xénon) il peut ioniser cet atome aux niveaux externes (essentiellement par *effet Compton*) en donnant une paire "ion positif-électron". L'énergie nécessaire étant de l'ordre de 20 à 30 eV (ex.: 26,4 eV pour l'argon), un photon X de quelques keV ($\approx 8,05$ pour Cu-K α) est donc capable de créer plusieurs centaines de paires d'ions dans le milieu gazeux.

Le compteur Geiger-Muller (G.M.) est constitué par un tube métallique mis à la masse et traversé par un fil (anode) porté à un potentiel "**V**" de l'ordre de 1500 à 2000V (Fig. II-9).

Le tube, rempli de gaz inertes, possède une fenêtre perméable aux rayons X. Les électrons produits par l'ionisation du gaz contenu dans le tube sont attirés par l'anode et les ions positifs par la paroi externe.

Les électrons sont accélérés par le champ électrique qui règne au voisinage de l'anode et peuvent, par collisions, ioniser les atomes neutres rencontrés.

Avec cet "effet d'avalanche" les électrons qui arrivent sur l'anode provoquent une diminution de son potentiel, et l'impulsion ainsi créée est amplifiée, mise en forme, et transmise à un compteur.

Le phénomène d'ionisation qui conduit à la "décharge" se produit pendant un intervalle de temps non négligeable (temps mort) et si un nouveau photon pénètre dans le tube pendant cette période,

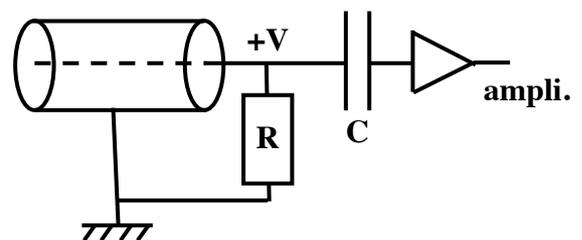


Fig. II-9 : schéma de principe du tube Geiger-Muller

il n'est pas détecté. Il faut utiliser des mélanges gazeux qui donnent des durées de "temps morts" les plus faibles possibles. **Si le temps d'arrivée des photons est grand par rapport à ce "temps mort", le nombre d'impulsions détectées par le compteur est proportionnel au nombre de photons X.** Cette zone s'étend jusqu'à des taux de comptage de $\approx 10^3$ coups.s⁻¹. Pour les intensités plus importantes, la réponse du compteur n'est plus linéaire (saturation).

- le compteur proportionnel

Avec un **champ électrique plus faible** ("V" entre 600 à 1100V) il n'y a plus le "phénomène d'avalanche".

La durée du temps mort est beaucoup plus faible et on peut mesurer des intensités X plus élevées avec une linéarité conservée jusqu'à des taux de comptage de $10^4 - 10^5$ coups.s⁻¹.

Il faut amplifier plus mais **l'amplitude de l'impulsion de tension à la sortie du tube est strictement proportionnelle à l'énergie du photon incident.** On peut donc ne transmettre vers l'échelle de comptage que les impulsions qui correspondent aux photons d'énergie comprise entre les limites souhaitées. On réalise ainsi un **"discriminateur d'énergie"**. **Le rapport signal/bruit est amélioré de façon importante par élimination du fond continu et de la fluorescence de l'échantillon.** Par contre, pour la radiation Cu-K α cette résolution est d'environ 18% (1450eV), ce qui est encore insuffisant pour séparer les raies K α (8040eV) et K β (8900eV).

II-4-3-2) Les détecteurs solides

- le détecteur à scintillations

Dans ce détecteur, la conversion de l'énergie du photon en énergie électrique est obtenue en deux étapes : **le photon X est d'abord transformé en un photon visible** (phosphorescence avec en général un cristal d'iodure de sodium dopé au thallium qui réémet vers 0,41 μ m) , **puis l'énergie du photon visible est transformée en énergie électrique par un photomultiplicateur.** Pour ce type de détecteur le temps mort est très réduit et la réponse en intensité pratiquement linéaire, mais la résolution en énergie est inférieure à celle du compteur proportionnel : **45% (3600eV) pour la radiation Cu-K α .**

- le détecteur à semi conducteur

On réalise une **jonction p-n** entre un **semi-conducteur** (le **silicium** pour des énergies jusqu'à 30KeV – le **germanium** pour les plus grandes énergies) et un **élément donneur d'électrons, le lithium.** Les photons X et les photoélectrons provoquent l'excitation d'électrons des atomes "Si" de la bande de valence vers la bande de conduction , créant ainsi des **paires électron-trou semblables aux paires électron-ion de la chambre d'ionisation à gaz.** Les charges produites ne sont pas multipliées et il faut donc un système de préamplification à gain élevé. Pour un bon rapport signal/bruit **l'ensemble est refroidi à l'aide d'un cryostat à azote liquide.**

Jusqu'à ces dernières années les diffractomètres de poudres (Chap.IV-3) étaient équipés de détecteurs ponctuels, majoritairement de compteurs proportionnels (par exemple "proportionnel-Xénon") pour des raisons de qualité de résolution indiquées ci-dessus.

II-4-4) Les détecteurs "linéaires" ou "monodimensionnels"

II-4-4-1) Les "véritables monodimensionnels"

Ils permettent la visualisation directe de **I=f(x)** : **l'intensité I est mesurée par un compteur proportionnel à flux gazeux.** L'anode est une lame métallique et la cathode est constituée de bandes métalliques qui jouent le rôle d'autant de détecteurs de localisation propres. La résolution du

détecteur dépend de l'espacement de ces bandes. La position "x" sur le fil d'anode est déduite des différences de temps de montée des signaux collectés aux extrémités de l'anode ("ligne à retard").

Il existe des détecteurs "droits" et des détecteurs en "arcs de cercle". Dans ces derniers citons le compteur courbe "CPS 120 de INEL" qui permet, à un instant "t", un enregistrement $I=f(2\theta)$ de diffractogramme de poudre sur un domaine angulaire de 120° . Compte tenu des difficultés techniques de réalisation des "lames cathodes", une exploitation fine du "profil global" de ces diffractogrammes peut nécessiter une "recalibration" à l'aide d'une poudre étalon.

II-4-4-2) Les linéaires "pseudo-ponctuels"

Ces dernières années ont vu l'apparition de "détecteurs poudres" dits "super-rapides" : "X'Ceerator" chez PANalytical, "LynxEye" chez Bruker... Il s'agit en fait de détecteurs solides linéaires qui concilient une résolution comparable à celle à celle des détecteurs proportionnels avec une bien plus grande rapidité de détection (temps d'acquisition des données divisé par un facteur de plusieurs dizaines). Avec l'utilisation de "bandes de silicium semi-conducteur", ces détecteurs linéaires de plusieurs millimètres sont équivalents à plusieurs dizaines de détecteurs ponctuels. Protégés par des brevets, ils équipent de nos jours beaucoup des nouveaux "appareillages poudres".

II-4-5) Les détecteurs bidimensionnels

Des détecteurs bidimensionnels sont désormais utilisés pour les **études radiocristallographiques de monocristaux**. Deux systèmes se sont développés ces dernières années :

- **le système "imaging plate"** (type plaque photographique)
Une plaque sensible (exemple : brevet "Fuji imaging plate") emmagasine l'image latente de diffraction X. Cette image est ensuite **analysée par un faisceau Laser** (ex: laser He-Ne). **L'intensité de photoluminescence ainsi obtenue envoyée sur photomultiplicateur est proportionnelle au nombre de photons X absorbés.**
- **le système "CCD"** (Charge Coupled Device)
L' "image" de diffraction X est récupérée sur un **écran phosphorescent** (ex: Gd_2O_2S) qui **convertit les photons X incidents en "photons optique"**. Ces photons sont transférés par **fibres optiques à la "plaque CCD"** (plaque de cellules de silicium jointives en "nids d'abeilles" de quelques cm) où ils sont convertis en électrons (environ 350000 électrons par cellule). Le nombre de ces "électrons emmagasinés" est proportionnel à l'intensité X incidente. Pour un fonctionnement optimal le détecteur CCD a besoin d'être refroidi. Citons par exemple le détecteur du "Kappa-CCD" de BRUKER qui fonctionne à $-60^\circ C$: amené à $0^\circ C$ par réfrigération classique, puis à $-60^\circ C$ par succession de 4 étages de réfrigérant à effet Peltier.

II-5) Utilisation des Rayons X et sécurité

Les rayons X d'énergie moyenne utilisés en cristallographie sont très dangereux pour l'organisme humain car, en raison de leur faible pénétration, toute leur énergie est absorbée et ionise les molécules ou atomes des tissus. Une irradiation massive a des **conséquences visibles (radiodermites)**, mais même des doses faibles peuvent provoquer une **modification de la formule sanguine (en particulier une diminution du nombre de globules rouges)**. La protection est réalisée par des écrans en éléments lourds (par exemple **écrans de plomb**). S'il faut éviter le contact avec le faisceau direct, une exposition

prolongée au rayonnement diffusé et de fluorescence présente également un grave danger. Les appareils commerciaux récents non modifiés peuvent en général être utilisés sans danger par un personnel bien informé. La fréquentation de zones équipées de générateurs RX est désormais soumise à des règles très strictes sous le contrôle d'une personne compétente en radioprotection (PCR). Comme moyen de contrôle pour les "personnes habilitées" citons : l'utilisation de **détecteurs portables**, les **dosimètres individuels** (poitrine, poignet ou bague) et surtout **un examen de formule sanguine au moins une fois par an**.

Unités de doses de rayonnement :

- **dose absorbée : le gray** – 1gray correspond à **1 joule** reçu par **kg** de matière irradiée.
- **dose humaine équivalente : le sievert** – suivant la nature du rayonnement les effets sur le corps humain peuvent être différents. On définit un équivalent de dose à l'aide d'un facteur de qualité spécifique **FQ : $1 \text{ sievert} = 1 \text{ gray} \times FQ$**
FQ = 1 pour RX , γ , β hautes énergies – 1 à 10 pour neutrons et β faibles énergies – 10 pour les particules α .

Bibliographie du chapitre II

[1] SIEGBAHN M., Spektroskopie der Röntgen-strahlen, Springer Berlin (1931)

[2] Tables internationales, The International Union of Crystallography, Vol. C, Springer (2004)

Réponses aux exercices du chapitre II

exercice II-1 :

- on veut éviter d'exciter la fluorescence du fer :

$W_K(\text{Fe})=7,11\text{keV} \rightarrow \lambda_K(\text{Fe})\approx 12400/E \text{ (eV)}=1,744\text{\AA}$. Il n'y aura pas de fluorescence si $\lambda(K\alpha_1) > \lambda_K(\text{Fe})$. On peut utiliser les anticathodes de chrome ($\lambda(K\alpha_1)=2,29\text{\AA}$) ou de cobalt ($\lambda(K\alpha_1)=1,79\text{\AA}$).

- on veut éviter d'exciter la fluorescence du manganèse :

$W_K(\text{Mn})=6,54 \text{ keV} \rightarrow \lambda_K(\text{Mn})\approx 12400/E \text{ (eV)}=1,896\text{\AA}$. Il n'y aura pas de fluorescence si $\lambda(K\alpha_1) > \lambda_K(\text{Mn})$. Il n'y a que l'anticathode de chrome d'utilisable ($\lambda(K\alpha_1)=2,29\text{\AA}$).

exercice II-2 : démonstration de la distance moyenne de pénétration $\langle x \rangle = 1/\mu$

$$\langle x \rangle = \frac{\int_0^{\infty} x \cdot e^{-\mu x} dx}{\int_0^{\infty} e^{-\mu x} dx} = \frac{\left[-\frac{x}{\mu} e^{-\mu x} \right]_0^{\infty} + \frac{1}{\mu} \int_0^{\infty} e^{-\mu x} dx}{\frac{1}{\mu}} = \frac{\frac{1}{\mu^2}}{\frac{1}{\mu}} = \frac{1}{\mu}$$

exercice II-3 :

Pour le béryllium (Be) : $\rho=2,16\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et $\mu_p=1,5\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ pour la raie Cu-K α_1 .

$$\mu = \mu_p \cdot \rho = 1,5 \times 2,16 = 3,24 \text{ cm}^{-1}$$

$$T = I/I_0 = \exp(-\mu x) = \exp(-0,0972) = 0,907 \rightarrow T \approx 91\%$$

exercice II-4 :

a) Calcul du coefficient d'absorption massique μ_p de la lame :

$$M = 233,4\text{g} \rightarrow \mu_p = (1/233,4)(330 \times 137,33 + 89,1 \times 32,064 + 11,5 \times 64) = 209,6 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

b) $\rho=4,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \rightarrow \mu = \mu_p \cdot \rho = 943 \text{ cm}^{-1}$

$$\langle x \rangle = 1/\mu = 10,6 \text{ }\mu\text{m}$$

$$\alpha \text{ pour une lame d'épaisseur } 50\mu\text{m} : \alpha = \exp(-\mu x) = \exp(-4,715) = 9 \cdot 10^{-3} \rightarrow \alpha \approx 0,9\%$$

III) DIFFRACTION DES RAYONS X PAR LA MATIERE CRISTALLISEE

On a déjà indiqué dans le Chap. II-3 que l'absorption des rayons X lors de la traversée de la matière est due à divers types d'interactions :

- l'**effet photoélectrique**, qui est l'effet prépondérant.
- la **diffusion incohérente de Compton** : les ondes diffusées par les différents électrons n'interfèrent pas. Cette diffusion ne provoque donc **pas de diffraction mais une augmentation du bruit de fond**.
- l'**interaction élastique ou diffusion cohérente (diffusion Thomson)** : elle est à l'origine de la **diffraction des rayons X par la matière qui fait l'objet de ce chapitre**. Dans ce qui suit :
 - l'étude des **interférences constructives des ondes diffusées** est faite de façon **géométrique simple**.
 - les **relations relatives aux amplitudes diffusées** sont établies dans le cadre de la "**théorie cinématique**" qui suppose que l'amplitude de l'onde incidente est constante en tout point de la distribution des centres diffractants (pas d'atténuation dues à des diffusions multiples).

III-1) Diffusion cohérente des rayons X

III-1-1) Diffusion par un électron isolé : formule de Thomson

L'équation de propagation d'une onde plane électromagnétique est :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \exp(+2\pi jvt) \cdot \exp(-2\pi j\vec{k}_0 \cdot \vec{r})$$

où \vec{k}_0 est le **vecteur d'onde incident** : \vec{u}_0 étant le vecteur unitaire dans le sens de la propagation $\vec{k}_0 = \frac{\vec{u}_0}{\lambda}$. Chaque électron recevant une telle onde est soumis à une force $\vec{F} = -e \cdot \vec{E}$. Il se met à osciller

avec une accélération $\vec{\gamma} = -\frac{e}{m} \cdot \vec{E}$ ce qui, par deux intégrations successives, conduit à une amplitude d'oscillations donnée par :

$$\vec{a} = \frac{1}{4\pi^2 \nu^2} \cdot \frac{e}{m} \cdot \vec{E} = \frac{e}{mc^2} \cdot \frac{\lambda^2}{4\pi^2} \cdot \vec{E}$$

L'électron devient équivalent à un petit dipôle de moment : $\vec{M} = -e \cdot \vec{a} = -\frac{e^2}{mc^2} \cdot \frac{\lambda^2}{4\pi^2} \cdot \vec{E}$

Ce dipôle rayonne comme une antenne. Il émet une onde sphérique et l'énergie se répartit sur la surface $4\pi r^2$. L'**intensité en P** (le carré de l'amplitude E_P en P) varie donc en $\frac{1}{r^2}$.

III-1-1-1) Cas d'une onde polarisée – diffusion dans le plan de polarisation (Fig. III-1)

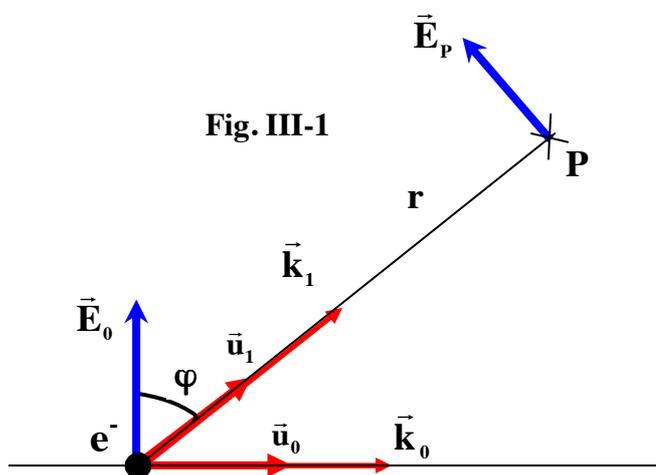


Fig. III-1

P étant un point du plan de polarisation ($\vec{k}_1 = \frac{\vec{u}_1}{\lambda}$), la

formule de Thomson indique que l'amplitude diffusée dans la direction de P est donnée par :

$$E_P = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{mc^2} \cdot \frac{\sin\varphi}{r} \cdot E_0 = r_e \cdot \frac{\sin\varphi}{r} \cdot E_0 \quad (1)$$

φ : angle entre le champ électrique incident \vec{E}_0 et

la direction de propagation $\vec{r} = r\vec{u}_1$ de l'onde diffusée.

$E_0 \sin\varphi$: composante de $\vec{E}_0 \perp \vec{k}_1$.

$r_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{mc^2}$: rayon de l'électron ($2,818 \cdot 10^{-15} \text{ m}$).

III-1-1-2) Cas d'une onde incidente non polarisée (Fig. III-2)

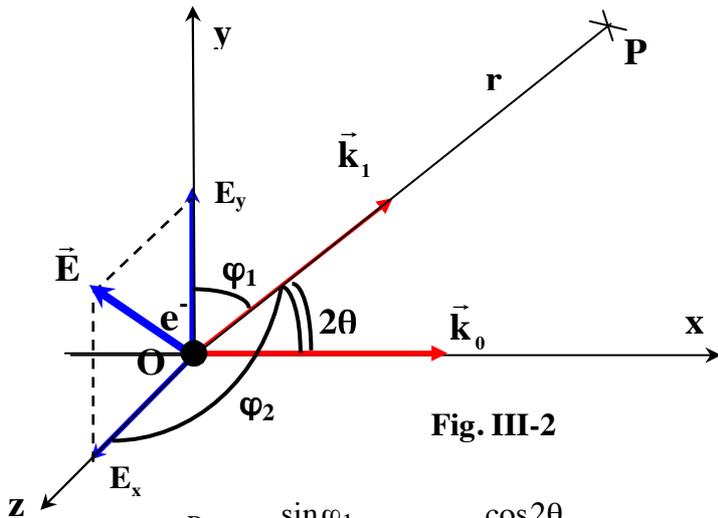


Fig. III-2

Soit un repère tel que Ox est suivant \vec{k}_0 et le plan xOy contient le point d'observation P . On appelle E_Y et E_Z les composantes de \vec{E} suivant les axes Oy et Oz. L'onde incidente est non polarisée (somme d'un grand nombre de vibrations incohérentes) et on peut écrire :

$$\langle E_Y^2 \rangle = \langle E_Z^2 \rangle = \frac{E_0^2}{2} = \frac{I_0}{2}$$

D'après la formule (1) de Thomson avec

$$\varphi_1 = \frac{\pi}{2} - 2\theta \quad \text{et} \quad \varphi_2 = \frac{\pi}{2}$$

$$E_Y^P = r_e \cdot \frac{\sin \varphi_1}{r} \cdot E_Y = r_e \cdot \frac{\cos 2\theta}{r} \cdot E_Y \quad \text{et} \quad E_Z^P = r_e \cdot \frac{\sin \varphi_2}{r} \cdot E_Z = r_e \cdot \frac{1}{r} \cdot E_Z$$

$$\text{d'où : } \langle E_Y^{P2} \rangle = \left(r_e \cdot \frac{\cos 2\theta}{r} \right)^2 \cdot \langle E_Y^2 \rangle = \left(r_e \cdot \frac{\cos 2\theta}{r} \right)^2 \cdot \frac{I_0}{2}$$

$$\text{et } \langle E_Z^{P2} \rangle = \left(r_e \cdot \frac{\sin \varphi_2}{r} \right)^2 \cdot \langle E_Z^2 \rangle = \left(r_e \cdot \frac{1}{r} \right)^2 \cdot \frac{I_0}{2}$$

$$I_p = \langle E_Y^{P2} \rangle + \langle E_Z^{P2} \rangle = \left(\frac{r_e}{r} \right)^2 \cdot \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2} \cdot I_0 = \left(\frac{r_e}{r} \right)^2 \cdot P(2\theta) \cdot I_0$$

remarque 1 : le rayonnement diffusé dans la direction 2θ est partiellement polarisé .

$$P(2\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad \text{est le facteur de polarisation.}$$

remarque 2 : par r_e^2 la masse intervient par son carré au dénominateur de I_p . Le même calcul appliqué au noyau montre que l'intensité diffusée par le proton est $(1840)^2$ fois plus petite que celle diffusée par l'électron. Cette diffusion des RX par le noyau sera négligée.

remarque 3 : dans toute la suite l'amplitude (et l'intensité) diffusée par un électron sera prise comme unité (unité Thomson), c'est à dire que nous exprimerons le quotient de l'amplitude diffusée par un atome, un cristal, etc..., par l'amplitude diffusée par un électron isolé.

III-1-2) Diffusion par un atome: facteur de diffusion atomique

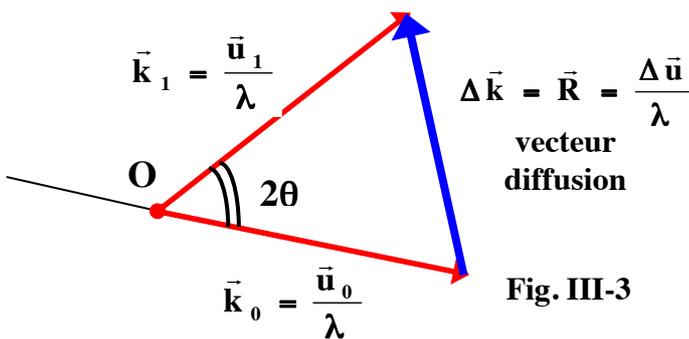


Fig. III-3

Nous allons maintenant nous intéresser à l'amplitude diffractée par un atome isolé. Plaçons-nous à une distance suffisamment grande pour que l'on puisse assimiler les ondes diffusées par chaque centre diffractant à une onde plane et considérons l'amplitude totale diffusée dans une direction donnée, de vecteur unitaire \vec{u}_1 ($\vec{k}_1 = \frac{\vec{u}_1}{\lambda}$), par la distribution de centres diffractants autour de

l'atome. Il faut additionner les amplitudes diffusées par chaque centre diffractant en tenant compte du facteur de phase.

Si la phase de l'onde passant par le noyau O de l'atome est prise comme origine des phases, nous pouvons exprimer la phase φ de l'onde diffusée par le centre diffractant "dv" autour du point P de l'atome à l'aide de la relation $\varphi = 2\pi \frac{\Delta}{\lambda}$, Δ étant l'écart de chemin optique entre le chemin optique (2) passant par P et le chemin optique de référence (1) passant par O.

Rappel sur le "chemin optique" :

Le chemin optique L s'exprime par la relation $L = \sum_i n_i l_i$ où n_i est l'indice du milieu i et l_i le trajet géométrique dans ce milieu i . Dans notre cas le trajet est dans l'air (indice des RX ≈ 1) et s'effectue depuis une source S jusqu'à un détecteur D.

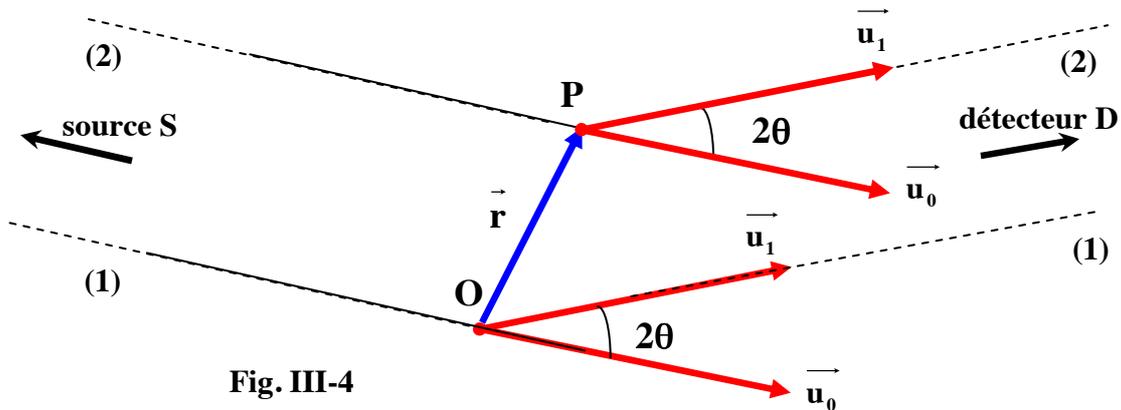


Fig. III-4

$$\begin{aligned} \text{Chemin optique de référence (par O)} & : L_0 = SO + OD = \vec{SO} \cdot \vec{u}_0 + OD \cdot \vec{u}_1 \\ \text{Chemin optique du rayon passant par P} & : L_1 = SP + PD = \vec{SP} \cdot \vec{u}_0 + \vec{PD} \cdot \vec{u}_1 \\ \text{Ecart de chemin optique} & : \Delta = L_0 - L_1 \\ \Delta = (\vec{SO} - \vec{SP}) \cdot \vec{u}_0 + (\vec{OD} - \vec{PD}) \cdot \vec{u}_1 & \text{ soit } \Delta = \vec{OP} \cdot (\vec{u}_1 - \vec{u}_0) = \vec{OP} \cdot \Delta \vec{u} = \vec{r} \cdot \Delta \vec{u} \end{aligned}$$

$$\text{d'où } \varphi = 2\pi \frac{\Delta}{\lambda} = 2\pi \vec{r} \cdot \frac{\Delta \vec{u}}{\lambda} = 2\pi \vec{r} \cdot \vec{R} \quad \text{avec}$$

$$\vec{R} = \Delta \vec{k} = \frac{\Delta \vec{u}}{\lambda} : \text{vecteur de diffusion} \quad (\text{direction : bissectrice de SOD ; module : } \frac{2 \cdot \sin \theta}{\lambda})$$

Rappel sur la densité électronique atomique ρ_a :

La densité électronique $\rho_a = dn/dv$ (dn étant le nombre d'électrons présents dans l'élément de volume dv) est fonction du rayon vecteur \vec{r} . Le nombre d'électrons Z de l'atome est donné par :

$$Z = \iiint_v \rho_a(\vec{r}) dv .$$

Si on utilise le modèle sphérique (en couches) de l'atome, ρ_a ne dépend que de la variable sphérique r et par passage aux variables sphériques (Fig. III-5) l'intégrale triple précédente

$$\text{devient une intégrale simple : } Z = \int_0^\infty \rho_a(r) \cdot 4\pi \cdot r^2 dr .$$

L'amplitude élémentaire dA diffusée dans la direction caractérisée par \vec{R} , par l'élément de volume dv autour de P est donnée par :

$$dA(\vec{R}) = 1 \cdot \exp(j\varphi) \cdot \rho_a(\vec{r}) \cdot dv = 1 \cdot \exp(j2\pi\vec{R} \cdot \vec{r}) \cdot \rho_a(\vec{r}) \cdot dv$$

L'amplitude résultante $A(\vec{R})$ diffusée par tout l'atome est donc :

$$A(\vec{R}) = \iiint_{V_{\text{atome}}} \rho_a(\vec{r}) \cdot \exp(j2\pi\vec{R} \cdot \vec{r}) \cdot dv$$

C'est la transformée de Fourier de la densité électronique atomique $\rho_a(\vec{r})$

Pour un atome isolé, on peut admettre que la densité électronique est à symétrie sphérique. On en déduit que sa transformée de Fourier l'est également et que la distribution de l'amplitude diffractée dans l'espace réciproque ne dépend que du module de \vec{R} (égal à $\frac{2 \cdot \sin \theta}{\lambda}$).

Rappels sur les variables sphériques (Fig. III-5) et l'intégrale triple en variables sphériques :

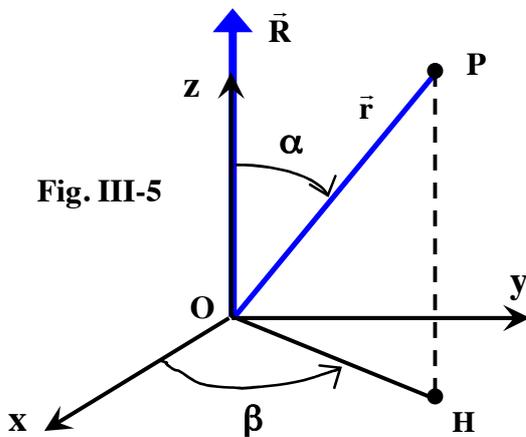


Fig. III-5

Les variables sphériques du point P sur le schéma ci-contre sont: r , α et β . Si on choisit Oz suivant \vec{R} , α est aussi l'angle entre \vec{R} et \vec{r} :

$$\Rightarrow \vec{R} \cdot \vec{r} = \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda} \right) \cdot r \cdot \cos \alpha .$$

D'autre part quand on passe des variables cartésiennes aux variables sphériques, l'expression du Jacobien sphérique conduit au remplacement de " dv " par " $r^2 \cdot \sin \alpha \cdot dr \cdot d\alpha \cdot d\beta$ ".

On intègre sur tout l'atome sphérique avec :
 $r \in [0, \infty]$, $\alpha \in [0, \pi]$, $\beta \in [0, 2\pi]$

Le calcul de l'intégrale triple : $A(R) = \iiint_{V_{\text{atome}}} \rho_a(r) \cdot \exp(j2\pi \cdot \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \cdot r \cdot \cos \alpha) \cdot r^2 \cdot \sin \alpha \cdot dr \cdot d\alpha \cdot d\beta$

conduit dans ces conditions à :

$$A(R) = \int_0^{\infty} \rho_a(r) \cdot \frac{\sin \frac{4\pi \cdot r \cdot \sin \theta}{\lambda}}{\frac{4\pi \cdot r \cdot \sin \theta}{\lambda}} \cdot 4\pi \cdot r^2 \cdot dr = f_0 \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$$

La valeur de l'amplitude diffusée par l'atome dépend alors de la fonction radiale $\rho_a(r)$ est s'exprime par une fonction " f_0 " de la variable $\frac{\sin \theta}{\lambda}$. Cette fonction " f_0 " s'appelle le facteur de diffusion atomique.

Dans les programmes utilisés en radiocristallographie, les facteurs de diffusion sont en général générés sous forme analytique à l'aide de 9 coefficients d'un polynôme du type :

$$f_0 \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) = c + \sum_{i=1,4} a_i \cdot \exp \left[-b_i \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right]$$

Les "Tables Internationales de Cristallographie" (*The International Union of Crystallography – Vol. C – Springer – 2004*) proposent des tabulations de " f_0 " en fonction de $\sin(\theta)/\lambda$, ainsi que les valeurs des coefficients des développements polynômiaux pour les différents atomes et ions.

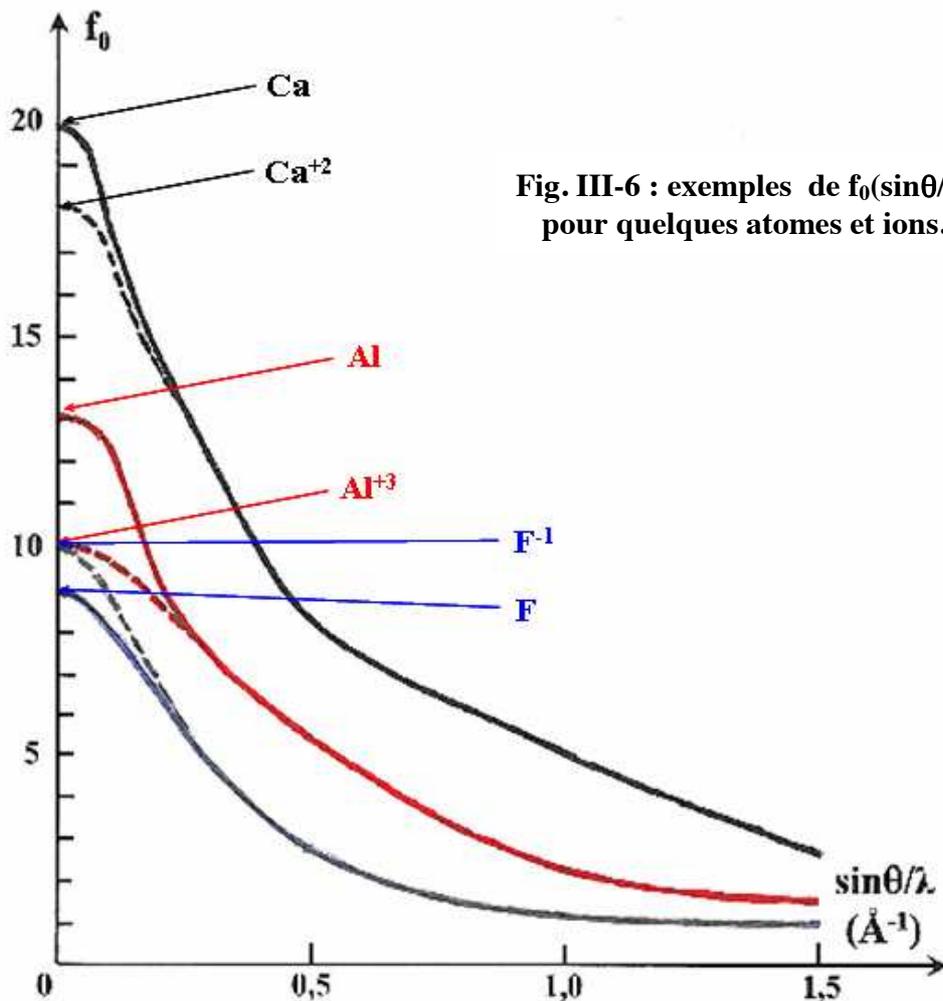


Fig. III-6 : exemples de $f_0(\sin\theta/\lambda)$ pour quelques atomes et ions.

Propriétés du facteur de diffusion illustrées par les exemples de la Fig. III-6 :

- f_0 est fonction de $\sin\theta/\lambda$ (ses valeurs sont données en "unités Thomson")
- Pour $\theta=0$, dans l'expression précédente de f_0 : $\frac{\sin x}{x} \rightarrow 1$ et $f_0 \rightarrow \int_0^\infty \rho(r) \cdot 4\pi \cdot r^2 dr = Z$
 $f_0(0)$ est donc égal au nombre d'électrons de l'atome ou de l'ion considéré.
- Les valeurs de " f_0 " d'un atome neutre et de ses ions ne se distinguent qu'aux petites valeurs de $\sin\theta/\lambda$. Les contributions aux ondes diffractées des électrons de valence sont donc surtout importantes aux petits angles.
- Pour les ions isoélectroniques F^{-1} et Al^{3+} on observe une "interférence destructrice" plus rapide en fonction de $\sin\theta/\lambda$ pour l'ion le plus gros ($r(F^{-1}) > r(Al^{3+})$).

III-1-3) Effet de l'absorption : correction de dispersion anormale

En fait, contrairement à l'hypothèse de Thomson, les électrons de la matière ne sont pas complètement libres puisqu'ils sont liés aux atomes. L'approximation est valable pour les électrons des atomes légers et ceux des couches externes des atomes lourds pour lesquels les fréquences propres sont très inférieures à la fréquence du rayonnement. Par contre les électrons des couches internes des atomes lourds ont une énergie de liaison voisine ou supérieure à celle du rayonnement. L'amplitude et la phase

du rayonnement X diffusé sont alors modifiées. Le pouvoir de diffusion devient un nombre complexe :

$$f_c = f + \Delta f' + j\Delta f''$$

On nomme cet effet : "dispersion anormale"

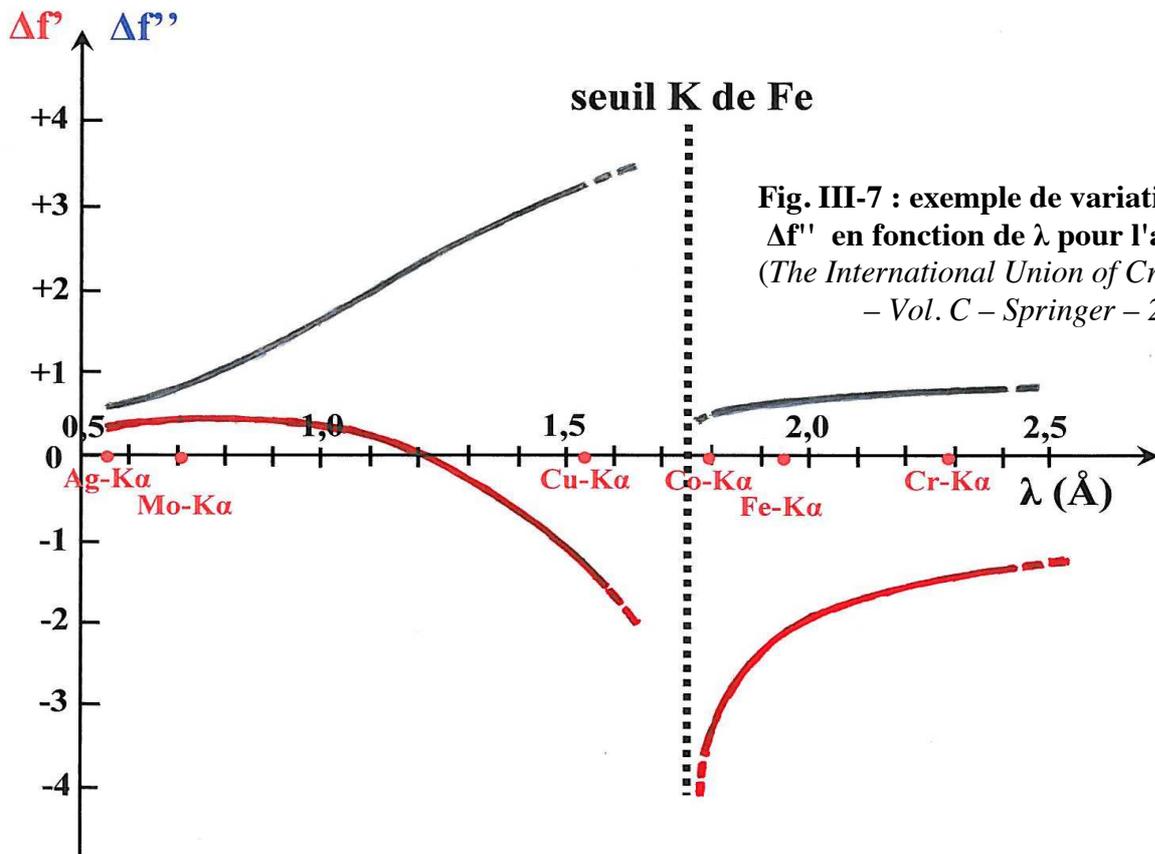


Fig. III-7 : exemple de variations de $\Delta f'$ et $\Delta f''$ en fonction de λ pour l'atome de fer
(The International Union of Crystallography
- Vol. C - Springer - 2004)

L'effet de dispersion anormale se traduit par une variation du module du facteur de diffusion et l'introduction d'un déphasage φ :

$$|f_c(\vec{R})| = [(f + \Delta f')^2 + \Delta f''^2]^{1/2} \quad \varphi = \text{Arctan}\left(\frac{\Delta f''}{f_0 + \Delta f'}\right)$$

III-1-4) Effet de l'agitation thermique: facteur de Debye

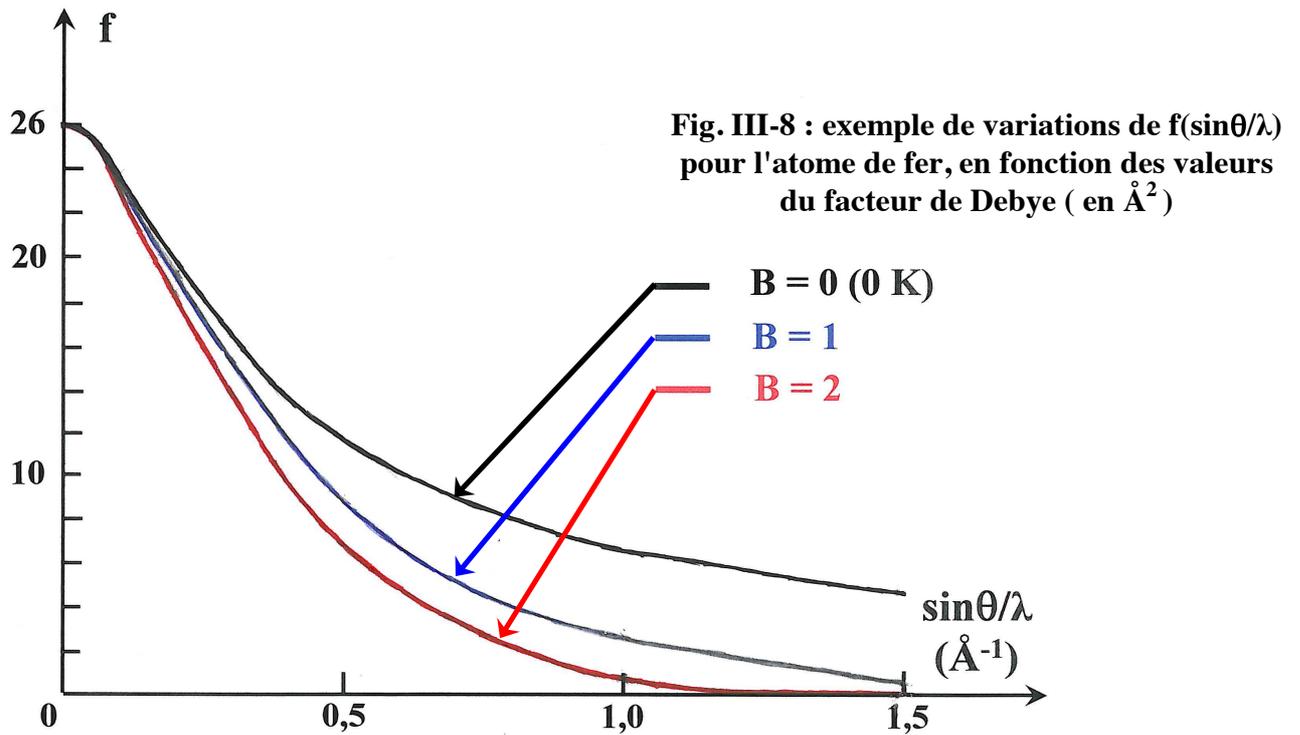
Les atomes d'un cristal sont animés de vibrations autour de leur position d'équilibre, vibrations dont l'amplitude " r " croît avec la température. La position ponctuelle de l'atome est remplacée par un nuage de probabilité de Gauss. L'amplitude du rayonnement $f_T(\vec{R})$ diffusée par l'atome agité est obtenue en multipliant $f(\vec{R})$ par la T.F. du nuage de probabilité qui est aussi une fonction de Gauss.

$$f_T(\vec{R}) = f(\vec{R}) \cdot \exp\left[-8\pi^2 \langle r^2 \rangle \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right] = f(\vec{R}) \cdot \exp\left[-8\pi^2 U \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right] = f(\vec{R}) \cdot \exp\left[-B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right]$$

U est le paramètre de déplacement atomique isotrope : $U = \langle r^2 \rangle$

B est le facteur de Debye : $B = 8\pi^2 \langle r^2 \rangle = 8\pi^2 U$ (U et B sont homogènes au carré d'une longueur)

La figure suivante montre que l'augmentation de l'agitation thermique se traduit par une diminution plus rapide de l'amplitude de diffusion atomique en fonction de $(\sin \theta / \lambda)$.

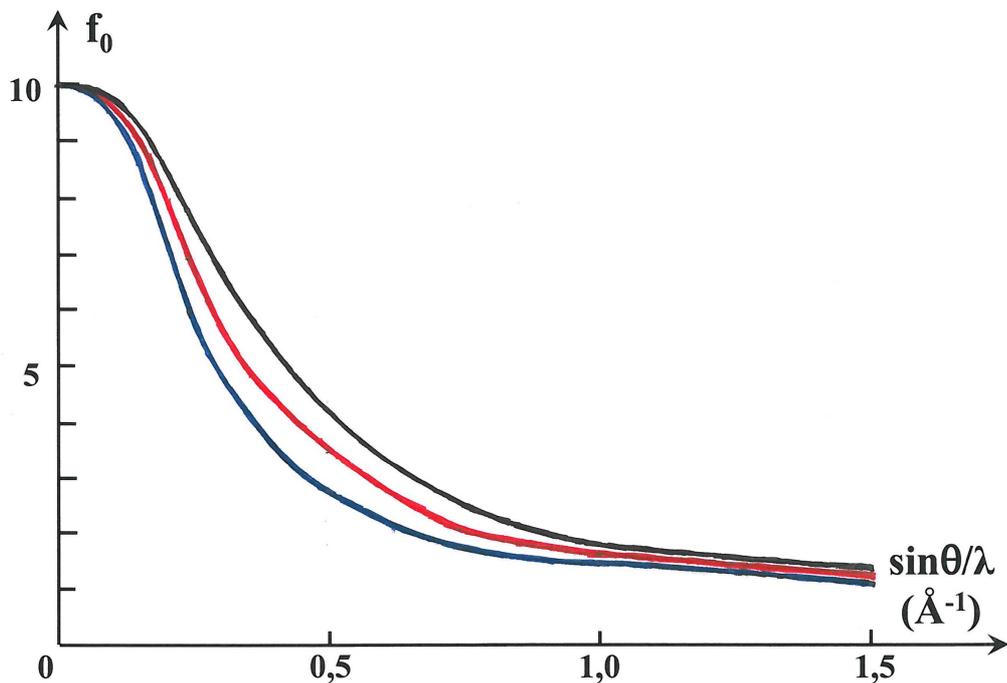


Remarques :

- Sauf pour les cristaux cubiques $U = \langle r^2 \rangle$ dépend de la direction envisagée, et il est donc nécessaire, en toute rigueur, d'introduire un **facteur de déplacement atomique anisotrope**.
- Les vibrations se transmettent d'un atome à l'autre par "phonons". L'interaction "rayonnement incident-phonons" provoque une diffusion "en dehors" des réflexions de Bragg.

exercice III-1:

Le schéma ci-dessous représente les variations de " f_0 " en fonction de $\sin(\theta)/\lambda$ pour les atome/ions isoélectroniques suivants: F^{-1} , Ne et Na^{+1} . Sachant que $r(F^{-1}) > r(Ne) > r(Na^{+1})$ (rayons atomique/ioniques) et compte tenu des remarques faites en III-1-2 et en III-1-4, faire les attributions des atome/ions pour chacune des courbes.



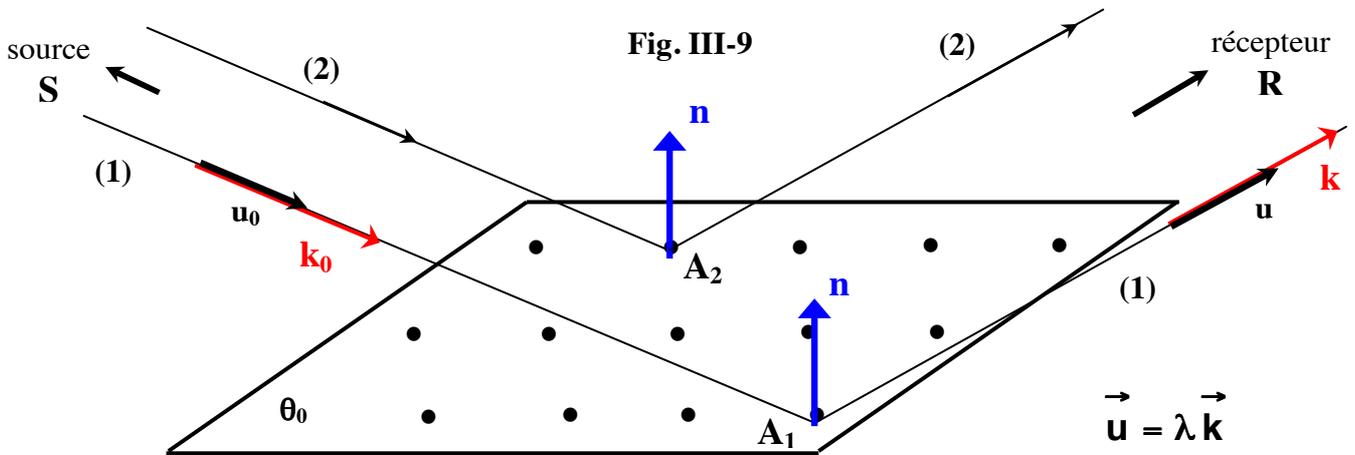
III-2) Intensité diffractée par une structure périodique :

III-2-1) Conditions d'interférences constructives - loi de Bragg

III-2-1-1) loi de Bragg

Toute structure cristalline peut être décrite à partir de positions atomiques A, B, C, D... indépendantes auxquelles on applique le réseau de translations. Si on l'applique à A, on obtient une infinité de plans d'atomes A, parallèles aux plans réticulaires (hkl) et présentant le même espacement d_{hkl} .

⇒ Conditions d'interférence constructive des ondes diffusées par un plan d'atomes « A » parallèle au plan réticulaire (hkl):



$$\text{Chemin optique du rayon (1)} : L_1 = SA_1 + A_1R = SA_1 \cdot \vec{u}_0 + A_1R \cdot \vec{u}$$

$$\text{Chemin optique du rayon (2)} : L_2 = SA_2 + A_2R = SA_2 \cdot \vec{u}_0 + A_2R \cdot \vec{u}$$

$$\text{Ecart de chemin optique} : \Delta = L_1 - L_2$$

$$\Delta = \underbrace{(SA_1 - SA_2)}_{-\vec{A_1A_2}} \cdot \vec{u}_0 + \underbrace{(A_1R - A_2R)}_{\vec{A_1A_2}} \cdot \vec{u} = \vec{A_1A_2} \cdot (\vec{u} - \vec{u}_0) = \vec{A_1A_2} \cdot \Delta \vec{u} = \lambda \cdot \vec{A_1A_2} \cdot \Delta \vec{k} = \lambda (\vec{A_1A_2} \cdot \vec{R})$$

Il y aura interférence constructive si : $\Delta = p\lambda$ ($p \in \mathbb{Z}$) ... (1)

$\Delta = \lambda (\vec{A_1A_2} \cdot \vec{R}) = p\lambda$ doit être vérifiée $\forall A_1$ et A_2 dans le plan d'atomes A .

Avec $\vec{A_1A_2}$ quelconque (1) n'est possible que si $p=0$ soit $\vec{A_1A_2} \cdot \vec{R} = 0$... (2)

(2) indique que \vec{R} est perpendiculaire au plan d'atomes ($\vec{R} = C \vec{n}$)

Conditions d'interférence constructive à rapprocher des lois de la réflexion de Descartes:

• \vec{k} est dans le plan d'incidence (\vec{k}_0, \vec{n})

• Le rayon diffusé est symétrique du rayon incident par rapport à \vec{n}

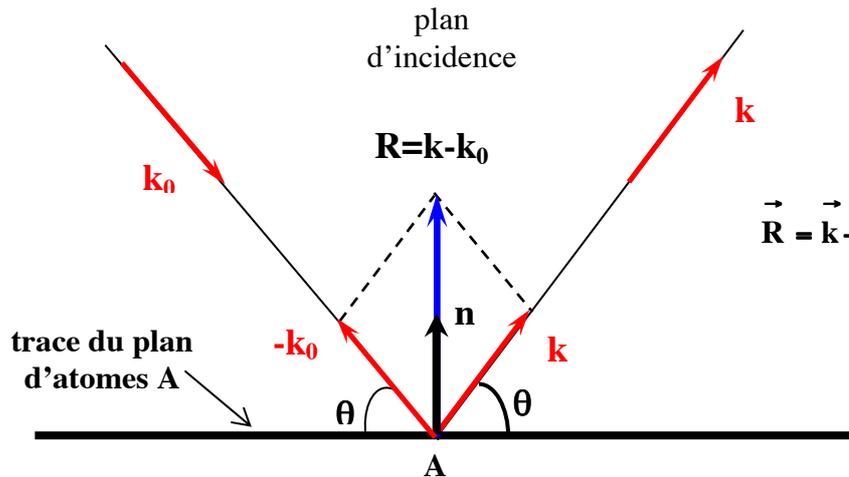


Fig. III-10

$$\vec{R} = \vec{k} - \vec{k}_0 = \left(\frac{2\sin\theta}{\lambda}\right)\vec{n}$$

⇒ Condition d'interférence constructive des ondes diffusées par les plans d'atomes « A » équidistants de " d_{hkl} ":

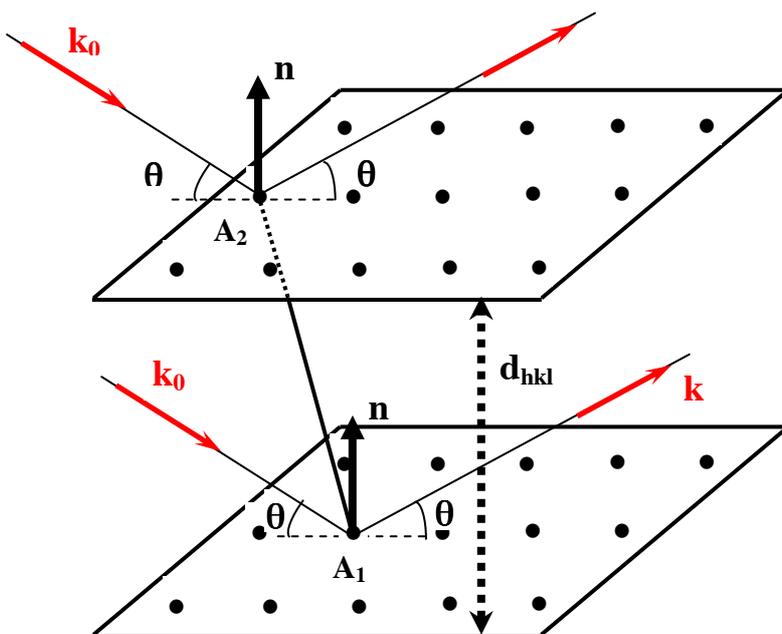


Fig. III-11

L_1 : Chemin optique pour le plan (1)
(invariant $\forall A_1 \in \text{plan (1)}$)

L_2 : Chemin optique pour le plan (2)
(invariant $\forall A_2 \in \text{plan (2)}$)

La même démonstration que précédemment permet d'établir :

$$\Delta = L_1 - L_2 = \vec{A}_1\vec{A}_2 \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = \vec{A}_1\vec{A}_2 \cdot \vec{R}$$

avec

$$\vec{R} = \left(\frac{2\sin\theta}{\lambda}\right)\vec{n} \Rightarrow \Delta = (2\sin\theta)\vec{A}_1\vec{A}_2 \cdot \vec{n}$$

Or $\forall A_1 \in \text{plan (1)}$ et $\forall A_2 \in \text{plan (2)}$: $\vec{A}_1\vec{A}_2 \cdot \vec{n} = d_{hkl} \Rightarrow \Delta = 2d_{hkl}\sin\theta$

Il y aura donc interférence constructive pour tous les atomes de type A de la structure si :

Relation de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = p\lambda$$

$p \in \mathbb{Z}_+$ est l'ordre d'interférence

⇒ Il est évident que le même raisonnement appliqué aux atomes B (ou C, ou D, etc...) permet de montrer qu'il y a aussi interférence constructive pour les atomes B (ou C, ou D, etc...) dans les mêmes conditions de Bragg. On dit, par abus de langage, qu'on obtient la "réflexion" sur le plan (hkl) quand la relation de Bragg est satisfaite.

III-2-1-2) remarques pratiques importantes sur la relation de Bragg : $2d_{hkl}\sin\theta=p\lambda$:

- Une "réflexion (hkl)" ne peut être observée que si le plan réticulaire correspondant fait avec le rayon incident monochromatique un "angle de Bragg" bien précis.
- L'"angle de Bragg" θ n'est pas l'angle d'incidence de l'optique, mais son complément.
- Le rayon "réfléchi" par le plan (hkl) et le rayon incident font un angle $2\theta_{hkl}$
- En "cristallographie pratique", on ne parle plus d'"ordre d'interférence" et on utilise la relation de Bragg sous la forme :

$$2(d_{hkl}/p)\sin\theta = 2d_{h'k'l'}\sin\theta = \lambda$$

avec $h' = ph$, $k' = pk$, $l' = pl$

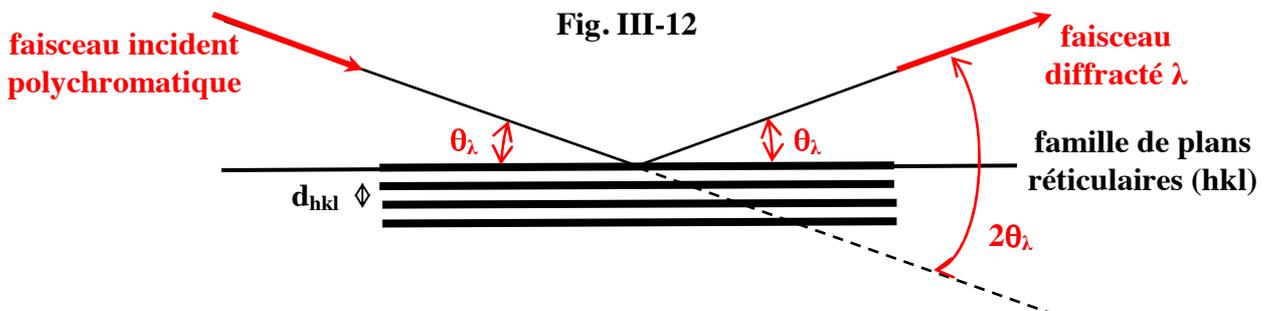
Exemple : Pour un réseau P , on parlera de "la réflexion (420) au lieu de parler de la réflexion d'ordre 2 sur le plan (210) (en contradiction avec la définition d'indices premiers entre eux !..).

III-2-1-3) principe du monochromateur monocristallin

Pour les expériences de diffraction qui nécessitent un **faisceau monochromatique de RX**, l'utilisation d'un simple **filtre** (II-3-3-2) peut parfois être insuffisante: le doublet $K\alpha_1 - K\alpha_2$ n'est pas résolu et la présence, même fortement atténuée, du reste du spectre d'émission peut être gênante.

La solution consiste à utiliser un **monochromateur à monocristal, taillé parallèlement à une famille de plans réticulaires (hkl)**. Lorsque, pour la longueur d'onde λ choisie, le faisceau incident polychromatique fait avec la surface du monocristal l'angle de Bragg θ_λ tel que $2d_{hkl}\sin\theta_\lambda = \lambda$, on obtient un faisceau diffracté de longueur d'onde λ .

- *illustration du principe avec lame plane et faisceaux parallèles*



remarque: on cherche en général à sélectionner la raie $K\alpha_1$ de l'anticathode utilisée, mais on peut noter que le même angle de Bragg θ_λ permet aussi de sélectionner l'ordre 2 de $\lambda/2$, l'ordre 3 de $\lambda/3$,... l'ordre n de λ/n . Ces autres radiations appartiennent au fond continu et ont donc des intensités très faibles par rapport à celle de $\lambda-K\alpha_1$.

exercice III-2:

Le fluorure de lithium LiF cristallise dans le groupe d'espace cubique $Fm\bar{3}m$ avec un paramètre de maille $a=4,026\text{\AA}$. La réflexion d'intensité maximum est la réflexion (2 0 0). On veut sélectionner la raie $\lambda-K\alpha=1,54\text{\AA}$ d'une anticathode de cuivre. Comment doit-on positionner un monochromateur de LiF taillé parallèlement au plan (2 0 0) par rapport au faisceau incident?

Avec un monochromateur plan, pour obtenir un faisceau parallèle fin, seule une petite partie de la surface doit être éclairée. **Il y a donc une perte importante d'intensité.** Afin d'éviter cet

inconvenient et de pouvoir utiliser une plus grande surface du monochromateur, **il est possible de courber le monocristal.**

- **monochromateur cylindrique symétrique de Johansson**

C'est un monochromateur cylindrique à focalisation rigoureuse. A partir d'une lame monocristalline plane à faces parallèles à la famille de plans réticulaires souhaitée, il s'agit d'obtenir un **rayon de courbure R pour la face d'incidence** (qui reçoit les RX), et un **rayon de courbure 2R pour la famille de plans réticulaires**. Ce résultat est obtenu en taillant la face plane d'incidence de la lame monocristalline en face concave cylindrique de rayon **2R**, puis en courbant cette même face sur un cylindre de rayon **R** (Fig. III-13).

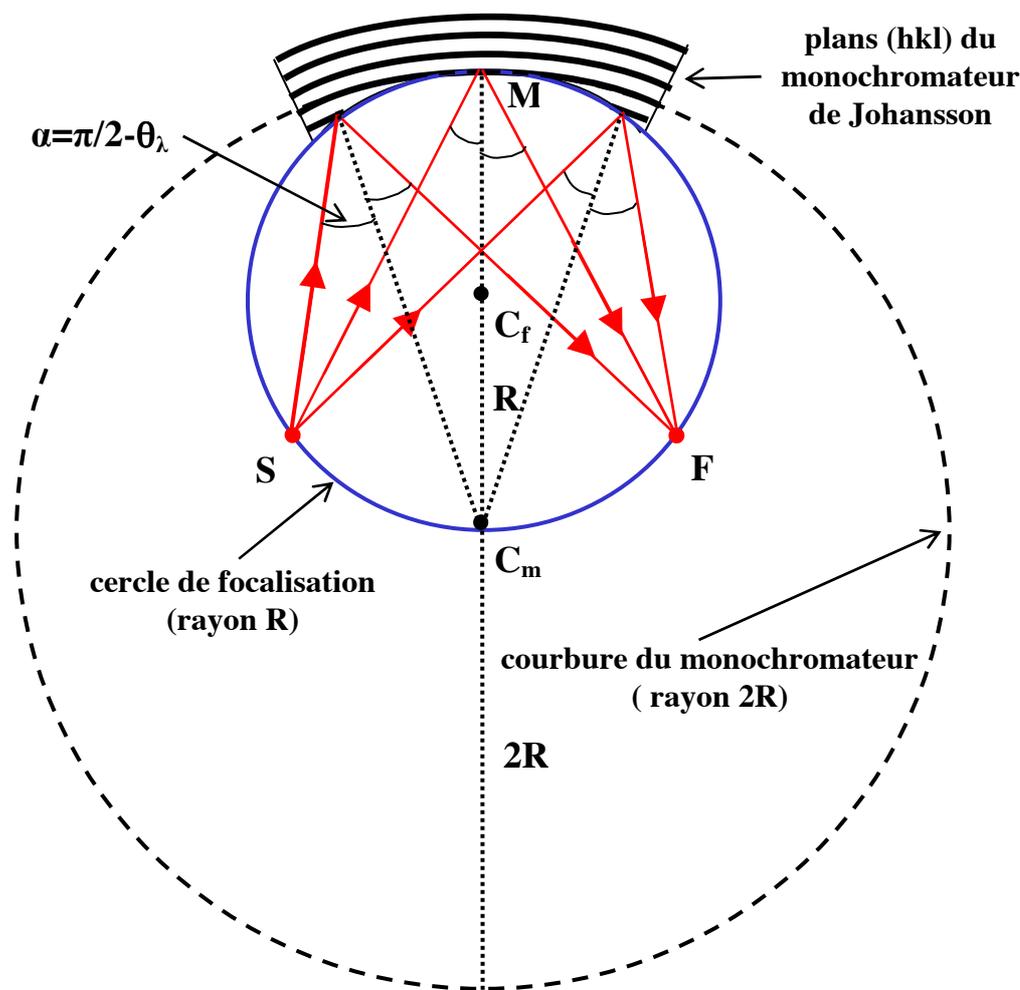


Fig. III-13

rappel de géométrie: des angles inscrits dans un cercle qui interceptent des arcs égaux, sont égaux (et réciproquement).

A partir du rappel précédent il est facile de comprendre que tous les rayons issus de S qui font l'angle de Bragg θ_λ avec les plans courbés (hkl) du monochromateur viennent converger au point de focalisation F. S et F sont symétriques par rapport à la trace du plan de symétrie $C_m C_f M$. Si S est une source linéaire parallèle aux génératrices du cylindre, il en est de même pour la ligne de focalisation.

Avec un tel monochromateur on peut isoler la radiation $K\alpha_1$, et F constitue alors un foyer linéaire monochromatique.

exemple: les diffractomètres de poudres dits " $K\alpha_1$ " sont très souvent équipés d'un monochromateur avant (placé sur le faisceau incident) de type Johansson symétrique qui utilise un cristal de germanium.

exercice III-3:

Ge cristallise dans le groupe d'espace cubique Fd3m (n° 227) avec un paramètre de maille $a=5,6576\text{\AA}$. Le monochromateur Ge utilise la réflexion d'intensité maximum (1 1 1). On veut sélectionner la raie $\lambda\text{-K}\alpha 1=1,54060\text{\AA}$ d'une anticathode de cuivre. Calculer θ_λ .

• **monochromateur cylindrique dissymétrique de Guinier**

Pour des questions d'encombrement dans certains montages expérimentaux, il peut être intéressant que S et F ne soient plus symétriques. La méthode de Guinier consiste à obtenir une dissymétrie en taillant la lame monocristalline avec un petit angle α (quelques degrés) par rapport à la famille de plans (hkl) utilisée. Ainsi, après courbure du monochromateur, C_fM n'est plus perpendiculaire aux plans (hkl) et n'est plus la trace d'un plan de symétrie entre S et F (Fig. III-14).

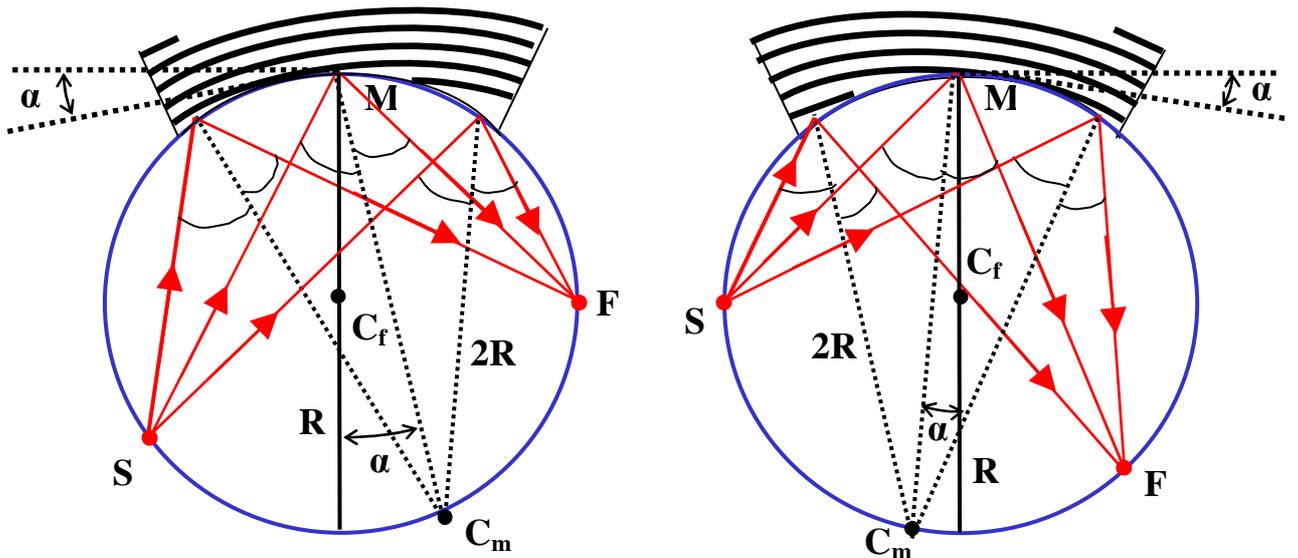


Fig. III-14

exemple: la chambre de Guinier à films (IV-2-2) est équipée d'un tel **monochromateur dissymétrique**. Le **crystal utilisé** est en général un **crystal de quartz (SiO₂)** qui **permet d'isoler la radiation K α 1**.

exercice III-4:

Le quartz cristallise dans le groupe d'espace trigonal F3₂21 (n° 154) avec les paramètre de maille: $a=b=4,9134\text{\AA}$ et $c=5,4052\text{\AA}$. La réflexion utilisée est la réflexion d'intensité maximum (1 0 (-1) 1). On veut sélectionner la raie $\lambda\text{-K}\alpha 1=1,54060\text{\AA}$ d'une anticathode de cuivre. Calculer θ_λ .

III-2-2) Nature du vecteur diffusion \vec{R} - construction d'Ewald

III-2-2-1) nature du vecteur diffusion \vec{R}

On a démontré qu'il n'y a interférences constructives que dans les directions définies par :

$$\vec{R} = \vec{k} - \vec{k}_0 = \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right) \vec{n} .$$

\vec{n} étant le vecteur unitaire perpendiculaire au plan (hkl) $\Rightarrow \vec{R}$ est **perpendiculaire au plan (hkl)**.

D'autre part la relation de Bragg indique :

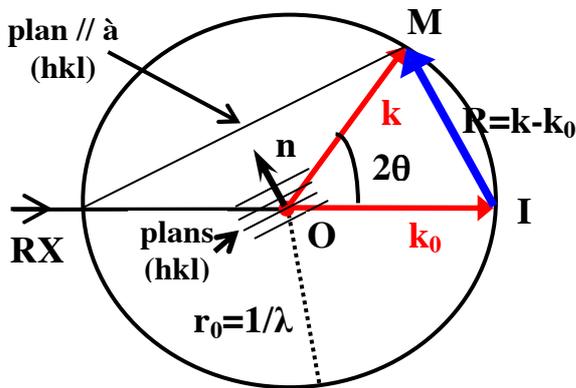
$$\left| \vec{R} \right| = \left| \vec{k} - \vec{k}_0 \right| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}} = N_{hkl}^* \quad (\text{norme du vecteur réciproque } N_{hkl}^* \text{ (I-1-2)})$$

On en conclut que le vecteur diffusion \vec{R}_{hkl} est équipollent au vecteur réciproque N_{hkl}^*

\Rightarrow les vecteurs diffusion \vec{R} possibles sont des vecteurs du réseau réciproque.

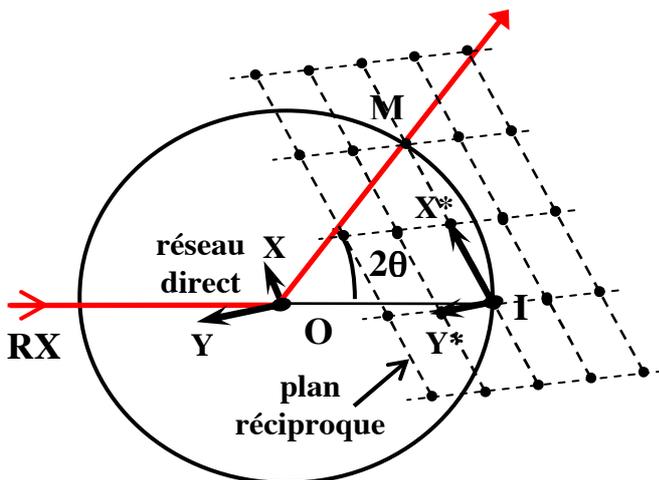
III-2-2-2) construction d'Ewald

- sphère d'Ewald (Fig. III-15)



Le cristal diffracteur est en O et il reçoit un rayonnement de vecteur d'onde \vec{k}_0 . La "sphère d'Ewald" est la sphère $(O, r_0 = \frac{1}{\lambda})$. Si le rayon incident coupe la sphère en I, le chapitre précédent indique que \vec{OM} correspondra à un rayon diffracté si le vecteur diffusion $\vec{R} = \vec{IM}$ est un vecteur du réseau réciproque.

- construction d'Ewald (Fig. III-16)



Au centre O de la sphère on dessine le **réseau direct** associé au cristal. En I comme origine on dessine le **réseau réciproque** correspondant au réseau direct précédent. Si on fait tourner le monocristal en O, il s'en suit une **rotation du réseau direct** et la **rotation correspondante du réseau réciproque**. Chaque fois que dans ce mouvement un nœud M du réseau réciproque "perce" la sphère d'Ewald, \vec{IM} est un vecteur diffusion et \vec{OM} un rayon diffracté possible.

Une chambre de diffraction est caractérisée par un rayon fini R_0 de la sphère (exemples : 5 ou 6 cm). L'interprétation nécessite donc de réaliser un **schéma homothétique** du précédent en multipliant tout par le facteur $R_0 \lambda$. En particulier le réseau réciproque d'origine I sera calculé à partir des relations de définition homothétiques :

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = A_{ij} \quad \text{avec} \quad A_{ij} = R_0 \lambda \text{ si } i=j \text{ et } A_{ij} = 0 \text{ si } i \neq j$$

III-2-3) Amplitude diffractée - facteur de structure

Nous allons chercher l'expression de l'amplitude diffractée $A(\vec{R})$ dans la direction caractérisée par le vecteur de diffusion \vec{R} , par interférences constructives dans le cadre de l'approche cinématique.

L'origine O de la base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ du réseau de translations étant fixée, les positions atomiques A, B, C, \dots sont repérées par leurs coordonnées réduites $(x_A, y_A, z_A), (x_B, y_B, z_B), (x_C, y_C, z_C) \dots$

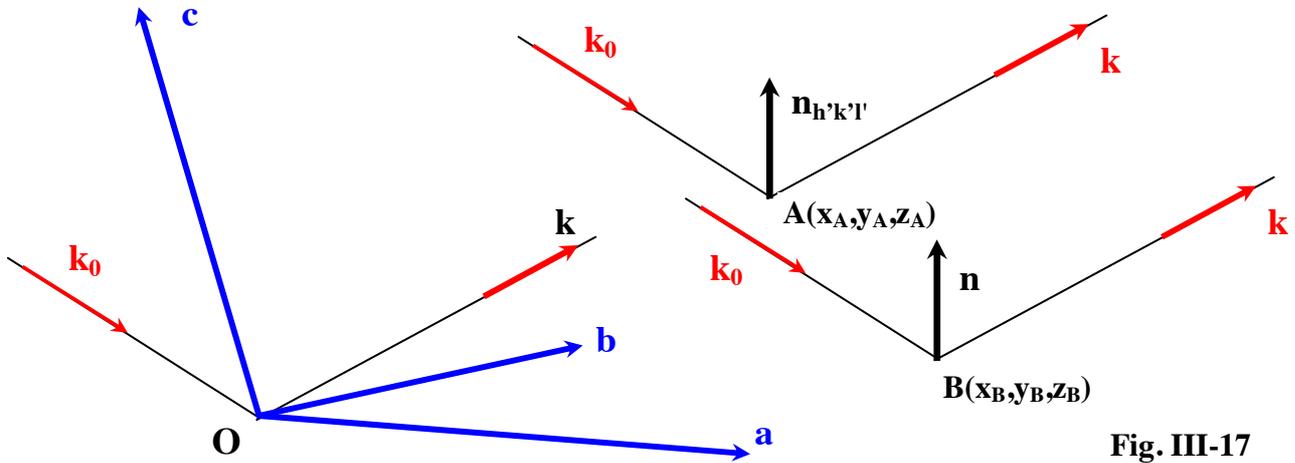


Fig. III-17

On prend comme origine des phases celle d'un rayon qui serait diffusé par l'origine O :

$$\Delta_A = \lambda \cdot \vec{OA} \cdot \vec{R} = (2 \sin \theta) \vec{OA} \cdot \vec{n}$$

avec $2 \sin \theta = \lambda / d_{hkl}$ et $\vec{OA} = x_A \vec{a} + y_A \vec{b} + z_A \vec{c}$

$$\Rightarrow \Delta_A = \lambda \cdot \left(x_A \frac{\vec{a} \cdot \vec{n}}{d} + y_A \frac{\vec{b} \cdot \vec{n}}{d} + z_A \frac{\vec{c} \cdot \vec{n}}{d} \right) = \lambda \cdot (hx_A + ky_A + lz_A) \quad (\text{cf. I-1-1-3})$$

d'où la phase φ_A des ondes diffusées par les atomes A : $\varphi_A = \frac{2\pi \cdot \Delta_A}{\lambda} = 2\pi(hx_A + ky_A + lz_A)$

De la même façon, pour les atomes de types B : $\varphi_B = \frac{2\pi \cdot \Delta_B}{\lambda} = 2\pi(hx_B + ky_B + lz_B)$

etc...(pour C, D, \dots)

Si il y a N_A atomes de type A (facteur de diffusion f_A), N_B atomes de type B (facteur de diffusion f_B), etc... :

- amplitude complexe diffusée par les atomes A :

$$\underline{F}_A = N_A \cdot f_A \cdot e^{i2\pi(hx_A + ky_A + lz_A)}$$

- amplitude complexe diffusée par les atomes B :

$$\underline{F}_B = N_B \cdot f_B \cdot e^{i2\pi(hx_B + ky_B + lz_B)}$$

- etc...

L'amplitude complexe résultante : $\underline{F}(hkl) = \underline{F}_A + \underline{F}_B + \dots = \sum_i N_i f_i e^{i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)}$

est appelée **facteur de structure pour le plan $(h \ k \ l)$** et l'intensité diffractée est:

$$I(h \ k \ l) = \underline{F}(h \ k \ l) \cdot \overline{\underline{F}(h \ k \ l)}$$

remarque:

on peut démontrer aussi que l'amplitude complexe diffractée $\underline{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{R}})$ (\equiv "facteur de structure" $\underline{\mathbf{F}}(\mathbf{h} \ \mathbf{k} \ \mathbf{l})$) est la transformée de Fourier de la densité électronique $\rho(\vec{\mathbf{r}})$:

$$\underline{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{R}}) = \iiint_{\text{Vstructure}} \rho(\vec{\mathbf{r}}) \cdot \exp(-j2\pi \cdot \vec{\mathbf{R}} \cdot \vec{\mathbf{r}}) \cdot d\mathbf{v} = \sum_i \mathbf{f}_i \cdot \exp(-j2\pi \cdot (\mathbf{h}x_i + \mathbf{k}y_i + \mathbf{l}z_i)) = \underline{\mathbf{F}}(\mathbf{h} \ \mathbf{k} \ \mathbf{l})$$

III-2-4) Loi de Friedel

$$\mathbf{I}(\mathbf{h} \ \mathbf{k} \ \mathbf{l}) = \underline{\mathbf{F}}(\mathbf{h} \ \mathbf{k} \ \mathbf{l}) \cdot \overline{\underline{\mathbf{F}}(\mathbf{h} \ \mathbf{k} \ \mathbf{l})} \quad \text{et} \quad \mathbf{I}(\bar{\mathbf{h}} \ \bar{\mathbf{k}} \ \bar{\mathbf{l}}) = \underline{\mathbf{F}}(\bar{\mathbf{h}} \ \bar{\mathbf{k}} \ \bar{\mathbf{l}}) \cdot \overline{\underline{\mathbf{F}}(\bar{\mathbf{h}} \ \bar{\mathbf{k}} \ \bar{\mathbf{l}})}$$

$$\underline{\mathbf{F}}(\mathbf{h} \ \mathbf{k} \ \mathbf{l}) = \sum_i \mathbf{f}_i \cdot \exp(-j2\pi \cdot (\mathbf{h}x_i + \mathbf{k}y_i + \mathbf{l}z_i)) \quad \overline{\underline{\mathbf{F}}(\mathbf{h} \ \mathbf{k} \ \mathbf{l})} = \sum_i \bar{\mathbf{f}}_i \cdot \exp(+j2\pi \cdot (\mathbf{h}x_i + \mathbf{k}y_i + \mathbf{l}z_i))$$

Si l'effet de dispersion anormale est faible : $\bar{\mathbf{f}}_i \approx \mathbf{f}_i$

$$\Rightarrow \quad \underline{\mathbf{F}}(\mathbf{h} \ \mathbf{k} \ \mathbf{l}) = \underline{\mathbf{F}}(\bar{\mathbf{h}} \ \bar{\mathbf{k}} \ \bar{\mathbf{l}}) \quad \text{et} \quad \overline{\underline{\mathbf{F}}(\bar{\mathbf{h}} \ \bar{\mathbf{k}} \ \bar{\mathbf{l}})} = \underline{\mathbf{F}}(\mathbf{h} \ \mathbf{k} \ \mathbf{l})$$

$$\Rightarrow \quad \text{Loi de Friedel :} \quad \boxed{\mathbf{I}(\mathbf{h} \ \mathbf{k} \ \mathbf{l}) = \mathbf{I}(\bar{\mathbf{h}} \ \bar{\mathbf{k}} \ \bar{\mathbf{l}})}$$

Si on compare les intensités des réflexions sur les deux faces opposées d'un plan (h k l), **la figure de diffraction possède toujours un centre de symétrie, même si le cristal est non-centrosymétrique.** A cause de la loi de Friedel, dans le cas d'un effet de dispersion anormale faible, les méthodes de diffraction permettent de définir la classe de Laue d'un cristal mais pas son groupe ponctuel.

III-2-5) Extinctions systématiques

III-2-5-1) Extinctions dues au mode de réseau.

Dans le cas d'un réseau primitif P la répartition en types d'atomes A,B,C,... est basée sur leurs indépendances par rapport au réseau de translations défini par la base (a , b , c). En fait, nous avons vu (I-2-3-5), **qu'il existe quatorze modes de réseaux de Bravais. Les translations supplémentaires induisent des "extinctions systématiques" pour certaines "réflexions de plans réticulaires (hkl)".**

Exemple du mode de réseau I (noeud supplémentaire en (1/2,1/2,1/2)) :

Dans un tel réseau, à chaque atome A_1 de type A (x_A, y_A, z_A) correspond un autre atome A_2 du même type A ($x_A+1/2, y_A+1/2, z_A+1/2$). Le calcul du facteur de structure

$\underline{\mathbf{F}}(\mathbf{hkl}) = \sum_j \mathbf{N}_j \mathbf{f}_j e^{i2\pi(\mathbf{h}'x_j + \mathbf{k}'y_j + \mathbf{l}'z_j)}$ peut donc être décomposé en somme de paires de type A_1-A_2 :

$$\underline{\mathbf{F}}_{A_1-A_2}(\mathbf{hkl}) = \mathbf{f}_A (e^{i2\pi(\mathbf{h}x_A + \mathbf{k}y_A + \mathbf{l}z_A)} + e^{i2\pi(\mathbf{h}(x_A+1/2) + \mathbf{k}(y_A+1/2) + \mathbf{l}(z_A+1/2))})$$

$$\text{soit} \quad \underline{\mathbf{F}}_{A_1-A_2}(\mathbf{hkl}) = \mathbf{f}_A e^{i2\pi(\mathbf{h}x_A + \mathbf{k}y_A + \mathbf{l}z_A)} (1 + e^{i\pi(\mathbf{h}+\mathbf{k}+\mathbf{l})})$$

on aura donc: $\underline{\mathbf{F}}_{A_1-A_2}(\mathbf{hkl}) = 2\mathbf{f}_A e^{i2\pi(\mathbf{h}x_A + \mathbf{k}y_A + \mathbf{l}z_A)}$ si (h+k+l) est pair

et $\underline{\mathbf{F}}_{A_1-A_2}(\mathbf{hkl}) = 0$ si (h+k+l) est impair

Il y a donc "extinction" (I(hkl)=0) si h+k+l est impair

Le même type de calcul peut être fait pour les autres modes de réseaux. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

"mode de réseau"	notation	noeud(s) supplémentaire(s)	extinctions systématiques pour les réflexions (hkl)
centré	I	centre de la maille	$h+k+l \neq 2n$
faces centrées	F	centres de toutes les faces	h, k, l de parités mixtes
base centrée	A	centre face (b,c)	$k+l \neq 2n$
	B	centre face (c,a)	$l+h \neq 2n$
	C	centre face (a,b)	$h+k \neq 2n$
rhomboédrique (système trigonal)	R	$2/3, 1/3, 1/3$ et $1/3, 2/3, 2/3$	$-h+k+l \neq 3n$

exercice III-5 : retrouver les règles d'extinctions pour les modes de réseaux C et F.

Remarque :

Rappel des règles générales de définition des indices de Miller des familles de plans réticulaires pour les divers cas de modes de réseau (I-2-3-6) :

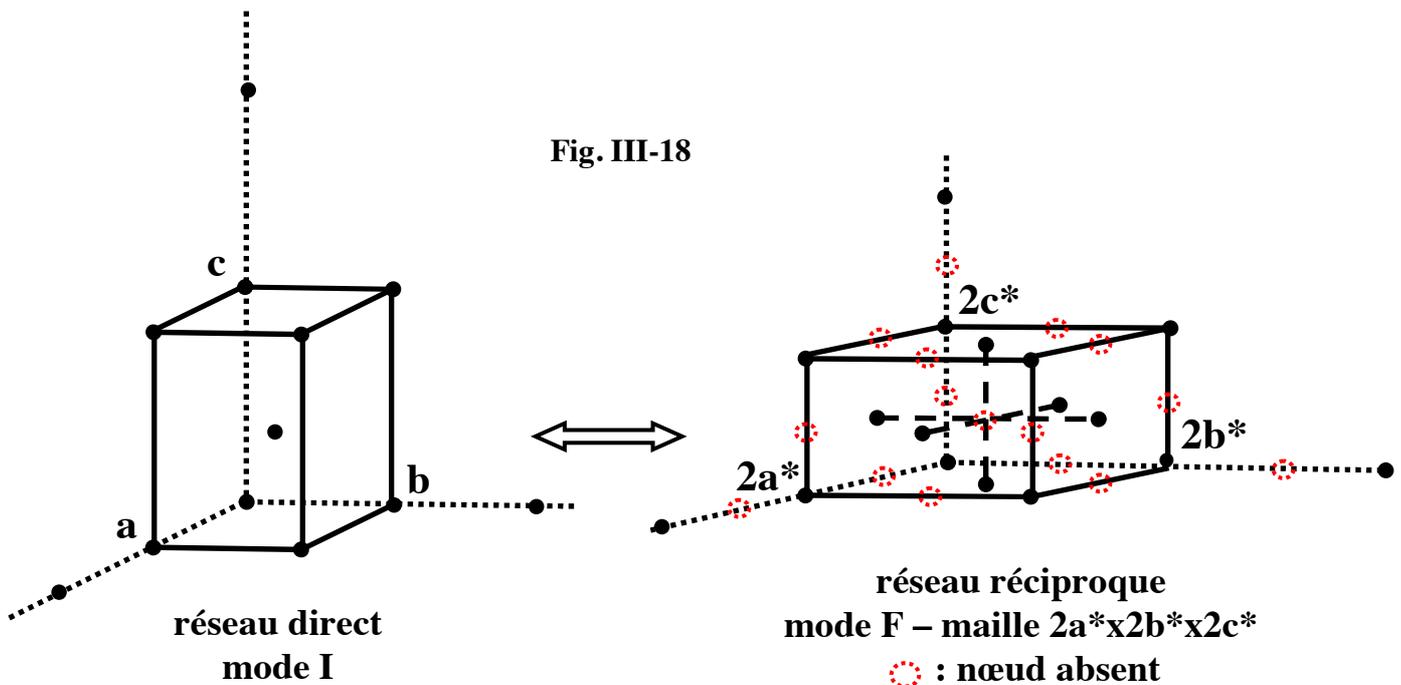
mode de réseau	règles de définition pour les indices de Miller des familles de plans réticulaires (hkl) (h, k et l sont des entiers relatifs)
P	h, k et l premiers entre eux
I	$h+k+l = 2n$ <u>et</u> h, k, l <u>et</u> n premiers entre eux
A	$k+l = 2n$ <u>et</u> k, l <u>et</u> n premiers entre eux
B	$l+h = 2n$ <u>et</u> h, l <u>et</u> n premiers entre eux
C	$h+k = 2n$ <u>et</u> h, k <u>et</u> n premiers entre eux
F	$k+l = 2n$; $l+h = 2n'$; ($\Rightarrow h+k = 2n''$) \Rightarrow h, k et l ont même parité (tous pairs ou tous impairs) <u>et</u> n, n' et n'' premiers entre eux
R	$-h+k+l = 3n$ <u>et</u> h, k, l et n premiers entre eux

On voit donc que les indices de Miller (hkl) qui ne vérifient pas les règles d'existence des réflexions dues aux modes de réseaux, ne sont pas des indices de familles de plans réticulaires tels que nous les avons défini en I-2-3-6. Par exemple nous avons montré que, dans le cas d'un mode de réseau I, les "familles (1 0 0) ou (1 1 1)" ne contiennent pas tous les noeuds.

Les règles de définition des indices de Miller sont donc redondantes avec les "règles d'existence des réflexions" dues aux modes de réseaux.

Interprétation des extinctions systématiques dues aux modes de réseau direct à l'aide des réseaux réciproques associés :

A un mode particulier du réseau direct correspond un mode particulier du réseau réciproque. La Fig.III-18 illustre le cas d'un **mode de réseau direct "I"** auquel correspond un **réseau réciproque de mode "F"** avec une maille de paramètres doublés. Les noeuds absents de ce réseau réciproque avec la maille simple sont les noeuds d'indices "hkl" tels que $h+k+l \neq 2n$. Avec la représentation d'Ewald on comprend que les raies de diffraction observées correspondant aux intersections de la sphère d'Ewald par les noeuds du réseau réciproque auront des indices de Miller tels que $h+k+l = 2n$.



Ce résultat peut être généralisé aux différents modes de réseau direct et les "règles d'existence des réflexions" correspondent aux "règles d'existence des noeuds du réseau réciproque" associé.

exercice III-6 :

Vérifier que:

- à un mode de réseau direct "F" correspond un réseau réciproque avec le mode "I" pour une maille de paramètres doublés ($2a^*, 2b^*, 2c^*$).
- à un mode de réseau direct "C" correspond un réseau réciproque avec aussi le mode "C" pour une maille de paramètres ($2a^*, 2b^*, c^*$).

résumé sur la pratique courante en radiocristallographie:

- dans le cas d'un réseau P, au lieu de parler de l' "ordre de diffraction" avec des indices de Miller premiers entre eux, on utilise des indices de Miller multipliés par cet "ordre".

exemple: on parle de la "réflexion (4 2 0)" au lieu de parler de "l'harmonique d'ordre 2 pour la famille de plans réticulaires (2 1 0)".

- dans le cas du réseau d'une maille multiple (A, B, C, I, F ou R) on utilise aussi des indices de Miller multipliés par "l'ordre de diffraction" et les règles de définitions des indices de Miller sont remplacées par les "règles d'existence des réflexions liées aux modes de réseau".

exemples:

- pour un mode I : (4 2 0) est une réflexion d'ordre 1.
(4 2 2) est l'harmonique d'ordre 2 pour la famille de plans réticulaires (2 1 1)
- pour un mode R : (2 2 3) est une réflexion d'ordre 1.
(4 2 2) est l'harmonique d'ordre 2 pour la famille de plans réticulaires (2 1 1).

Dans "l'usage pratique" il est en effet plus simple d'attribuer aux raies de diffraction observées des "indices de Miller généraux" (sans se préoccuper des règles de définition), puis d'entreprendre une recherche de mode de réseau basée sur les "règles d'existence". C'est ce côté pratique que nous adopterons dans les chapitres suivants.

III-2-5-2) Extinctions dues aux éléments de symétrie translatore.

Outre les extinctions générales produites par le mode de réseau, d'autres éléments de symétrie avec translations, dans le groupe d'espace envisagé, peuvent induire des extinctions plus particulières :

• les plans de glissement :

règles particulières d'extinctions pour les réflexions (hk0), (0kl) ou (h0l).

exemples :

plan a // (001)	(hk0) : $h \neq 2n$
plan a // (010)	(h0l) : $h \neq 2n$
plan n // (001)	(hk0) : $h+k \neq 2n$

• les axes hélicoïdaux :

règles particulières d'extinctions pour les réflexions (h00), (0k0) ou (00l).

exemples :

axe 2 ₁ suivant [010]	(0k0) : $k \neq 2n$
axe 4 ₁ suivant [001]	(00l) : $l \neq 4n$

exercice III-7 : dans la cas d'un axe z_1 suivant $[010]$ (\Rightarrow à chaque atome A_1 de type $A(x_A, y_A, z_A)$ correspond un autre atome A_2 du même type $A(-x_A, y_A+1/2, -z_A)$), **retrouver la règle d'extinction pour les réflexions $(0k0)$.**

III-3) Intensité intégrée cinématique pour un petit cristal

Les relations précédentes (loi de Bragg, facteurs de structure...) ont été établies en considérant un **petit cristal (hypothèse cinématique)**, avec un **réseau de translations parfait**, placé dans un **faisceau de rayons X parallèles** supposé **monochromatique**.

III-3-1) Mosaïcité du cristal et divergence du faisceau incident

Dans la pratique expérimentale (chapitre IV), les **crystallites de la poudre réelle présentent une certaine mosaïcité** (accolements de monocristaux parfaits qui présentent de légères désorientations relatives), et le **faisceau incident est légèrement divergent** avec un défaut de monochromaticité.

Si on tient compte de ces facteurs **l'intensité diffractée lors du passage à la condition de Bragg n'est plus récupérée sur un "pic de Dirac" mais sur une "raie de diffraction" qui présente une certaine largeur angulaire.**

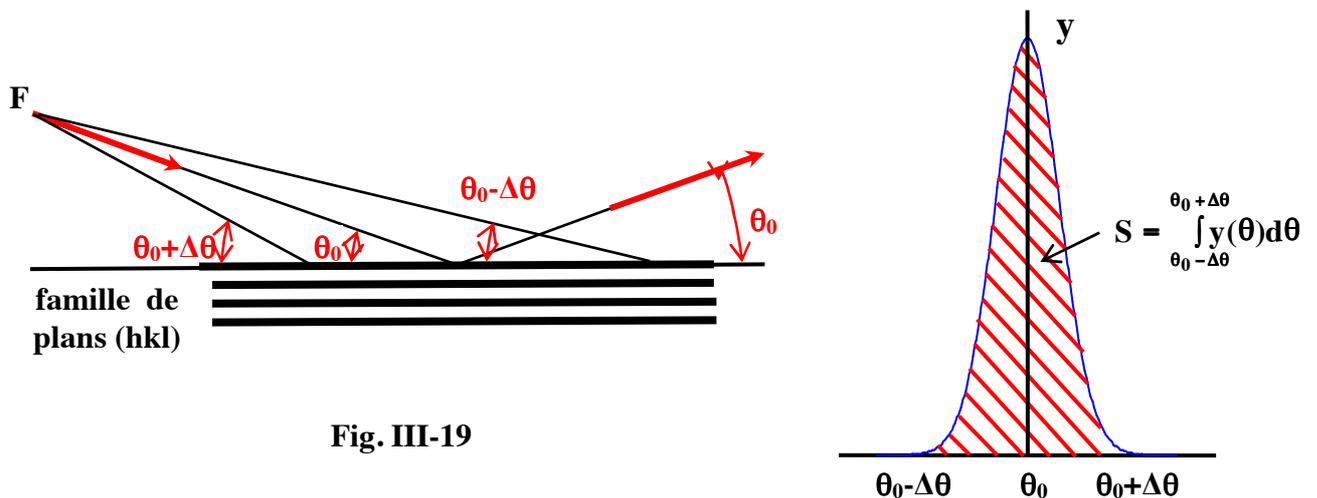


Fig. III-19

La surface " $S_{(hkl)}$ " de la raie de diffraction est l'**intensité intégrée de la réflexion (hkl)** .

Le **pouvoir réflecteur "P"** du cristal est le rapport: $P = S/I_0$.

III-3-2) Fonction d'interférence

Si les nombres de mailles N_1, N_2, N_3 , correspondant aux limites du domaine de cohérence suivant les 3 directions a, b et c , sont **très grands**, les **réflexions enregistrées sont assimilables à des pics de Dirac** affectés de l'intensité : $I_{hkl} = K |F_{hkl}|^2$.

Si N_1, N_2 et N_3 ont des **valeurs faibles**, un calcul plus complet que celui effectué en III-2-3, qui tient compte du nombre de mailles présentes dans le cristal, montre que l'intensité diffractée est modulée par la **fonction d'interférence "G"** telle que :

$$I_{hkl} = K |F_{hkl}|^2 \frac{G^2}{N_1^2 \cdot N_2^2 \cdot N_3^2} \text{ avec } G^2 = G_1^2 \cdot G_2^2 \cdot G_3^2$$

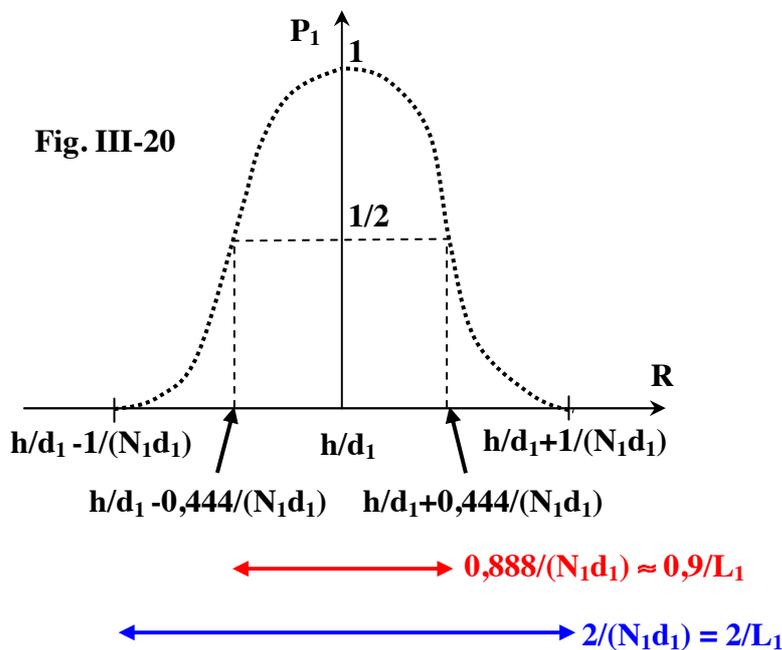
G_1, G_2 et G_3 sont les fonctions d'interférence relatives aux directions \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} :

$$G_1^2 = \frac{\sin^2 \pi \vec{R} \cdot N_1 \vec{a}}{\sin^2 \pi \vec{R} \cdot \vec{a}} \quad (\vec{R} \text{ est le vecteur diffusion précisé en III-2-2})$$

les fonctions G_2^2 et G_3^2 sont obtenues par permutation circulaire

Si on se limite au cas réduit unidimensionnel correspondant aux réflexions par exemple par les plans réticulaires $(h \ 0 \ 0)$, l'allure de la fonction de modulation de l'intensité sur les nœuds du réseau réciproque est celle de la fonction :

$$P_1 = \frac{G_1^2}{N_1^2} = \frac{\sin^2 \pi \vec{R} \cdot N_1 \vec{a}}{N_1^2 \cdot \sin^2 \pi \vec{R} \cdot \vec{a}} \quad (\text{Fig. III-20) avec } \vec{R} = h \vec{a}^* \text{ et } |\vec{R}| = R_{(h00)} = \frac{1}{d_{(h00)}} = \frac{h}{d_{(100)}} = \frac{h}{d_1}$$



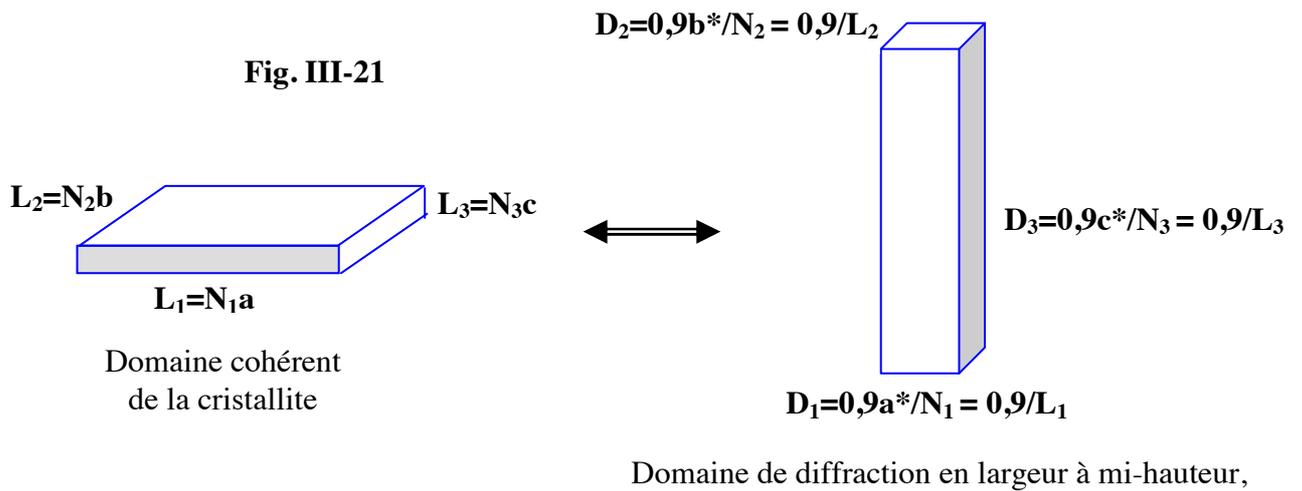
- seule la raie du maximum principal est représentée. Elle est entourée des raies des maxima secondaires, de largeur moitié et d'intensités décroissantes (4,4% , 1,6% , 0,8%..).

- 2 largeurs du **domaine de diffraction** sont définies : la **largeur au pied de pic** et la **largeur à mi-hauteur**. Ces largeurs sont inversement proportionnelles à la taille $L_1 = N_1 d_1$ du domaine cohérent dans la direction de \vec{R} (ici de \vec{a}^*).

III-3-3) Interprétation géométrique dans l'espace réciproque - domaines de diffraction

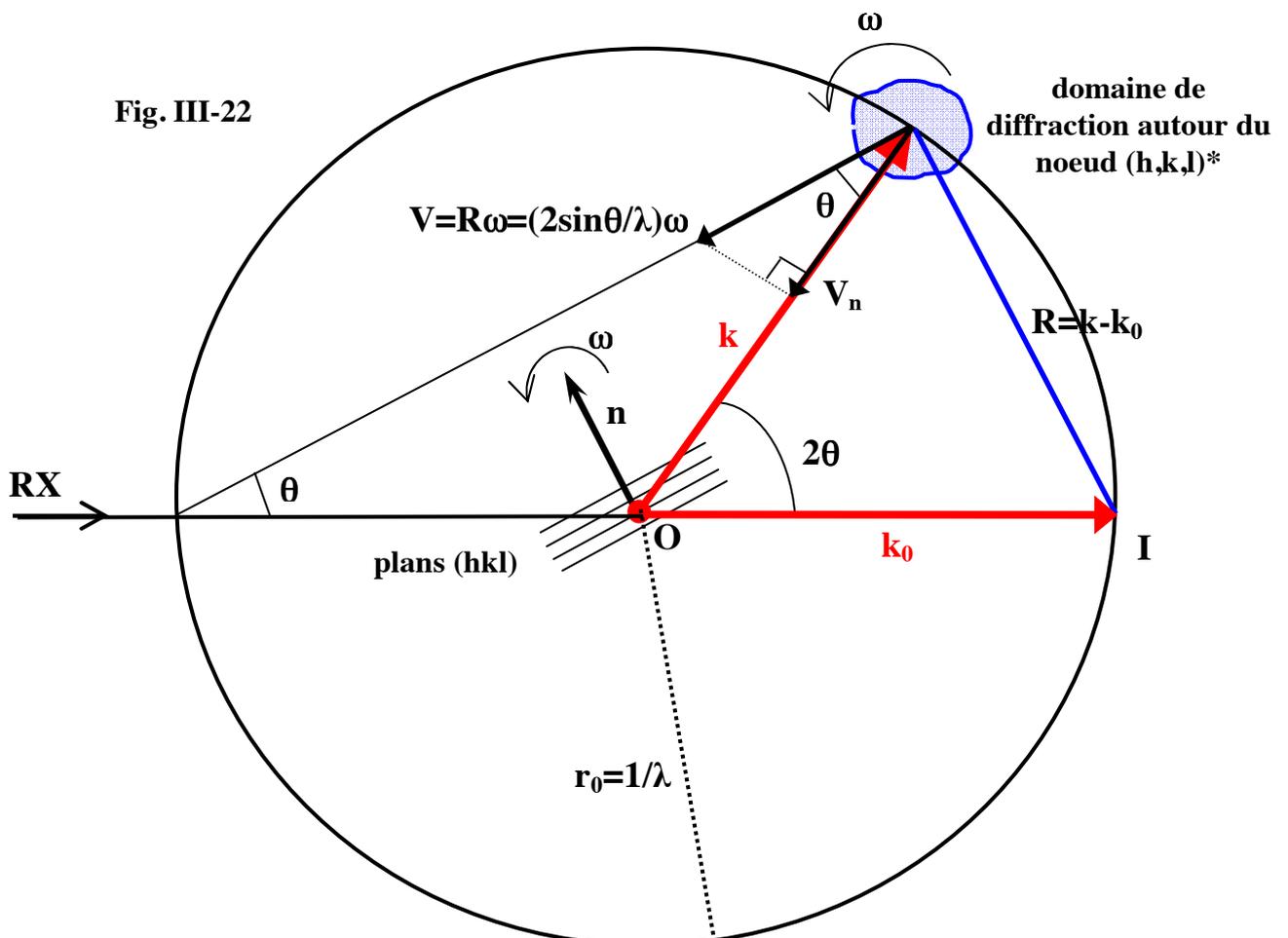
Pour tenir compte de la fonction d'interférence, au lieu de considérer le nœud du réseau réciproque à l'extrémité du vecteur diffusion \mathbf{R}_{hkl} comme un point, on lui attribue un petit volume de l'espace réciproque de dimensions $((\Delta \varepsilon_1) a^*, (\Delta \varepsilon_2) b^*, (\Delta \varepsilon_3) c^*)$, coordonnées de $\Delta \mathbf{R}_{hkl}$. $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ et ε_3 correspondent à des petites variations ($\ll 1$) autour des valeurs entières h, k et l . Ce petit volume est le **domaine réciproque de diffraction**. La Fig. III-20 indique que ce domaine de diffraction pourra être considéré quasi-nul en dehors de l'intervalle $\Delta \varepsilon_1 = \pm 1/N_1, \Delta \varepsilon_2 = \pm 1/N_2$ et $\Delta \varepsilon_3 = \pm 1/N_3$.

Du point de vue pratique, pour interpréter l'élargissement des raies de diffraction, on utilisera souvent la définition de la dimension du domaine réciproque de diffraction à partir de la **largeur à mi-hauteur (0,9/L)** de la fonction d'interférence. La Fig. III-21 en donne un exemple associé à une cristallite en forme de plaquette ($c < a$ et b) :



Remarque : La taille D du domaine de diffraction à mi-hauteur dans le réseau réciproque est indépendante du nœud considéré. En particulier elle ne varie pas avec le module de \vec{R} .

Avec la représentation d'Ewald, l'énergie mesurée pour la réflexion (hkl) correspond à l'ensemble des photons diffractés lors de la traversée de la sphère d'Ewald par le domaine réciproque de diffraction. La Fig. III-22 en donne une illustration dans le cas d'une rotation de vitesse angulaire constante " ω " du réseau direct (donc aussi du réseau réciproque) autour d'un axe perpendiculaire en O au plan de la feuille.



III-3-4) Formule de l'intensité diffractée par les plans (hkl) d'un élément de cristal

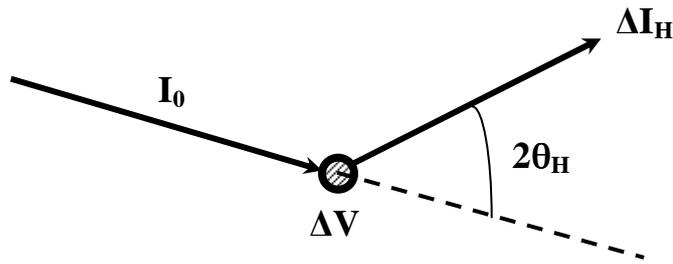


Fig. III-23

$$\Delta I_k = \left(C \lambda^3 \frac{(\text{LP})_k |\mathbf{F}_k|^2}{V_M^2} \right) \Delta V = (\mathcal{S}_k) \Delta V$$

$\mathbf{k} = (h \ k \ l)$

C : constante qui fait intervenir l'intensité diffusée par un électron isolé et l'intensité I_0 du rayonnement incident

λ : longueur d'onde utilisée

ΔI_k : intensité de la réflexion (h k l)

$(\text{LP})_k$: facteur de Lorentz(L)-Polarisation(P)

$|\mathbf{F}_k|$: module du facteur de structure (qui comprend le terme de déplacement atomique).

V_M : volume de la maille du réseau direct

ΔV : élément de volume du cristal

Une démonstration complète de la formule ci-dessus peut être trouvée dans le livre de A. Guinier "Théorie et Technique de la Radiocristallographie" (DUNOD, Paris, 1964). Nous nous contenterons ici d'introduire l'origine des différents termes de cette formule à l'aide des éléments définis sur la Fig. III-24..

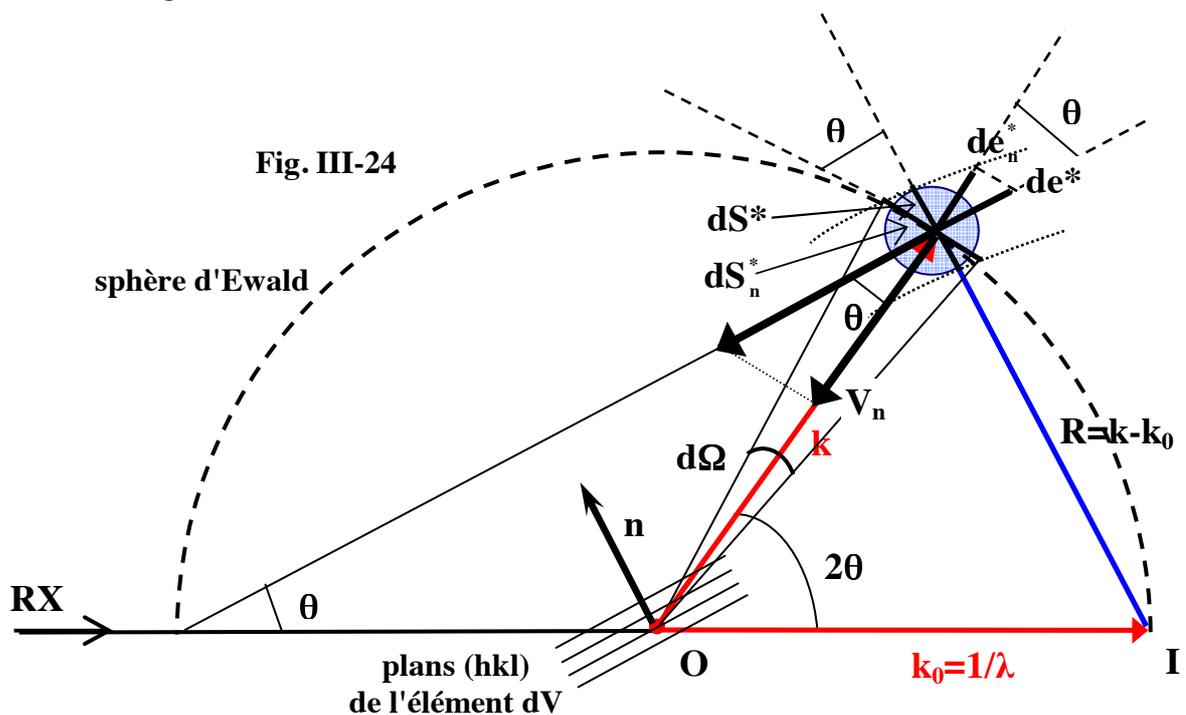


Fig. III-24

$$dS_n^* = \frac{dS^*}{\cos\theta} ; d\mathbf{e}_n^* = d\mathbf{e}^* \cos\theta \Rightarrow dS_n^* \cdot d\mathbf{e}_n^* = dS^* \cdot d\mathbf{e}^* = dV^*$$

(dV^* = élément de volume réciproque balayé)

L'intensité élémentaire " dI_k " diffractée par l'élément de cristal " dV " est **proportionnelle** à l'énergie des photons présents dans l'angle solide " $d\Omega$ " et qui traversent la sphère d'Ewald pendant l'intervalle de temps " dt ".

$$dI_k = (C_1 P_k |F_k|^2 |G_1^2| |G_2^2| |G_3^2|) d\Omega \cdot dt$$

- $P_k = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$ est le facteur de polarisation
- $d\Omega = \frac{dS_n^*}{(1/\lambda^2)} = \lambda^2 \cdot dS_n^*$ (Fig. III-24)
- $dt = \frac{de_n^*}{V_n} = \frac{de_n^*}{V \cos\theta} = \frac{de_n^*}{R\omega \cos\theta} = \frac{\lambda \cdot de_n^*}{2 \cdot \omega \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta} = \frac{\lambda \cdot de_n^*}{\omega \cdot \sin 2\theta}$

Le "temps de dépôt de photons", dans le cadre expérimental correspondant à la Fig. III-22, est donc une fonction de " θ ".

Le coefficient de variation $L_k = \frac{1}{\sin 2\theta}$ est appelé "facteur cinématique de Lorentz".

$$dI_k = \left(C_1 \frac{\lambda^3}{\omega} L_k P_k |F_k|^2 |G_1^2| |G_2^2| |G_3^2| \right) dS_n^* \cdot d\mathbf{e}_n^* = \left(C \lambda^3 (LP)_k |F_k|^2 |G_1^2| |G_2^2| |G_3^2| \right) dV^*$$

$$\Delta I_k = \left(C \lambda^3 (LP)_k |F_k|^2 \right) \iiint_{\Delta V^*} G_1^2 \cdot G_2^2 \cdot G_3^2 \cdot dV^*$$

Comme indiqué en III-3-3 l'élément " dV^* " de domaine réciproque de diffraction correspond à un élément de volume de l'espace réciproque de dimensions $d\boldsymbol{\varepsilon}_1 a^*$, $d\boldsymbol{\varepsilon}_2 b^*$, $d\boldsymbol{\varepsilon}_3 c^*$ (ε_1 , ε_2 et ε_3 étant elles mêmes des petites variations $\ll 1$ autour des valeurs entières h , k et l). " dV^* " est donné par le produit mixte : $dV^* = (d\boldsymbol{\varepsilon}_1 a^*, d\boldsymbol{\varepsilon}_2 b^*, d\boldsymbol{\varepsilon}_3 c^*) = d\boldsymbol{\varepsilon}_1 d\boldsymbol{\varepsilon}_2 d\boldsymbol{\varepsilon}_3 (a^*, b^*, c^*) = d\boldsymbol{\varepsilon}_1 d\boldsymbol{\varepsilon}_2 d\boldsymbol{\varepsilon}_3 V_M^* = (d\boldsymbol{\varepsilon}_1 d\boldsymbol{\varepsilon}_2 d\boldsymbol{\varepsilon}_3) / V_M$ avec $V_M^* =$ volume de la maille du réseau réciproque et $V_M =$ volume de la maille du réseau direct. D'où :

$$\Delta I_k = \left(C \frac{\lambda^3}{V_M} (LP)_k |F_k|^2 \right) \cdot \left(\int_{\Delta V^*} G_1^2 d\boldsymbol{\varepsilon}_1 \right) \cdot \left(\int_{\Delta V^*} G_2^2 d\boldsymbol{\varepsilon}_2 \right) \cdot \left(\int_{\Delta V^*} G_3^2 d\boldsymbol{\varepsilon}_3 \right)$$

$$\int_{\Delta V^*} G_1^2 d\boldsymbol{\varepsilon}_1 = \int_{\Delta V^*} \frac{\sin^2 \pi \overrightarrow{\Delta R} \cdot \overrightarrow{N_1 a}}{\sin^2 \pi \Delta R \cdot a} d\boldsymbol{\varepsilon}_1 \quad \text{or} \quad \overrightarrow{\Delta R} = \varepsilon_1 \overrightarrow{a^*} + \varepsilon_2 \overrightarrow{b^*} + \varepsilon_3 \overrightarrow{c^*} \Rightarrow \overrightarrow{\Delta R} \cdot \overrightarrow{a} = \varepsilon_1 \ll 1$$

$$\int_{\Delta V^*} G_1^2 d\boldsymbol{\varepsilon}_1 = \int_{-1/N_1}^{+1/N_1} \frac{\sin^2 \pi \overrightarrow{\Delta R} \cdot \overrightarrow{N_1 a}}{\sin^2 \pi \Delta R \cdot a} d\boldsymbol{\varepsilon}_1 = \int_{-1/N_1}^{+1/N_1} \frac{\sin^2 \pi N_1 \varepsilon_1}{\sin^2 \pi \varepsilon_1} d\boldsymbol{\varepsilon}_1 = N_1^2 \int_{-1/N_1}^{+1/N_1} \frac{\sin^2 \pi N_1 \varepsilon_1}{(\pi N_1 \varepsilon_1)^2} d\boldsymbol{\varepsilon}_1$$

soit avec le changement de variable $x = \pi N_1 \varepsilon_1$: $\int_{\Delta V^*} G_1^2 d\boldsymbol{\varepsilon}_1 = \frac{N_1}{\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx \approx \frac{N_1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx$

A partir de l'intégrale de Dirichlet : $\int_0^{+\infty} \frac{\sin x}{x} dx = \frac{\pi}{2}$ on démontre par intégration par parties:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \pi \Rightarrow \int_{\Delta V^*} \mathbf{G}_1^2 d\boldsymbol{\varepsilon}_1 = N_1, \int_{\Delta V^*} \mathbf{G}_2^2 d\boldsymbol{\varepsilon}_2 = N_2 \text{ et } \int_{\Delta V^*} \mathbf{G}_3^2 d\boldsymbol{\varepsilon}_3 = N_3$$

$$\Delta I_k = \left(C \frac{\lambda^3}{V_M} (\text{LP})_k |\mathbf{F}_k|^2 \right) \cdot N_1 N_2 N_3 = \left(C \frac{\lambda^3}{V_M} (\text{LP})_k |\mathbf{F}_k|^2 \right) \cdot N = \left(C \frac{\lambda^3}{V_M} (\text{LP})_k |\mathbf{F}_k|^2 \right) \frac{\Delta V}{V_M}$$

où N est le nombre total de mailles contenues dans le volume ΔV de l'élément de cristal.
On retrouve ainsi la formule de base de l'intensité diffractée par les plans (hkl) d'un élément de cristal:

$$\Delta I_k = \left(C \lambda^3 \frac{(\text{LP})_k |\mathbf{F}_k|^2}{V_M^2} \right) \Delta V = (\mathfrak{S}_k) \Delta V$$

Bibliographie du chapitre III

[1] GUINIER A., Théorie et technique de la radiocristallographie, Dunod (1956)

Réponses aux exercices du chapitre III

exercice III-1:

Sachant que pour ces ions isoélectroniques $r(\text{F}^{-1}) > r(\text{Ne}) > r(\text{Na}^{+1})$ et qu'un volume plus gros se traduit par une diminution plus rapide de l'amplitude de diffusion atomique en fonction de " $\sin\theta/\lambda$ " (augmentation des "interférences destructives") : la courbe bleue avec la décroissance la plus rapide est celle de F^{-1} ; la rouge avec la décroissance intermédiaire, celle de Ne ; la noire avec la décroissance la moins rapide, celle de Na^{+1} .

exercice III-2:

LiF, groupe d'espace cubique $\text{Fm-}3\text{m}$, $a=4,026\text{\AA} \Rightarrow d_{200}=a/2=2,013\text{\AA}$.

$$\sin\theta_m=1,54/(2 \times 2,013)=0,3825 \Rightarrow \theta_m=22,49^\circ$$

exercice III-3:

Ge, groupe d'espace cubique $\text{Fd-}3\text{m}$ ($n^\circ 227$), $a=5,6576\text{\AA} \Rightarrow d_{111}=a/\sqrt{3}=3,2664\text{\AA}$.

$$\sin\theta_\lambda=1,5406/(2 \times 3,2664)=0,23583 \Rightarrow \theta_\lambda=13,64^\circ \Rightarrow 2\theta_\lambda=27,28^\circ$$

exercice III-4:

quartz SiO_2 , groupe d'espace trigonal $\text{F}3_221$ ($n^\circ 154$), $a=b=4,9134\text{\AA}$ et $c=5,4052\text{\AA}$.

$$d_{101} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3}\left(\frac{1}{a^2}\right) + \frac{1}{c^2}}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3}\left(\frac{1}{4,9134^2}\right) + \frac{1}{5,4052^2}}} = \frac{1}{\sqrt{0,08946}} = 3,3434 \text{\AA}$$

$$\sin\theta_\lambda=1,5406/(2 \times 3,3434)=0,23039 \Rightarrow \theta_\lambda=13,32^\circ$$

exercice III-5 :

- règle d'extinction pour le mode de réseau **C** : noeud supplémentaire en $(1/2,1/2,0)$

Dans ce réseau, à chaque atome A_1 de type A (x_A, y_A, z_A) correspond un autre atome A_2 du même type A ($x_A+1/2, y_A+1/2, z_A$). Le facteur de structure peut être décomposé en somme de paires de type A_1-A_2 :

$$\underline{F_{A_1-A_2}}(\text{hkl}) = f_A (e^{i2\pi(\text{h}x_A + \text{k}y_A + \text{l}z_A)} + e^{i2\pi(\text{h}(x_A+1/2) + \text{k}(y_A+1/2) + \text{l}z_A)}) = f_A e^{i2\pi(\text{h}x_A + \text{k}y_A + \text{l}z_A)} (1 + e^{i\pi(\text{h}+\text{k})})$$

on aura donc: $\underline{F_{A_1-A_2}}(\text{hkl}) = 2f_A e^{i2\pi(\text{h}x_A + \text{k}y_A + \text{l}z_A)}$ si $(\text{h}+\text{k})$ est pair,

et $\underline{F_{A_1-A_2}}(\text{hkl}) = 0$ ("extinction" ; $I(\text{hkl})=0$) si $(\text{h}+\text{k})$ est impair

- règle d'extinction pour le mode de réseau **F** : noeuds supplémentaires en $(1/2,1/2,0)$, $(1/2,0,1/2)$, $(0,1/2,1/2)$

Dans ce réseau, à chaque atome de type A (x_A, y_A, z_A) correspond 3 autres atome du même type A ($x_A+1/2, y_A+1/2, z_A$), ($x_A+1/2, y_A, z_A+1/2$) et ($x_A, y_A+1/2, z_A+1/2$). Le facteur de structure peut être décomposé en sommes partielles sur 4 atomes :

$$\underline{F_{4A}}(\text{hkl}) = f_A (e^{i2\pi(\text{h}x_A + \text{k}y_A + \text{l}z_A)} + e^{i2\pi(\text{h}(x_A+1/2) + \text{k}(y_A+1/2) + \text{l}z_A)} + e^{i2\pi(\text{h}(x_A+1/2) + \text{k}y_A + \text{l}(z_A+1/2))} + e^{i2\pi(\text{h}x_A + \text{k}(y_A+1/2) + \text{l}(z_A+1/2))})$$

$$\underline{F_{4A}}(\text{hkl}) = f_A e^{i2\pi(\text{h}x_A + \text{k}y_A + \text{l}z_A)} (1 + e^{i\pi(\text{h}+\text{k})} + e^{i\pi(\text{h}+\text{l})} + e^{i\pi(\text{k}+\text{l})})$$

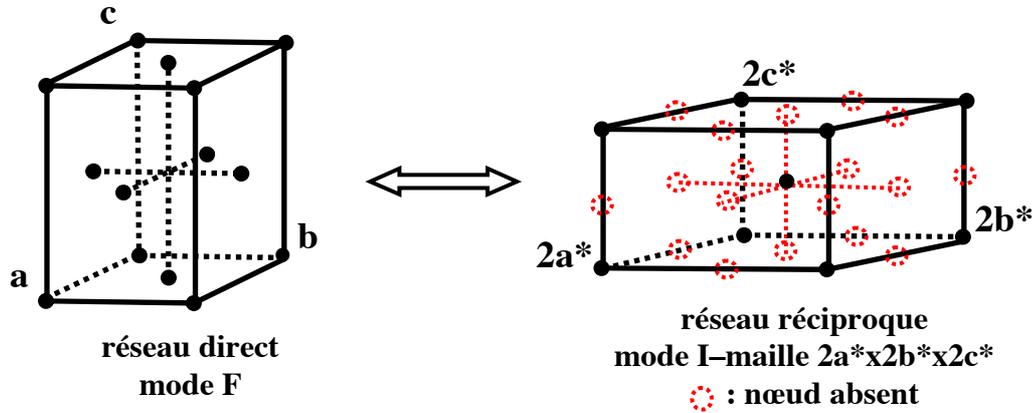
on aura donc: $\underline{F_{4A}}(\text{hkl}) = 4f_A e^{i2\pi(\text{h}x_A + \text{k}y_A + \text{l}z_A)}$ si h , k et l ont même parité (tous pairs, ou tous impairs)

et $\underline{F_{4A}}(\text{hkl}) = 0$ ("extinction" ; $I(\text{hkl})=0$) si h , k et l ont des parités mixtes

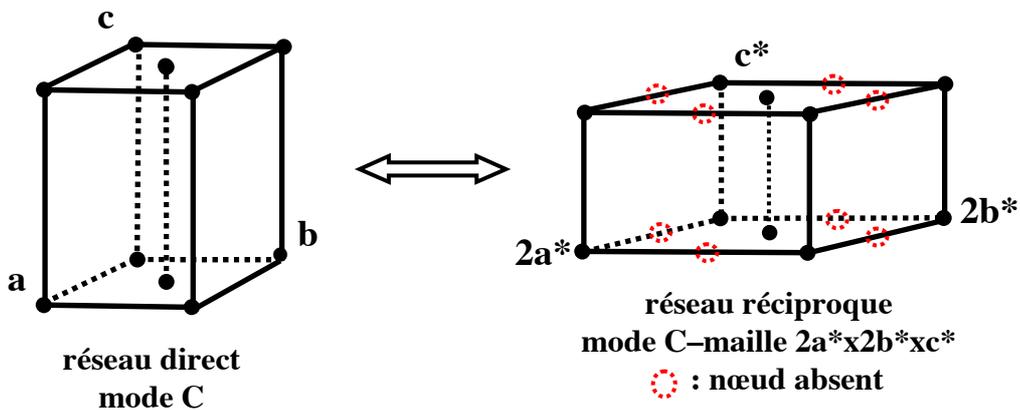
exercice III-6 :

Les "règles d'existence des réflexions" liées à un mode de réseau direct correspondent aux "règles d'existence des noeuds du réseau réciproque" associé.

- à un mode de réseau direct "F" correspond un réseau réciproque avec le mode "I" pour une maille de paramètres doublés ($2a^*, 2b^*, 2c^*$).



- à un mode de réseau direct "C" correspond un réseau réciproque avec aussi le mode "C" pour une maille de paramètres ($2a^*, 2b^*, c^*$).



exercice III-7 :

Avec un axe z_1 suivant $[010]$, à chaque atome A_1 de type A (x_A, y_A, z_A) correspond un autre atome A_2 du même type A ($-x_A, y_A + 1/2, -z_A$). Le facteur de structure peut être décomposé en somme de paires de type A_1-A_2 , et pour les réflexions $(0k0)$ on obtient :

$$F_{A_1-A_2}(0k0) = f_A (e^{i2\pi(0+ky_A+0)} + e^{i2\pi(0+k(y_A+1/2)-0)}) = f_A e^{i2\pi ky_A} (1 + e^{ik\pi})$$

on aura donc: $F_{A_1-A_2}(0k0) = 2f_A e^{i2\pi ky_A}$ si k est pair,

et $F_{A_1-A_2}(0k0) = 0$ ("extinction" ; $I(0k0)=0$) si k est impair

IV) DIFFRACTOGRAMMES DE POUDRES EXPERIMENTAUX

Nous nous restreindrons dans ce chapitre à la méthode de "diffraction angulaire", dite aussi "**à longueur d'onde fixe**". La méthode à "angle fixe" en "**dispersion d'énergie**" est moins utilisée mais s'avère d'une grande utilité pour des expériences à environnements limités : études sous hautes pressions ou à très hautes températures par exemples...

IV-1) Principe général de la diffraction des rayons X par les poudres

La poudre "idéale" est constituée par un très grand nombre de cristallites (monocristaux) à orientations aléatoires supposées parfaitement statistiques. Pour une famille de plans (hkl), il existe donc toujours parmi ces cristallites un certain nombre qui présentent au faisceau monochromatique de RX une incidence θ compatible avec la relation de Bragg : $2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}=p\lambda$.

Le lieu des rayons diffractés est un cône de révolution, d'axe \vec{k}_0 et de demi-angle au sommet $2\theta_{hkl}$.

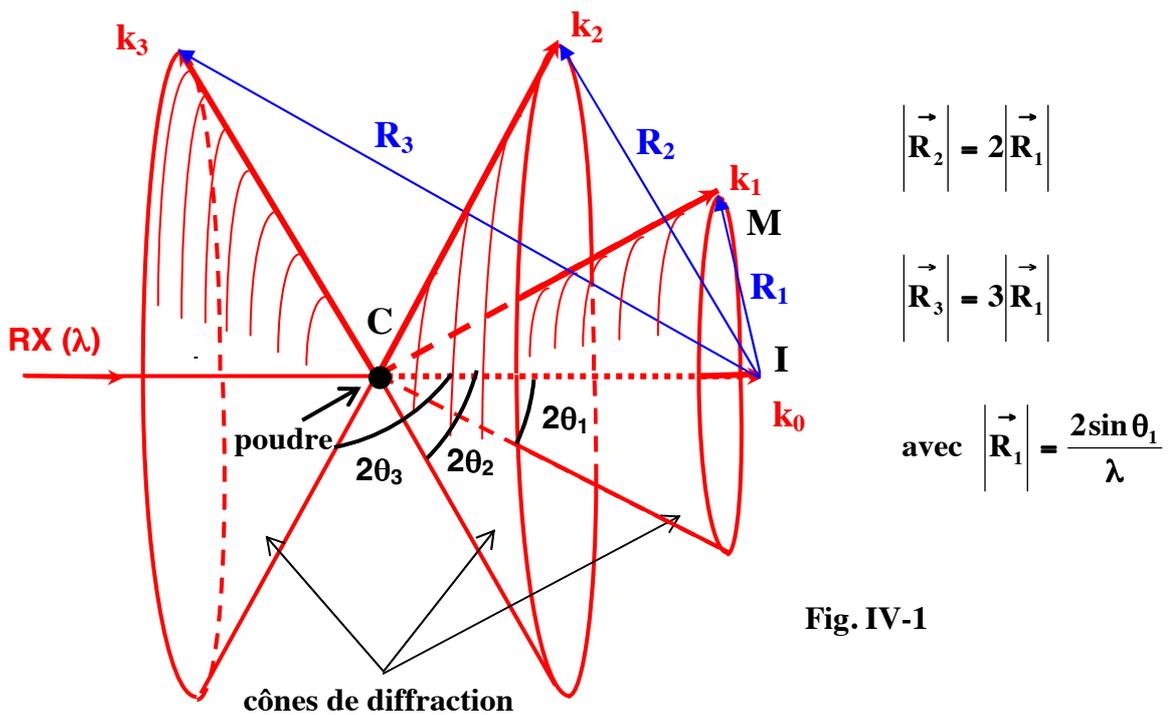


Fig. IV-1

Le lieu des rayons d'ordres successifs diffractés par la même famille de plans (hkl) est constitué par les cônes de révolution coaxiaux de demi-angles au sommet $2\theta_1, 2\theta_2 \dots 2\theta_p$, pour les ordres 1, 2, ..., p respectivement (Fig. IV-1). Le même type de jeu de surfaces coniques doit être considéré pour l'ensemble des familles de plans (hkl) possibles.

Rappel : ordre p pour (hkl) = ordre 1 pour (h'=ph, k'=pk, l'=pl).

interprétation à l'aide de la construction d'Ewald (III-2-2-2):

Sur le schéma précédent la sphère d'Ewald est la sphère (C, CI) et, compte tenu des orientations aléatoires des cristallites, le lieu géométrique du noeud réciproque (h,k,l)* à l'extrémité M du

vecteur de diffusion \mathbf{R}_1 est la sphère (I, IM). L'intersection de cette sphère avec la sphère d'Ewald est un cercle. Les rayons diffractés sont les génératrices des surfaces coniques de sommet C qui s'appuient sur ces différents cercles d'intersection.

Lorsque un détecteur ponctuel décrit un cercle de centre C à partir d'une position proche de la direction incidente définie par \mathbf{k}_0 , il enregistrera une raie de diffraction chaque fois qu'il sera au niveau d'une de ces surfaces coniques. Le spectre final de diffraction de la poudre peut toujours être présenté de la façon analogue à celui du silicium ci-après (Fig. IV-2):

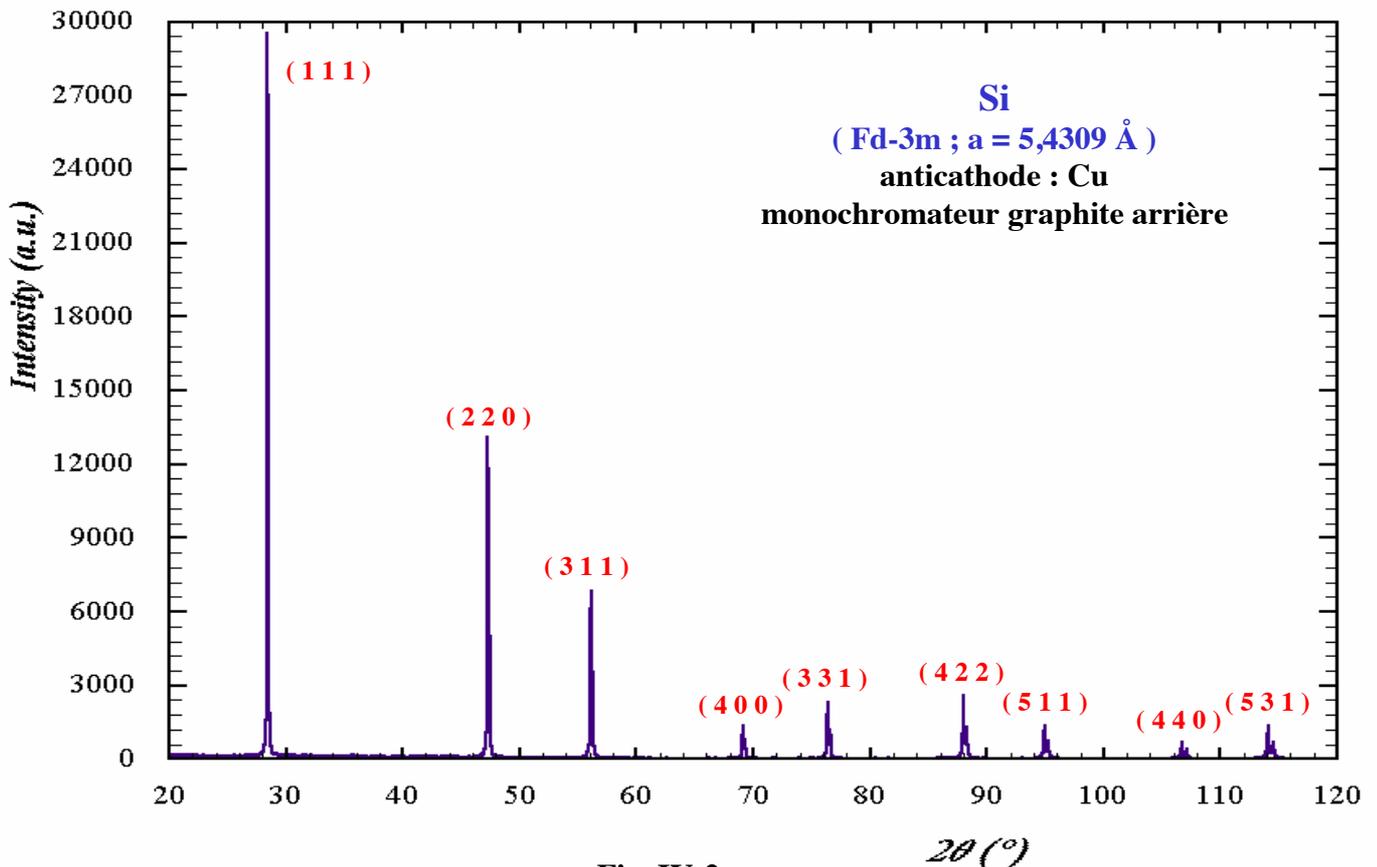


Fig. IV-2

Quelques remarques récapitulatives peuvent être faites à partir de l'observation de ce diffractogramme expérimental du silicium :

- l'allure générale de décroissance des intensités diffractées lorsque l'angle (2θ) augmente est à rapprocher de l'évolution similaire indiquée pour le facteur de diffusion atomique (Fig. III-6),
- les indices de Miller des raies observées (h k et l de même parité) vérifient les "règles d'existence" indiquées en III-2-5-1 pour le mode de réseau F ,
- nous verrons en IV-4-1 que le monochromateur graphite ne permet pas une séparation du doublet $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ de l'anticathode de cuivre. Le diffractogramme observé est donc, en fait, la superposition des 2 diffractogrammes correspondants à $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$, ce dernier étant décalé dans le sens des 2θ ($\lambda K\alpha_1 < \lambda K\alpha_2$) et avec une intensité environ moitié du précédent.

IV-2) Les chambres de diffraction

Parmi les diverses techniques expérimentales possibles utilisant des films pour la réalisation de diffractogrammes de poudres, nous nous limiterons à la technique de base de Debye-Scherrer et à la chambre de Guinier.

IV-2-1) Chambre de Debye-Scherrer

La chambre est une enceinte fermée cylindrique. Le film est chargé en chambre noire et appliqué sur la paroi interne. La poudre est introduite dans un bâtonnet de verre (par exemple le verre de Lindemann au borate de lithium, peu absorbant aux RX) qui est fixé sur l'axe de la chambre. Il peut être entraîné en rotation autour de son axe à l'aide d'un moteur. La figure IV-3a montre une coupe suivant l'axe qui met en évidence les différents éléments constitutifs :

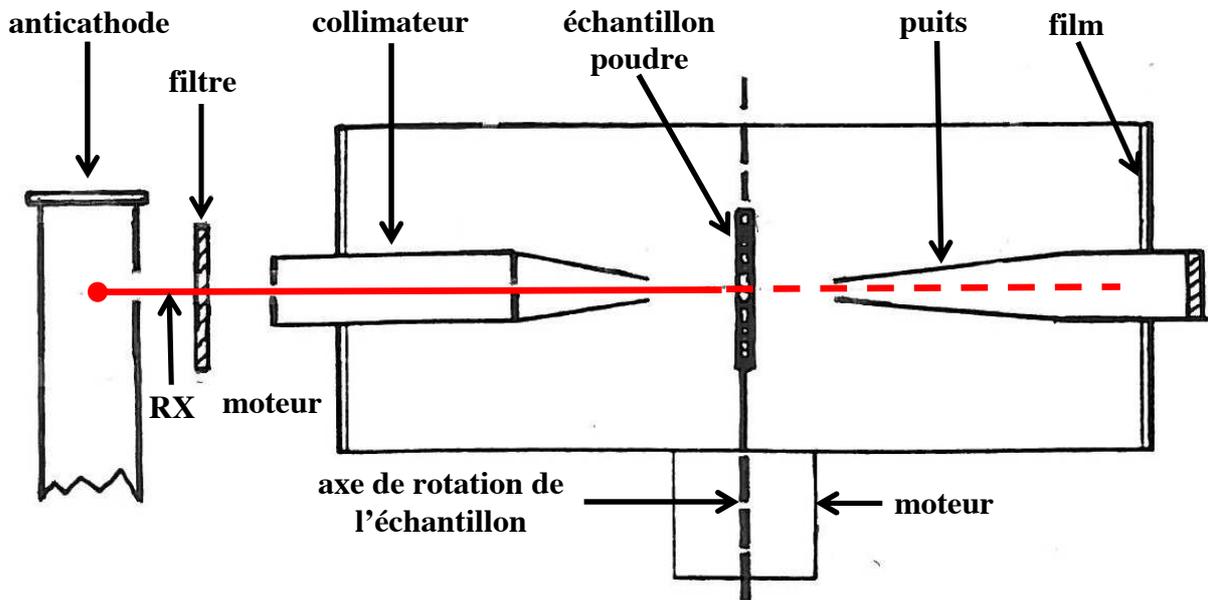


Fig. IV-3a

- **Montage 1** : un trou central pour le puits. Les raies sont symétriques par rapport au trou.

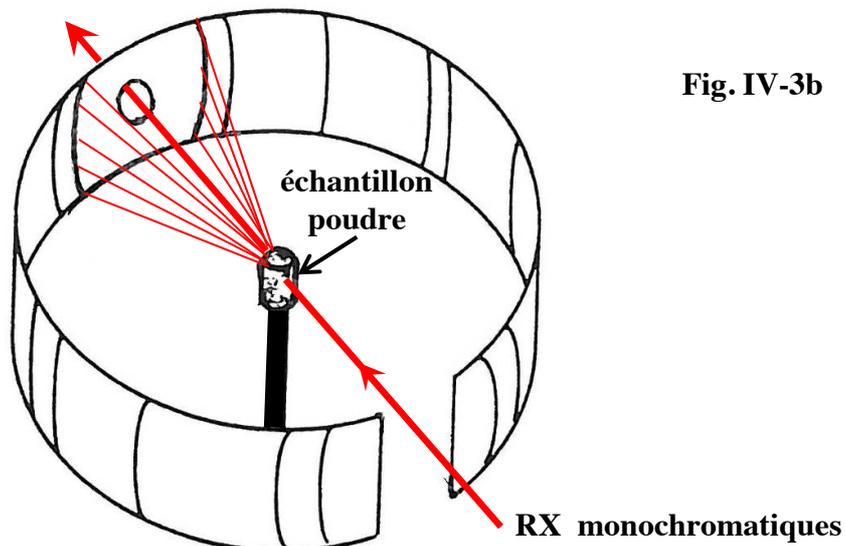
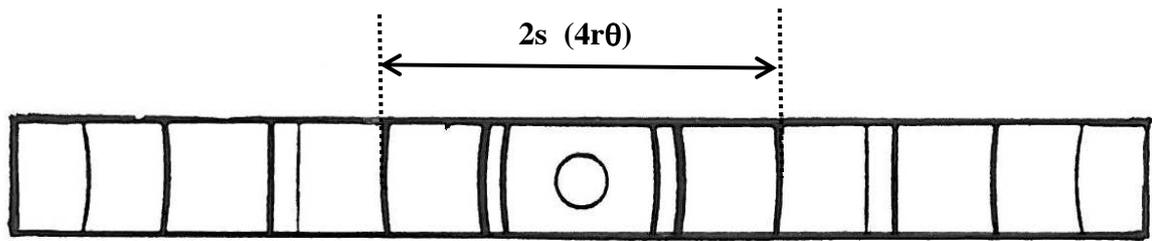


Fig. IV-3b



- **Montage 2** : 2 trous en 1/4 et 3/4 pour puits et collimateur. Les "spectre direct" et "spectre en retour" sont bien individualisés.

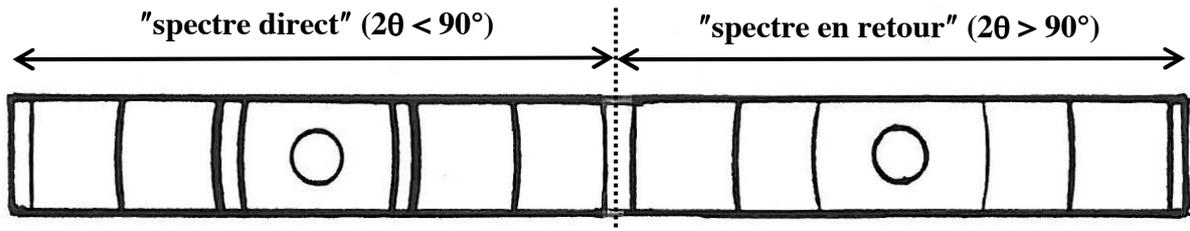


Fig. IV-3c

Exploitation:

Les informations géométriques se trouvent dans le plan équatorial de la chambre. Si on appelle " $2s$ " la distance de 2 raies symétriques obtenues avec une chambre de rayon r , on a :

$$2s = 4r\theta(\text{rad}) \Rightarrow d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\left(\frac{s}{2r}\right)}$$

Les périmètres des chambres ont été standardisés : 180 mm ou 360 mm.

Pour une chambre de 360 mm : $2\theta(^{\circ}) = s(\text{mm})$

Remarques :

- le montage (2) permet une correction de "dilatation de film" (distance inter-trous ramenée à 180°).
- le "diffractomètre à compteur courbe" est un montage du type Debye Scherrer où le film est remplacé par un détecteur multicanaux circulaire (exemple du CPS-120 de INEL – II-4-4-1).

IV-2-2) Chambre de Guinier

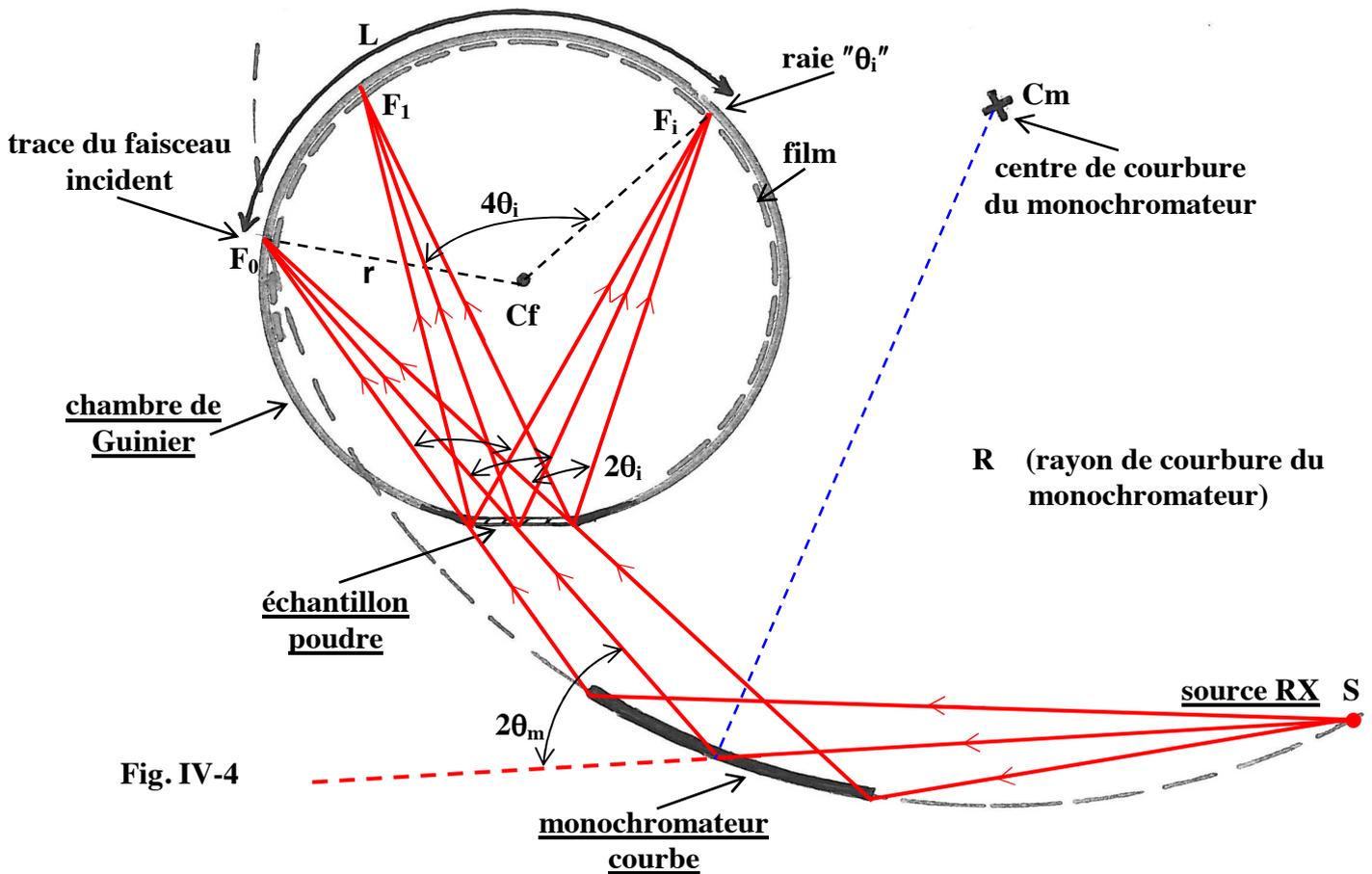
C'est une chambre à focalisation qui utilise un monochromateur avant courbe (quartz), dissymétrique, qui permet une séparation du doublet $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$. Le schéma suivant (Fig. IV-4) précise le principe géométrique du modèle "à transmission". Les rayons diffractés par l'échantillon, quelle que soit leur direction, sont focalisés sur le film.

avantages:

Utilise peu de produit - un bon réglage permet d'isoler la radiation $K\alpha_1$ - les raies de diffraction sont fines et peuvent être l'objet de pointés précis - le fond continu est très affaibli.

inconvenient:

On ne peut obtenir qu'une partie du diagramme de poudre avec un faible domaine angulaire en θ .



exercice IV-1:

Avec le rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda K\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$) et une chambre de Guinier de rayon $r = 50 \text{ mm}$, on observe une raie de diffraction telle que $L = 67 \text{ mm}$. Calculer la distance réticulaire d_{hkl} de la famille de plans correspondante.

IV-3) Diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano

Dans les diffractomètres à géométrie Bragg-Brentano le faisceau incident issu du foyer "F" des rayons X (source directe "S" du tube, ou image de S donnée par un monochromateur) diverge jusqu'à l'échantillon plan E. Le détecteur est placé en "f", point de focalisation symétrique de "F" par rapport à la normale à la surface plane de l'échantillon E. Dans ce montage $FE = Ef = R = \text{Cste}$. R est le rayon constant du cercle goniométrique.

Les réflexions collectées sont donc celles des plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon et, lorsque la surface plane de l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence θ , la fente du détecteur se trouve en 2θ par rapport à la direction incidente.

Avec cette géométrie, le rayon "r" du cercle de focalisation (qui passe par F,E et f) est différent pour chaque valeur de θ : $r = R / (2\sin\theta)$. La figure IV-5 illustre cette variation du cercle de focalisation pour deux angles θ_1 et θ_2 . La focalisation du faisceau en "f" est rigoureuse pour la zone de l'échantillon voisine du "point" (ou "génératrice cylindrique" si F est linéaire) de tangence avec le cercle de focalisation. En géométrie Bragg-Brentano, on a donc en fait une focalisation approchée, d'autant meilleure que "r" est grand (θ petit) et que l'angle d'ouverture du faisceau incident est limité.

Fig. IV-5

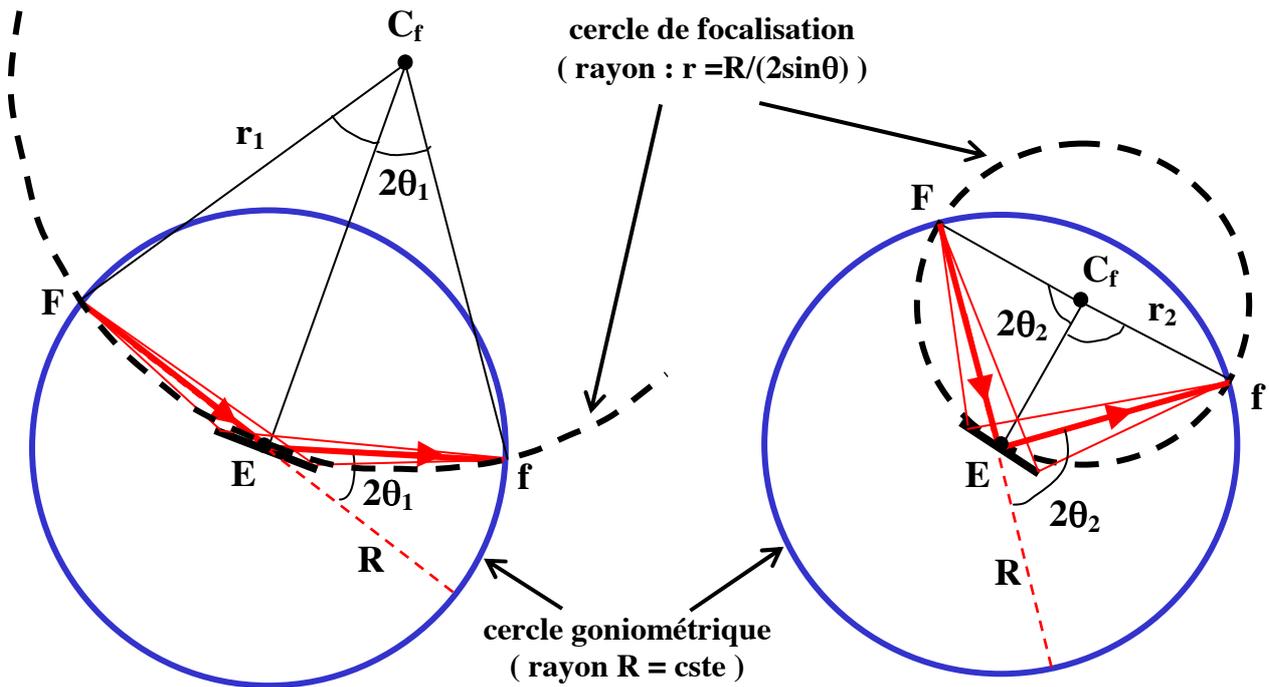
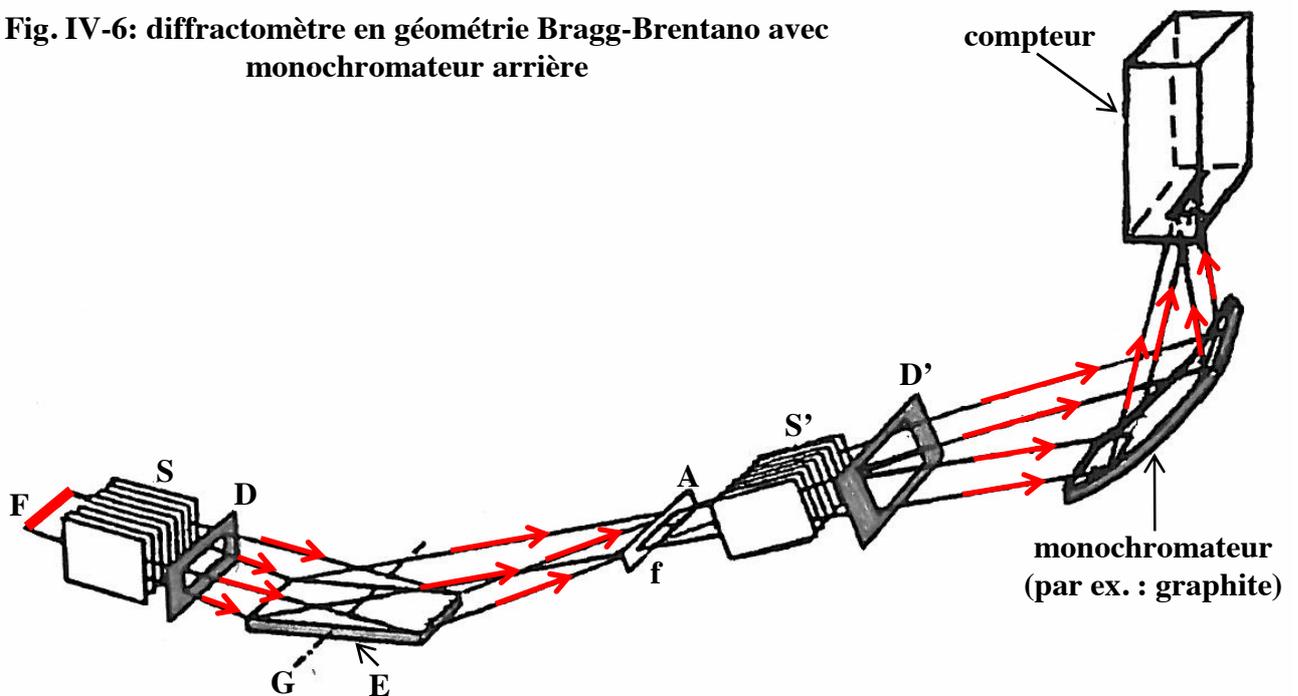


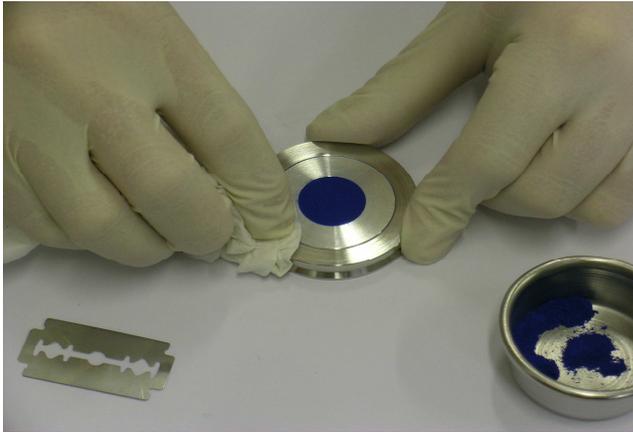
Fig. IV-6: diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano avec monochromateur arrière



F : source RX ; **S** et **S'** : fentes de Soller ("parallélisme" du faisceau) ; **D** : fente de divergence
G : axe goniométrique ; **E** : échantillon (plan) ; **f** : point de focalisation ; **A** : fente d'analyse (ou de "réception") ; **D'** : fente de dispersion (ou "d'anti-divergence") ; **F, G** et **f** sont sur le cercle de focalisation de rayon $r = R/2\sin\theta$ (R étant le rayon constant du cercle goniométrique).

- le porte-échantillon:

Fig. IV-7



Le porte-échantillon peut être rectangulaire ou circulaire (photo ci-contre). L'empreinte dans laquelle est disposée la poudre peut elle aussi être rectangulaire ou circulaire, avec des dimensions variables de 1 à 2 cm.

La profondeur de l'empreinte (quelques dixièmes de mm) est choisie pour assurer une absorption quasi complète d'un faisceau RX perpendiculaire à la surface (cf. IV-4-2).

La préparation de la surface a une très grande importance expérimentale:

- assurer le niveau "0" du goniomètre.
- éviter de créer une "rugosité de surface" (cf. IV-4-3) et des "orientations préférentielles" (cf. IV-4-4) qui modifient les valeurs relatives des intensités diffractées.

- 2 modes d'utilisation sont possibles:

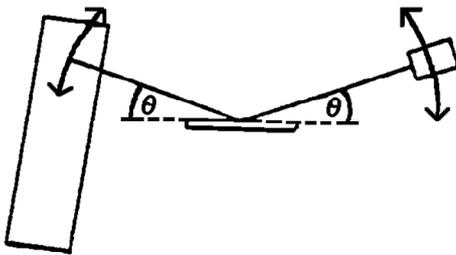
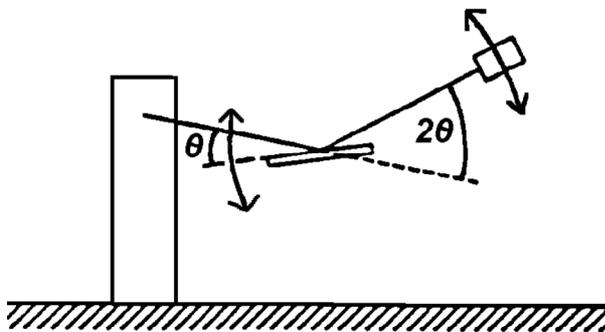


Fig. IV-8

Mode 1 : θ/θ

L'échantillon horizontal est fixe. La source et le détecteur tournent de façon symétrique. Plus coûteux que le mode 2 à cause de la rotation du tube RX, il est préféré pour des études où l'immobilité de l'échantillon est souhaitable: études en température dans des fours ou cryostats...



Mode 2 : $\theta/2\theta$

La source est fixe. Quand l'échantillon tourne d'un angle θ , le compteur tourne d'un angle 2θ . C'est l'appareil le plus fréquent. Son inconvénient réside dans la possibilité d'une "chute" de la poudre quand θ devient trop grand.

- 2 modes d'enregistrements possibles :

- en continu : déplacements angulaires à vitesse constante.
- en "pas à pas" : depuis une valeur initiale $2\theta_i$ jusqu'à une valeur finale $2\theta_f$ par "pas" de $\Delta 2\theta$. Le dispositif se cale aux valeurs angulaires souhaitées, et un comptage est effectué pendant une durée constante. Les goniomètres récents, équipés d'encodeurs optique, autorisent des pas de $\Delta 2\theta = 0,001^\circ$.

- les monochromateurs utilisés :

- les diffractomètres usuels sont en général équipés de "monochromateur graphite arrière". Ce positionnement "arrière" (sur le faisceau diffracté) permet l'atténuation d'un éventuel rayonnement de fluorescence de l'échantillon qui se rajoute au fond continu du diffractogramme. Par contre l'utilisation du graphite ne permet pas une résolution du doublet $K\alpha_1-K\alpha_2$.

exercice IV-2:

On utilise la réflexion (002) du graphite 2H: P₆mc (n°186) ; a≈2,47Å ; c≈6,79Å. Comment doit-on positionner un monochromateur graphite avec une anticathode Cu (λKα=1,5418Å)?

- un montage plus onéreux consiste à installer un "**monochromateur avant**" (sur le faisceau incident) capable d'isoler la radiation **Kα₁**. On peut utiliser par exemple un monochromateur de type Johansson symétrique avec un cristal de germanium (cf. III-2-1-3). Dans ce cas le mode **θ/2θ** est privilégié car le "monochromateur avant" est immobile ce qui permet de conserver son réglage.

● **exemple d'acquisition expérimentale en géométrie Bragg-Brentano : corindon Al₂O₃ (alumine α)**

Le diffractogramme expérimental de la Fig.IV-9 a été obtenu dans les conditions suivantes :

Diffractomètre :

"X 'PERT MPD" Panalytical en géométrie Bragg-Brentano et mode "θ - θ" ; anticathode Cu (40kV, 40mA) ; monochromateur graphite arrière.

Optique utilisée :

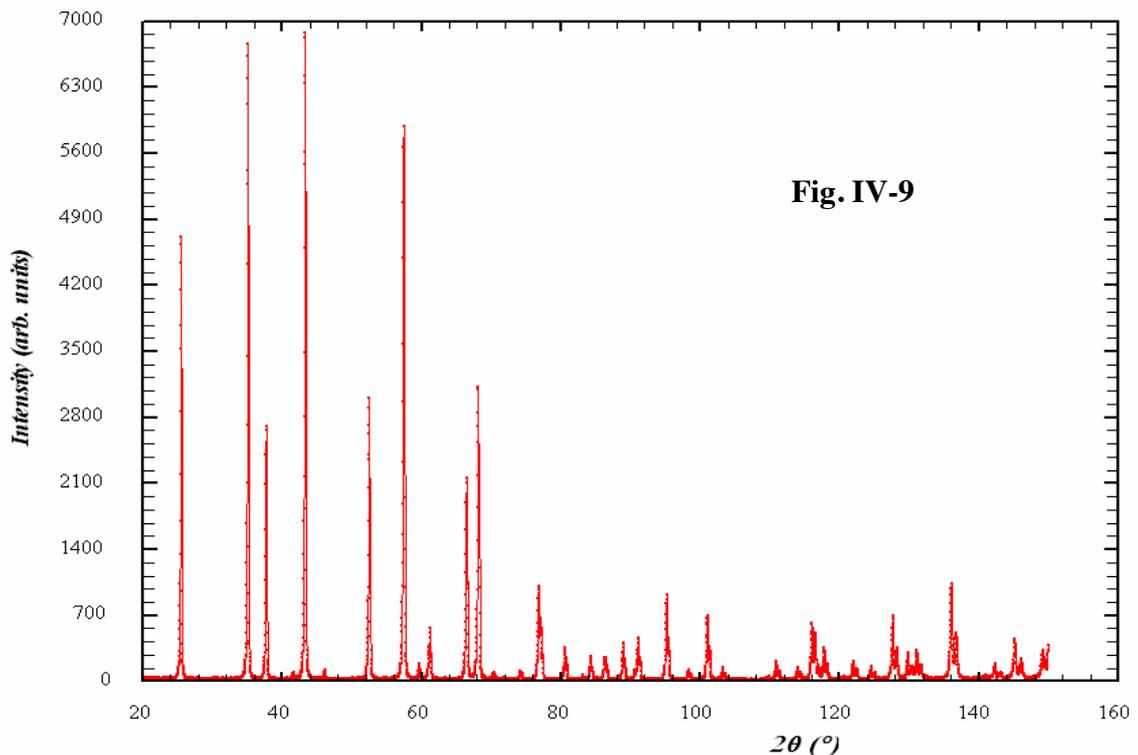
fentes de Soller avant et arrière de 0,02rad ; fente de divergence et fente d'anti-diffusion de 1° ; fente de réception de 0,05mm.

Préparation de l'échantillon :

poudre saupoudrée à l'aide de tamis (20µm) ; surface corrigée à la lame de rasoir ; porte échantillon tournant pour favoriser la statistique de répartition.

Collecte :

de 20 à 150 °(2θ) ; pas de 0,02 °(2θ) ; 30 s par pas.



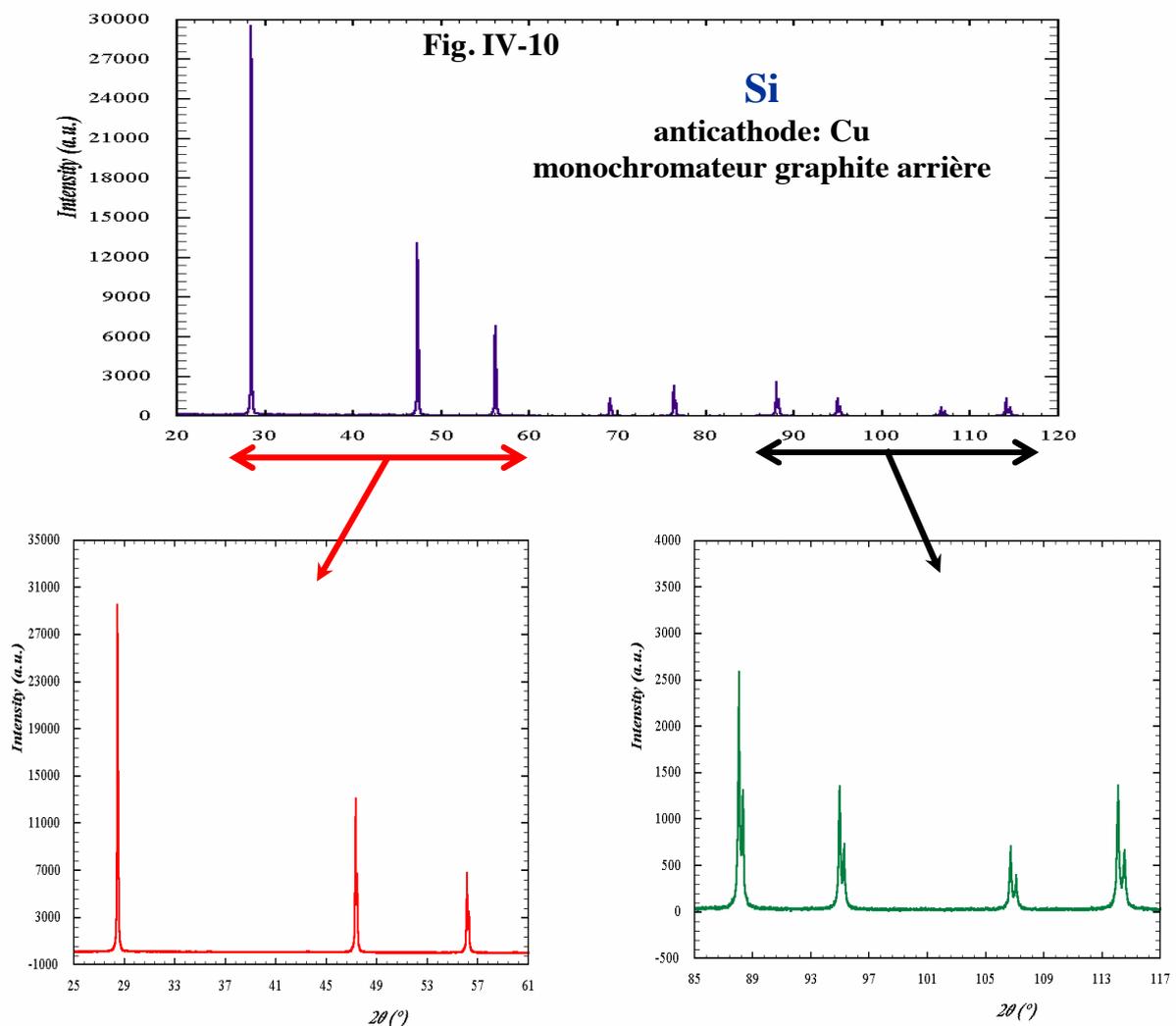
IV-4) Quelques problèmes expérimentaux

IV-4-1) Monochromaticité de la source - le doublet $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$.

On a vu que, pour isoler la raie $K\alpha$, la majorité des diffractomètres automatiques sont équipés soit d'un filtre β , soit d'un monochromateur qui ne permet pas une séparation du doublet $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$. **Dans ces cas, le diffractogramme observé est la superposition des deux diffractogrammes correspondants à $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$.** Par exemple, dans le cas de l'anticathode de cuivre, rappelons que ce doublet présente les caractéristiques suivantes :

Raies	Intensité relative	Longueur d'onde (Å)
$K\alpha_1$	100	1,54056
$K\alpha_2$	≈50	1,54439

Le diffractogramme correspondant à λ_2 est donc décalé dans le sens des 2θ et avec une intensité environ moitié du précédent (exemple du silicium, Fig. IV-10).



Sur la figure IV-10 on peut aussi observer que, à "bas θ " les raies des deux diffractogrammes sont quasi-confondues et leur "résolution" augmente quand θ augmente. Ce résultat peut être justifié en différenciant la relation de Bragg $2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}=\lambda$ avec $d_{hkl}=\text{cste}$ (même famille de plans) et $\Delta\lambda=\lambda_2-\lambda_1$ assimilé à un élément différentiel. On démontre ainsi la relation:

$$\Delta(2\theta) \text{ (rad)} = 2 \tan \theta \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \quad \text{donc } \Delta 2\theta \nearrow \text{ quand } 2\theta \nearrow$$

Il est d'autre part évident que la "résolution du doublet" apparaîtra d'autant plus rapidement (avec $2\theta \nearrow$) que les raies seront fines. A contrario, avec des raies larges, le doublet $K\alpha_1-K\alpha_2$ peut "passer inaperçu".

exercice IV-3:

Si on admet que la résolution du doublet est produite quand sa séparation angulaire est égale à la largeur à mi-hauteur H de la raie, calculer la valeur " 2θ " d'apparition de la résolution pour $H=0,16$ ($^\circ 2\theta$) et $\lambda K\alpha\text{-Cu}$.

Remarque : En l'absence de résolution du doublet, l'application de la loi de Bragg doit être faite avec une longueur d'onde moyenne pondérée (pondération en fonction des intensités relatives).

Exemple pour Cu : $\lambda K\alpha = (2\lambda K\alpha_1 + \lambda K\alpha_2)/3 \approx 1,54184 \text{ \AA}$.

IV-4-2) Absorption par l'échantillon – facteur de transmission "T"

μ est le **coefficient d'absorption linéaire** du composé $k \equiv (h k l)$, indices de Miller de la $k^{\text{ème}}$ réflexion de Bragg

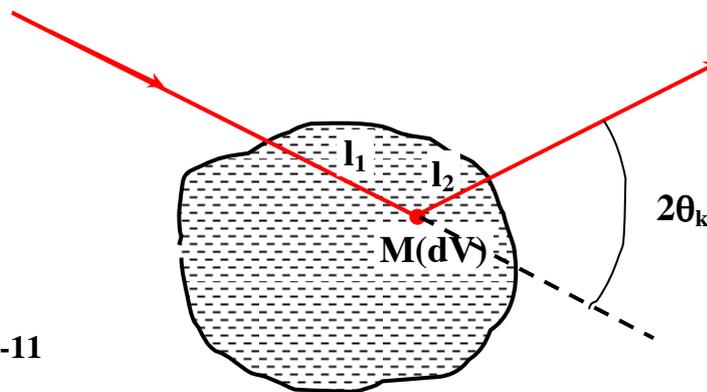


Fig. IV-11

Le facteur de transmission " T_k " est défini par l'expression :

$$T_k = \frac{1}{V} \iiint_V e^{-\mu L} dV$$

V : volume de l'échantillon

$L=l_1+l_2$: trajet des RX pour un point M interne à l'échantillon

• **cas de la méthode de Debye-Scherrer :**

L'intégrale triple est faite sur un cylindre. Des valeurs numériques de " T " fonction de μR (R : rayon du capillaire) et de θ_k sont disponibles sur les Tables Internationales éditées par l'Union Internationale de Cristallographie [1].

- cas du diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano :

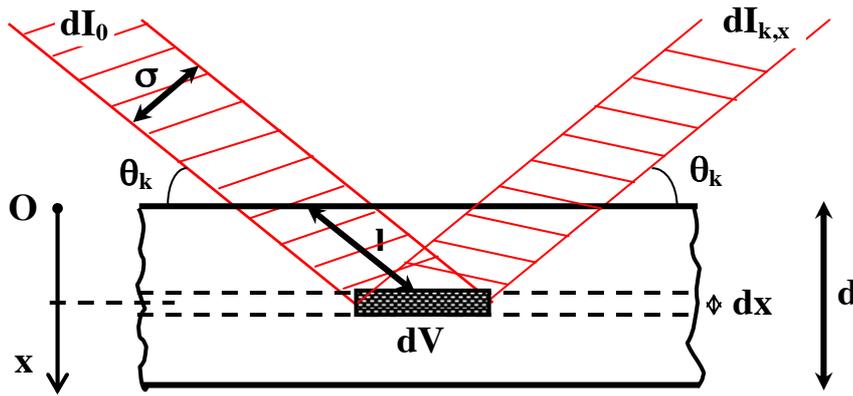


Fig. IV-12

D'après III-3-4, pour les plans (hkl) d'un élément "dV" de cristal :

$$dI_k = \left(C\lambda^3 \frac{(LP)_k |F_k|^2}{V_M^2} \right) dV = (\mathfrak{S}_k) dV$$

Si maintenant **dV est un élément de volume de poudre polycristalline**, pour une famille de plans (hkl) seule une fraction dV_k de dV possède des cristallites qui présentent une **incidence θ compatible avec la relation de Bragg** : $2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = p\lambda$. dI_k est donc proportionnelle à dV_k . Pour une poudre polycristalline "idéale" (distribution des orientations complètement aléatoire des cristallites), la **probabilité $\alpha = dV_k/dV$** est une constante indépendante de (hkl). On a alors :

$$dI_k = \left(C\alpha\lambda^3 \frac{(LP)_k |F_k|^2}{V_M^2} \right) dV = (\mathfrak{S}'_k) dV$$

Pour l'élément de volume "dV" à la profondeur "x", il y a une **absorption du rayonnement due au trajet dans la poudre $L=l_1+l_2=2l$** :

$$l = \frac{x}{\sin\theta_k} \quad ; \quad dV = \frac{\sigma dx}{\sin\theta_k} \Rightarrow \quad dI_{k,x} = dI_k e^{-2\mu l} = \mathfrak{S}'_k e^{-\frac{2\mu x}{\sin\theta_k}} \frac{\sigma dx}{\sin\theta_k}$$

soit $dI_{k,x} = \frac{\mathfrak{S}'_k \sigma}{\sin\theta_k} e^{-\left(\frac{2\mu}{\sin\theta_k}\right)x} dx \Rightarrow \quad I_k = \int_{x=0}^{x=d} dI_{k,x} = \frac{\mathfrak{S}'_k \sigma}{2\mu} \left(1 - e^{-\frac{2\mu d}{\sin\theta_k}} \right)$

si $d \rightarrow \infty$: $I_k = \frac{\mathfrak{S}'_k \sigma}{2\mu}$

Dans ce cas ($d \rightarrow \infty$) le coefficient de transmission "T" est une constante indépendante de θ . Avec " σ " constante, le calcul précédent revient à démontrer qu'avec cette géométrie le volume diffractant est constant $\forall \theta$: quand $\theta \nearrow$ la surface de l'échantillon éclairée par les RX \searrow et l'épaisseur de pénétration \nearrow .

En pratique il suffit que $\mu d > 2,3$ pour que l'expression $I_k = \frac{\mathfrak{S}'_k \sigma}{2\mu}$ soit utilisable avec une

approximation inférieure à 1% (par défaut). En effet : $\mu d > 2,3 \Rightarrow e^{-\frac{2\mu d}{\sin\theta_k}} < e^{-2\mu d} < 0,01$

- exemples avec $\lambda K\alpha(\text{Cu})$ et un porte-échantillon $d=0,3\text{mm}$:

- $\text{CuZr}_2(\text{PO}_4)_3$: $\mu = 27 \text{ mm}^{-1} \Rightarrow \exp(-2\mu d) = 9,2 \cdot 10^{-8}$
- $\text{UFe}_{10}\text{Si}_2$: $\mu = 247,5 \text{ mm}^{-1} \Rightarrow \exp(-2\mu d) = 3,2 \cdot 10^{-65}$

Pour des composés moins absorbants (éléments légers) il pourra être nécessaire d'utiliser des porte-échantillons plus profonds.

En géométrie Bragg-brentano le coefficient de transmission "T" pourra donc être considéré constant si :

- le faisceau RX n'éclaire que la poudre $\forall \theta$ (pas de débordement hors de la surface de l'empreinte du porte-échantillon).
- l'acquisition du diffractogramme est faite avec une optique fixe pour les faisceaux incident et diffracté (pas de fentes variables).
- la profondeur du porte-échantillon a été convenablement choisie de telle façon que μd soit suffisamment grand ($e^{-2\mu d} < 0,01$).

IV-4-3) La microabsorption de rugosité de surface

En géométrie de type Bragg-Brentano la rugosité de la surface de l'échantillon plan peut provoquer une atténuation de l'intensité diffractée. Cet effet est particulièrement sensible aux "petits angles" et pour des échantillons fortement absorbants (atomes "lourds") pour lesquels la couche diffractante peut se réduire à quelques μm . Nous avons déjà souligné en IV-3 l'importance d'une préparation soignée de la surface de l'échantillon.

IV-4-4) Orientations préférentielles

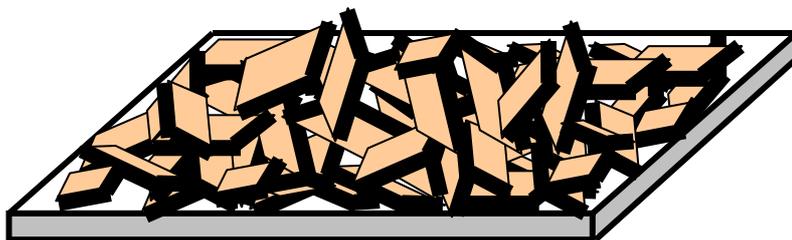
L'hypothèse fondamentale pour l'obtention de bonnes valeurs d'intensités relatives est une désorientation complètement aléatoire des cristallites les unes par rapport aux autres (IV-1).

On a vu qu'en géométrie Bragg-Brentano (IV-3), les réflexions collectées sont celles des plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon.

Des écarts par rapport à l'hypothèse fondamentale peuvent se produire :

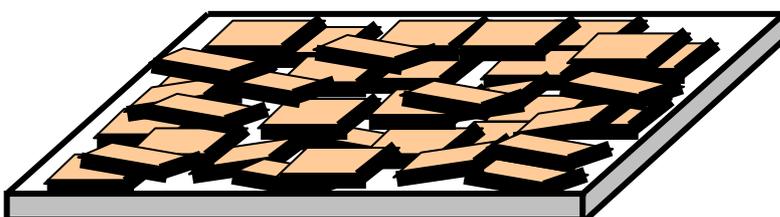
- quand il y a peu de produit qui diffracte (petite quantité préparée ou produit très absorbant pour lequel seule une petite épaisseur diffracte).
- quand la préparation de l'échantillon favorise certaines orientations préférentielles: plans de clivage, cristallites en "aiguilles" ou en "plaquettes"...

Exemple: micas hexagonaux, présentant un clivage facile perpendiculairement à l'axe c .



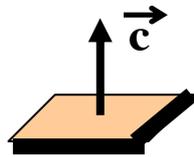
cas idéal où les cristallites de la poudre ont **toutes les orientations possibles**, de façon équiprobable.

Fig. IV-13



cas où la forme des cristallites et le mode de préparation de l'échantillon ont favorisé un dépôt avec des orientations préférentielles.

Si par exemple on est dans le cas :



, les réflexions (001) seront "exaltées" (en

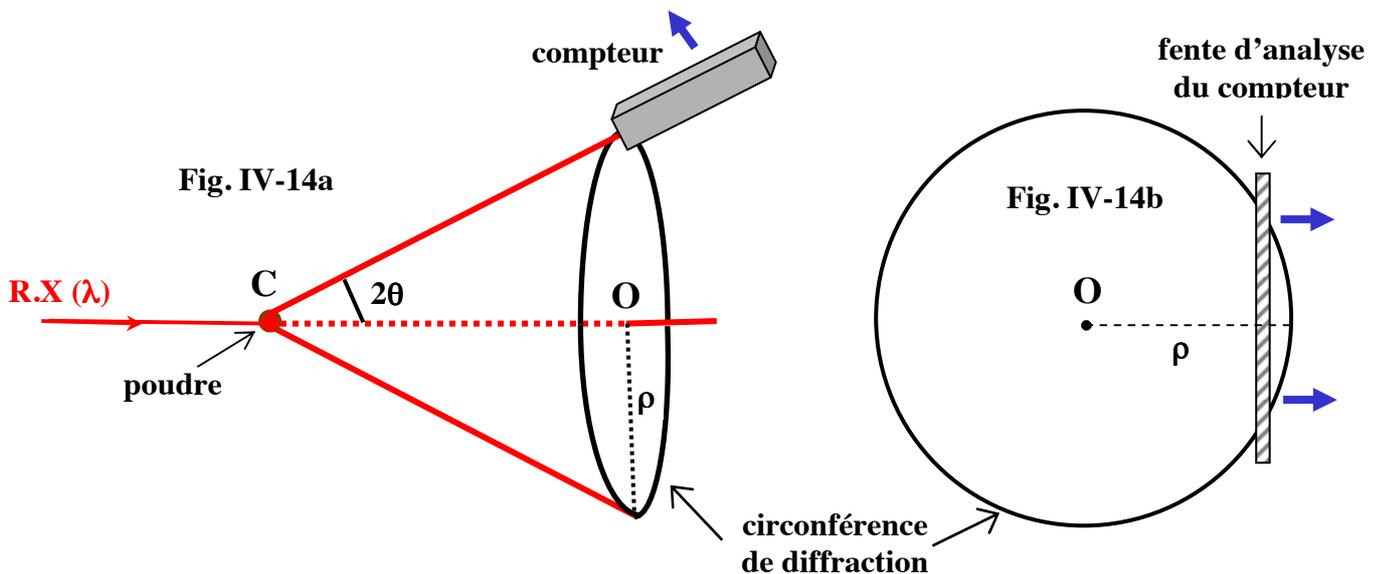
valeurs relatives) par rapport aux autres réflexions.

Les "corrections d'orientations préférentielles" à effectuer sur les intensités relatives sont délicates. Il vaut mieux s'en affranchir par une préparation soignée de l'échantillon.

IV-4-5) Asymétrie des raies

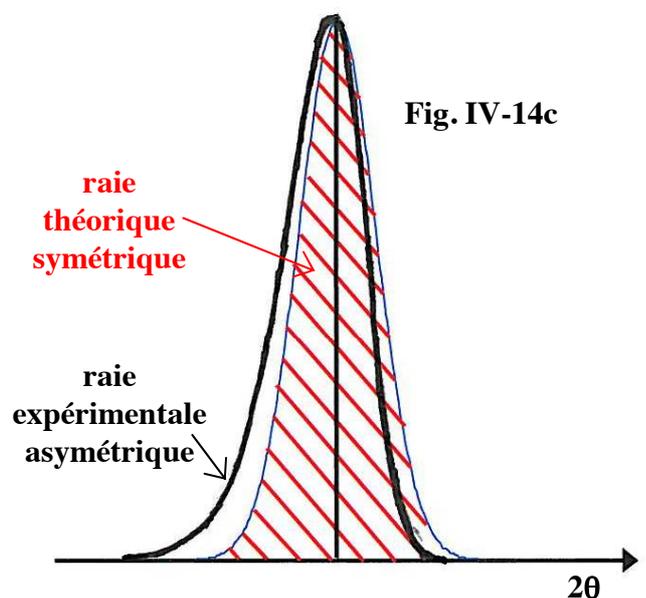
Sur les diffractogrammes, on peut observer qu'aux petits angles (faibles valeurs de θ), les pics de diffraction sont asymétriques (Fig. IV-14c).

Les causes expérimentales d'asymétrie sont multiples : asymétrie du spectre de rayonnement incident - écart à la focalisation (échantillon plan et non courbe) - mauvais positionnement de l'échantillon, ou du plan moyen diffractant (transparence) - mauvais alignement du diffractomètre - rôle des microcontraintes... Mais la cause essentielle d'asymétrie des pics est due au comptage par une fente d'analyse linéaire du détecteur, de photons répartis sur une surface conique de demi-angle au sommet 2θ (Fig. IV-14a et Fig. IV-14b).



Aux petits angles, lors de la traversée de la surface conique, le nombre de photons enregistrés par le "segment de mesure" du compteur augmente d'abord lentement, passe par un maximum, puis décroît de façon plus abrupte. Pour la même raison cet effet intervient aussi aux fortes valeurs de 2θ . Mais comme la courbure $1/\rho$ diminue l'effet est moins sensible. C'est surtout en début du diffractogramme, là où les raies sont les mieux résolues et les plus intenses, qu'il est le plus apparent.

L'expression analytique d'un diffractogramme théorique devra donc faire intervenir un paramètre de correction empirique d'asymétrie.



Bibliographie du chapitre IV

[1] International Tables For Crystallography, Vol. C, Kluwer Academic Publishers (1999)

Réponses aux exercices du chapitre IV

exercice IV-1:

rayonnement $\lambda K\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$ du cuivre ; chambre de Guinier de rayon $r = 50 \text{ mm}$

$$L = 4r\theta = 67 \text{ mm} (\theta \text{ en radians}) \Rightarrow \theta = 67/(4 \times 50) = 0,335 \text{ rad} = 19,194^\circ$$

$$d_{hkl} = \lambda / (2 \sin \theta) = 1,54056 / (2 \sin 19,194^\circ) \Rightarrow d_{hkl} = 2,343 \text{ \AA}$$

exercice IV-2:

réflexion (002) du graphite 2H ; $a \approx 2,47 \text{ \AA}$; $c \approx 6,79 \text{ \AA}$; anticathode Cu ($\lambda K\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$)

$$d_{002} = \frac{c}{2} = \frac{6,79}{2} = 3,395 \text{ \AA}$$

$$\sin \theta_\lambda = 1,5418 / (2 \times 3,395) = 0,2271 \Rightarrow \theta_\lambda = 13,125^\circ$$

exercice IV-3:

en différentiant la relation de Bragg $2d \sin \theta = \lambda$ avec $d = \text{cste}$ (même famille de plans) et $\Delta \lambda = \lambda_2 - \lambda_1$ assimilé à un élément différentiel, on obtient:

$$\cot \text{an} \theta \cdot \Delta \theta = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \Rightarrow \cot \text{an} \theta = \frac{1}{\Delta \theta} \cdot \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{2}{\Delta(2\theta)} \cdot \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{2}{H} \cdot \frac{\Delta \lambda}{\lambda}$$

avec $H \text{ (rad)} = (0,16 \cdot \pi) / 180$ et pour $\lambda K\alpha\text{-Cu}$: $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ et $\Delta \lambda = 0,00383 \text{ \AA}$:

$$\cot \text{an} \theta = \frac{2 \times 180}{0,16 \times \pi} = 1,779 \Rightarrow \theta = 29,34^\circ$$

sur le diffractogramme le doublet $K\alpha_1\text{-}K\alpha_2$ pourra être considéré résolu pour $2\theta = 58,68^\circ$

V) SIMULATION D'UN DIFFRACTOGRAMME DE POUDRE – AJUSTEMENT AVEC UN DIFFRACTOGRAMME EXPERIMENTAL

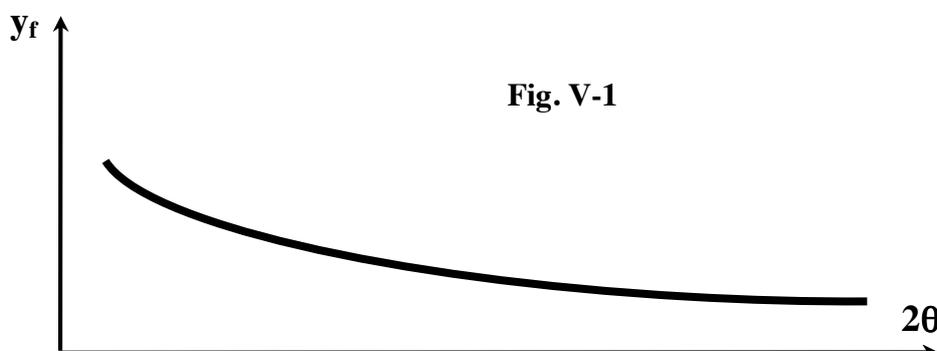
V-1) Simulation globale d'un diffractogramme

Dans un diffractogramme de poudre les "raies de diffraction" apparaissent au dessus d'un **fond continu**. Elles sont caractérisées par 3 types de paramètres :

- les paramètres de "positions des raies",
- les paramètres d'"intensités des raies",
- les paramètres de "formes de raies".

Si donc on veut **simuler un diffractogramme théorique représentatif d'un diffractogramme expérimental** précis, il faudra être en mesure de reproduire cet ensemble d'observations.

V-1-1) Le fond continu



Le fond continu est la résultante de deux contributions :

- **fond continu dû au dispositif expérimental** : essentiellement le "bruit de fond" de l'électronique de comptage et la diffusion par l'air et le milieu environnant.
- **fond continu dû à l'échantillon** : diffusion Compton, fluorescence X, diffusion diffuse (T.D.S.), ordre local...

Le fond continu est la partie la moins intéressante (pour nos types d'applications) et, du point de vue pratique, **on cherchera à optimiser le dispositif expérimental pour obtenir le meilleur rapport pic/fond.**

Il y a deux façons principales de rendre compte du fond continu :

- **création d'un " fichier de fond " expérimental** pour des valeurs de (2θ) réparties sur tout le diffractogramme et interpolations linéaires pour les valeurs intermédiaires.
- **utilisation d'une expression analytique empirique.**
On peut par exemple utiliser un polynôme du type :

$$y_f(2\theta) = \sum_{l=0}^n B_l \left(\frac{2\theta}{2\theta_p} - 1 \right)^l$$

dans FULLPROF [1] l'ordre max. du polynôme est 5 ($n=5$)
 $2\theta_p$: valeur "pivot" du polynôme (point intermédiaire du fichier expérimental)

La première méthode pourra être avantageusement utilisée pour reproduire le diffractogramme d'une poudre de symétrie élevée (par exemple cubique) avec peu de raies bien séparées. Il faut en effet être sûr que la valeur de $y(2\theta)$ relevée entre 2 raies est due très majoritairement au "fond continu" sans être affectée par les "pieds de pics" des raies voisines.

Dans le cas de diffractogrammes de produits moins symétriques, avec beaucoup de raies mal résolues, il sera préférable d'utiliser la deuxième "méthode du polynôme". L'inconvénient est alors de faire intervenir un certain nombre de variables supplémentaires (par exemple 6 pour un polynôme d'ordre 5).

V-1-2) La positions des raies

La loi de Bragg ($2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$) indique que les valeurs de (2θ) qui caractérisent les **positions des raies** dépendent:

- de la **longueur d'onde λ** utilisée,
- des **paramètres a,b,c, α,β,γ de la maille cristalline** qui permettent d'exprimer " **d_{hkl}** " (tableau I-1).

Expérimentalement il est inévitable d'observer des **déplacements de raies $\Delta 2\theta = 2\theta_{obs.} - 2\theta_{calc.}$** induits par de **mauvais réglages du diffractomètre** ou par des **propriétés intrinsèques de l'échantillon**, en particulier **l'absorption**. Les sources de déplacements de raies les plus courantes en géométrie **Bragg-Brentano** sont les suivantes :

- **défaut de "zéro"** : un mauvais "zéro" du cercle goniométrique peut être simulé par l'introduction d'une **constante correctrice algébrique $(\Delta 2\theta)_0$** .
- **"décentrement"** de l'échantillon plan : ceci intervient lorsque la **surface plane de l'échantillon** est anormalement déplacée d'une valeur algébrique "**s**" par rapport à l'**axe du diffractomètre**. Le **déplacement des raies $\Delta 2\theta$ correspondant, fonction de θ , peut-être simulé avec l'expression :**

$$\Delta 2\theta \text{ (rad.)} = 2\theta_{obs.} - 2\theta_{calc.} = -(2.s.\cos\theta)/R$$

axe "s" : origine sur l'axe du goniomètre, perpendiculaire à la surface plane de la poudre et orienté vers le fond du porte-échantillon.

R : rayon du goniomètre

A..N. : $R = 17 \text{ cm} ; s = +15 \mu\text{m} ; \theta = 15^\circ \Rightarrow \Delta 2\theta \approx -0,01(^\circ 2\theta).$

- **"transparence"** de l'échantillon plan : le "**plan moyen diffractant**" est toujours en dessous de la surface de l'échantillon. Sa position à l'intérieur de la poudre dépend du coefficient d'absorption linéaire " **μ** ". Le "déplacement **$\Delta 2\theta$** de transparence" correspondant varie avec la valeur de θ . **Dans les cas d'échantillons "épais"** qui permettent de considérer le coefficient de transmission "**T**" constant en géométrie Bragg-Brentano (IV-4-2), **ce déplacement peut être simulé par l'expression:**

$$\Delta 2\theta \text{ (rad.)} = 2\theta_{obs.} - 2\theta_{calc.} = -\sin(2\theta)/(2\mu R)$$

V-1-3) L'intensité des raies

On a vu en IV-4-2 l'expression de l'intensité diffractée par les plans (hkl) d'un élément de volume de poudre ΔV :

$$\Delta I_k = \left(C\alpha\lambda^3 \frac{(\text{LP})_k |F_k|^2}{V_M^2} \right) \Delta V = (\mathcal{S}'_k) \Delta V$$

On a établi qu'en géométrie Bragg-Brentano, on peut se placer dans des conditions expérimentales telles que l'absorption se traduise par un facteur de transmission " T_k " constant (indépendant de "k"). L'expression de I_k est alors :

$$I_k = (\mathcal{S}'_k) \frac{\sigma}{2\mu} = \left(C\alpha\lambda^3 \frac{(\text{LP})_k |F_k|^2}{V_M^2} \right) \frac{\sigma}{2\mu}$$

$\mathbf{k} \equiv (hkl)$, indices de Miller de la $k^{\text{ème}}$ réflexion de Bragg

C : constante qui fait intervenir l'intensité diffusée par un électron isolé et l'intensité I_0 du rayonnement incident

α : fraction (supposée constante) du volume ΔV pour laquelle les plans (hkl) sont en position de réflexion.

λ : longueur d'onde utilisée

I_k : intensité de la réflexion (hkl)

σ : section du faisceau de RX.

μ : coefficient d'absorption linéaire du composé

$(\text{LP})_k$: facteur de Lorentz(L)-Polarisation(P)

$|F_k|$: module du facteur de structure (qui comprend le terme de déplacement atomique).

V_M : volume de la maille du réseau direct

ΔV : élément de volume de poudre

Dans cette expression de l'intensité " I_k " d'une raie d'un diffractogramme de poudre, on doit aussi tenir compte des particularités suivantes :

- un défaut de planéité de la surface de l'échantillon peut aussi provoquer une **microabsorption de rugosité de surface** (cf. IV-4-3). Un facteur de transmission correctif supplémentaire " T_{s_k} " doit alors être introduit.
- **suivant la classe de Laue** à laquelle appartient le cristal, à une **famille de plans réticulaires "k"** correspond un certain nombre de **familles équivalentes (mêmes valeurs de facteurs de structure, mêmes valeurs de distance réticulaire " d_k " donc mêmes valeurs de θ_k)** qui contribuent toutes de façon égale à la même raie. Ce nombre (entier) de **familles équivalentes est appelé facteur de multiplicité m_k** . La probabilité " α " pour que chacune de ces "familles équivalentes" soit en position de réflexion est la même que pour la famille de plans (hkl), et **pour le calcul de l'intensité diffractée il faudra donc multiplier par ce facteur de multiplicité m_k** .
- **les valeurs relatives des intensités peuvent être faussées par le phénomène d'"orientations préférentielles"** (IV-4-3). Lorsque les causes sont identifiées un terme correctif " P_{r_k} " peut-être introduit.

D'une façon générale les valeurs relatives des intensités des raies d'un diffractogramme peuvent donc s'écrire sous la forme simplifiée suivante :

$$I_k = K_0 \cdot L_k \cdot P_k \cdot T_k \cdot T_{s_k} \cdot m_k \cdot P_{r_k} \cdot |F_k|^2$$

où K_0 est un facteur d'échelle commun à toutes les raies du diffractogramme, qui englobe les différents termes constants lors de l'enregistrement (caractéristiques du montage expérimental et caractéristiques physiques du composé étudié).

En géométrie Bragg-Brentano l'expression précédente devient :

$$I_k = \left(C\alpha\lambda^3 \frac{(LP)_k |F_k|^2}{V_M^2} \right) \cdot \frac{\sigma}{2\mu} \cdot m_k \cdot Ts_k \cdot Pr_k$$

qui peut s'écrire aussi :

$$I_k = \left(\frac{C\alpha\lambda^3\sigma}{2} \right) \left(\frac{(LP)_k Ts_k m_k Pr_k |F_k|^2}{V_M^2} \right) \cdot \frac{1}{\mu} = K_e \cdot K_k \cdot \frac{1}{\mu}$$

avec :

$K_e = \frac{C\alpha\lambda^3\sigma}{2}$: fait intervenir les caractéristiques du montage expérimental utilisé

$K_k = \frac{(LP)_k Ts_k m_k Pr_k |F_k|^2}{V_M^2}$: caractérise la raie "k" du composé étudié

V-1-3-1) L_k : facteur de Lorentz

Le facteur de Lorentz est proportionnel au "temps de dépôt de photons" de la réflexion concernée (III-3-4). Il dépend de la géométrie de la technique expérimentale utilisée. **Dans le cas des diffractomètres à poudre et à compteur, l'analyse ne concerne que la partie "équatoriale" des raies de diffraction.**

Exemple pour la géométrie Bragg-Brentano: $L_k = (\sin^2\theta_k \cdot \cos\theta_k)^{-1}$
(introduction de la démonstration sur la Fig. V-2)

V-1-3-2) P_k : facteur de polarisation

Il y a polarisation partielle du faisceau de RX par réflexion sur les plans réticulaires des cristallites (III-1-1-2) : $P_k = (1 + \cos^2 2\theta_k)/2$.

Dans le cas des diffractomètres en géométrie Bragg-Brentano **il y a une nouvelle réflexion sur un monochromateur** (avec un angle de Bragg θ_m). Le terme de polarisation globale est alors donné par: $P_k = (1 + \cos^2 2\theta_m \cdot \cos^2 2\theta_k)/2$.

V-1-3-3) T_k : facteur de transmission

Si μ est le coefficient d'absorption linéaire du composé :

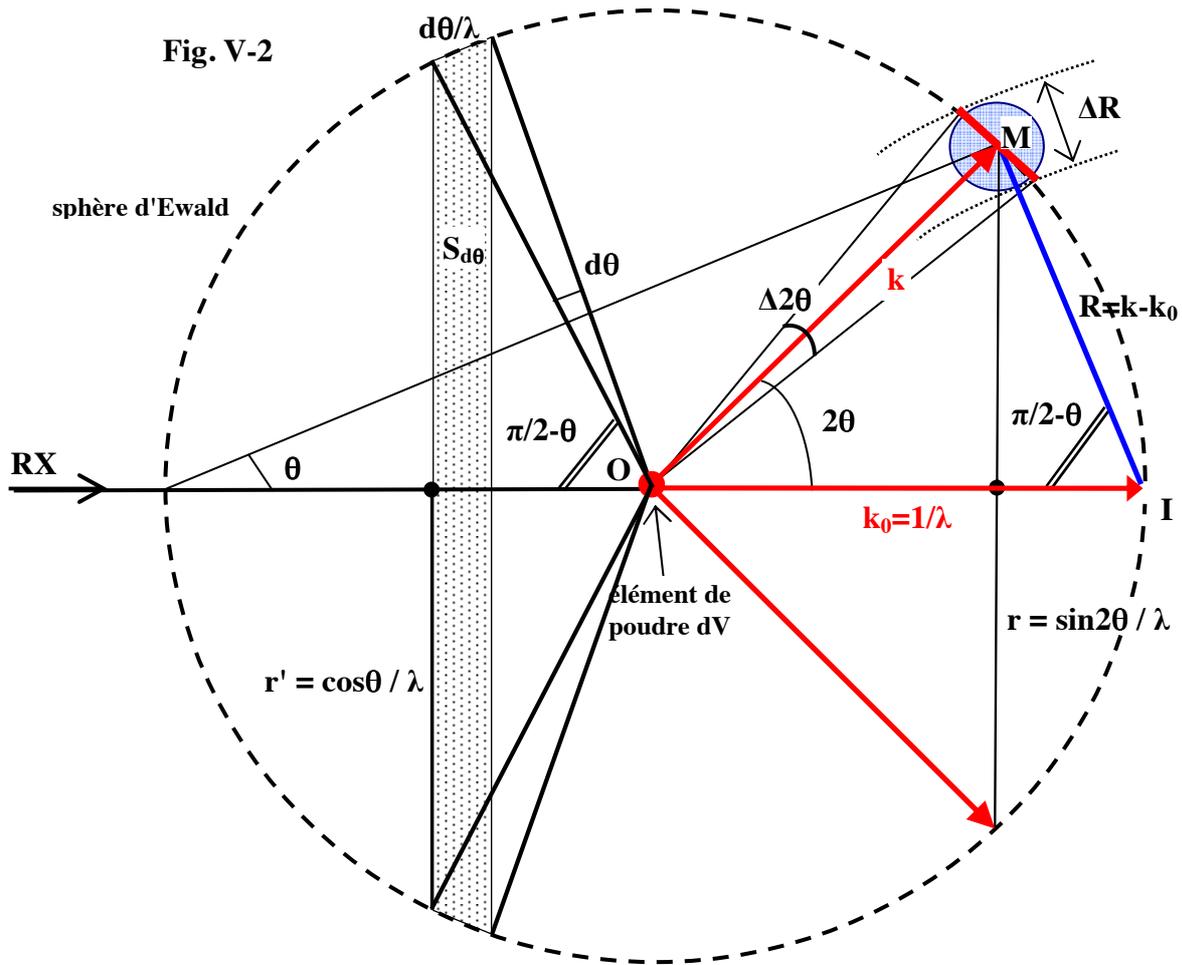
$$T_k = \frac{1}{V} \iiint e^{-\mu L_k} dV$$

V : volume de l'échantillon
 L_k : trajet des RX pour un point M interne à l'échantillon

Rappel : "T" a une valeur quasi-constante dans le cas du diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano, sous réserve d'une épaisseur de produit suffisante susceptible de produire une absorption quasi-totale du faisceau incident.

V-1-3-4) Ts_k : facteur de simulation de la microabsorption de rugosité de surface

Nous avons indiqué en IV-3 que **la rugosité de la surface de l'échantillon plan peut provoquer une atténuation de l'intensité diffractée aux "petits angles"**. Diverses expressions de formules de simulation ont été proposées et incorporées dans les logiciels d'études. Citons en particulier la



(1) pour une cristallite en position de réflexion la démonstration du terme " $1/\sin 2\theta$ " vue en III-3-4 reste valable.

(2) les extrémités des normales aux familles de plans (hkl) en position de réflexion (angles d'incidence compris entre $\pi/2-\theta$ et $\pi/2-\theta+d\theta$) sont sur la portion de surface de la sphère d'Ewald représentée en "grisé"(Fig. V-2). La probabilité $n_{C,H}/N_C$ est donc égale au rapport des surfaces $S_{d\theta}/S_{sphère}$:

$$S_{d\theta} = 2\pi \cos\theta \cdot d\theta / \lambda^2 \text{ et } S_{sphère} = 4\pi / \lambda^2 \Rightarrow n_{C,H}/N_C = \cos\theta \cdot d\theta / 2$$

Pour les diffractomètres en géométrie Bragg-Brentano (θ/θ ou $\theta/2\theta$) : $d\theta/dt = \omega = c^{ste}$. L'intensité diffractée par unité de temps est donc proportionnelle à $\cos\theta \cdot \omega/2$, donc proportionnelle à " $\cos\theta$ ".

(3) l'intensité diffractée est répartie uniformément sur la circonférence " $2\pi r$ " de l'anneau de Debye-Scherrer (Fig. V-2). L'intensité par unité de longueur est donc proportionnelle à $1/(2\pi r) = \lambda/(2\pi \cdot \sin 2\theta)$, donc proportionnelle à " $1/\sin 2\theta$ ".

En récapitulant les résultats de (1), (2) et (3), l'intensité reçue par unité de temps et par unité de longueur d'anneau est donc proportionnelle au produit : $\cos\theta \cdot (1/\sin 2\theta)^2$, donc proportionnelle au facteur de Lorentz :

$$L = (\sin^2\theta \cdot \cos\theta)^{-1}$$

correction linéaire (en θ) et empirique de Sparks *et al* [2] et celle, analytique, de Pitschke *et al* [3,4]. Ces derniers proposent d'introduire le terme suivant :

$$T_{s_k} = 1 - P_0 - C \frac{\tau}{\sin \theta_k} \left(1 - \frac{\tau}{\sin \theta_k} \right)$$

Ils indiquent les origines physiques des facteurs P_0 , C et τ et les techniques complémentaires (lourdes) qu'il faut mettre en oeuvre pour en obtenir des évaluations au 1^{er} ordre.

Remarque pratique:

La formule précédente a été introduite dans FULLPROF. **Nous indiquerons dans le chapitre VI comment on peut s'apercevoir de la nécessité d'essayer d'appliquer ce terme correctif lors de l'ajustement d'un diffractogramme expérimental par un diffractogramme théorique.** Nous proposerons une expression simplifiée de la formule précédente qui peut permettre d'améliorer les résultats de façon significative.

V-1-3-5) m_k : facteur de multiplicité

Nous avons indiqué ci-dessus la signification du facteur de multiplicité, **nombre entier qui dépend de la classe de Laue à laquelle appartient le cristal considéré.** Il faut distinguer cette "multiplicité" des cas particuliers de "superpositions exactes" de raies d'indices "non équivalents" (exemple des raies (333) et (511) du système cubique) et des cas de "superpositions accidentelles et partielles" dues à des hasards de valeurs de paramètres de maille.

Exemples de valeurs du "facteur de multiplicité":

- **système orthorhombique** : une seule classe de Laue (mmm : mêmes θ_k et mêmes F_k)

$$m_k=8 \text{ (si } h,k \text{ et } l \neq 0)$$

plans	$(hkl), (\bar{h}kl), (h\bar{k}l), (hk\bar{l})$
	$(\bar{h}\bar{k}l), (\bar{h}k\bar{l}), (\bar{h}k\bar{l}), (\bar{h}k\bar{l})$

- **système monoclinique** : une seule classe de Laue (2/m : mêmes θ_k et mêmes F_k)

$$m_k=4 \text{ (si } h,k \text{ et } l \neq 0)$$

plans	$(hkl), (\bar{h}kl)$
	$(\bar{h}kl), (\bar{h}kl)$

- **système quadratique** : deux classes de Laue (4/mmm et 4/m : mêmes θ_k)

si h,k et $l \neq 0$ et $h \neq k$

plans	4/mmm	4/m
$(hkl), (\bar{h}kl), (khl), (\bar{k}hl)$ $(\bar{h}\bar{k}l), (\bar{h}k\bar{l}), (\bar{k}hl), (\bar{k}hl)$	$m_k=16$ mêmes F_k	$m_{1,k}=8$ mêmes $F_{1,k}$
$(khl), (khl), (\bar{h}kl), (\bar{h}k\bar{l})$ $(\bar{k}hl), (\bar{k}hl), (\bar{h}kl), (\bar{h}k\bar{l})$		$m_{2,k}=8$ mêmes $F_{2,k}$

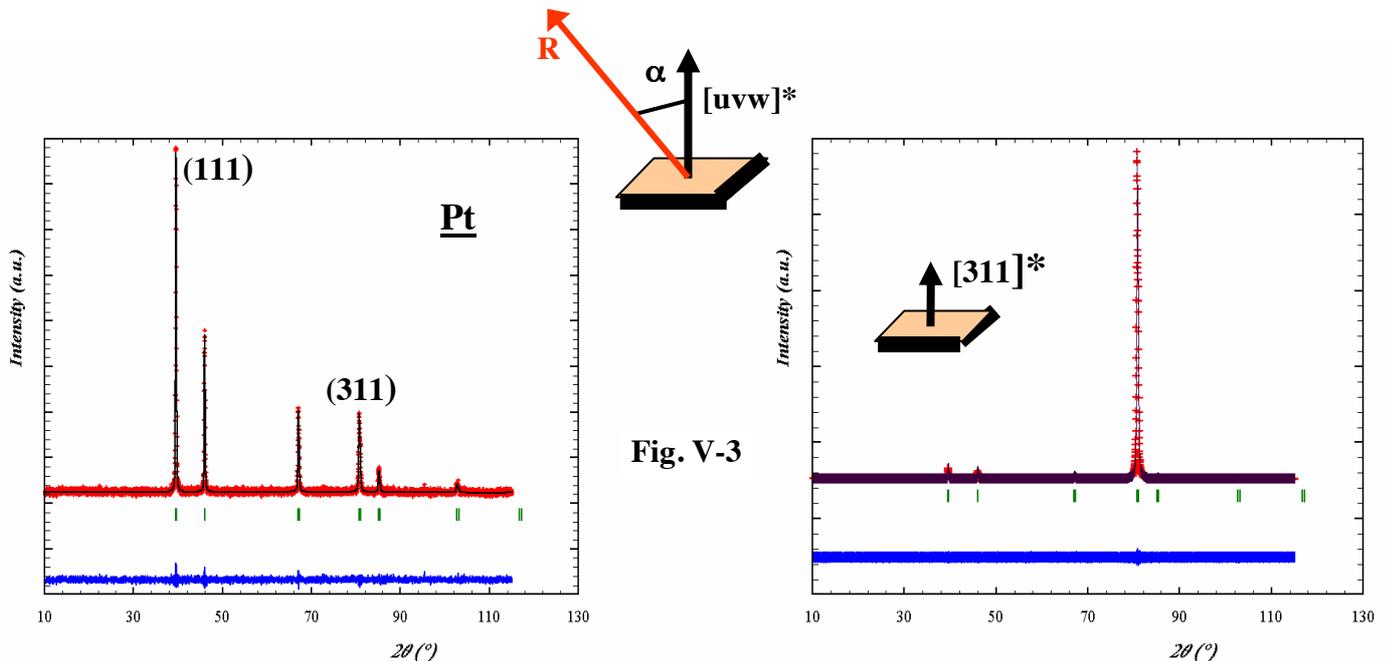
- etc...

V-1-3-6) Pr_k : coefficient de simulation des orientations préférentielles.

Une des fonctions de simulation la plus utilisée est celle de Dollase [5]. Si on fait l'hypothèse que la totalité de la poudre est texturée, l'expression correspondante fait intervenir une seule variable "G" :

$$Pr_k = (G^2 \cos^2 \alpha_k + \frac{1}{G} \sin^2 \alpha_k)^{-\frac{3}{2}}$$

" α " est l'angle aigu entre le vecteur diffusion \mathbf{R} et la direction $[\mathbf{uvw}]^*$ d'orientations préférentielles. La Figure V-3 représente les diffractogrammes simulés d'un filament de platine (utilisé comme porte-échantillon chauffant dans certains fours de diffraction de RX) – à gauche la désorientation des cristallites est complètement aléatoire – à droite le calcul est fait dans le cas d'orientation préférentielle suivant $[311]^*$ et avec $G=0,15$. Ce cas a été expérimentalement observé au laboratoire, dû à une recristallisation du platine lors d'un recuit du filament porté à $\approx 1500^\circ\text{C}$.



V-1-3-7) $|F_k|$: module du facteur de structure (III-2-3).

$$F_{hkl} = \sum_j N_j f_j \cdot e^{-B_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2} \cdot e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

N_j : nombre d'atomes de "type j" dans le réseau de translations

f_j : facteur de diffusion $f_j = [(f_0 + \Delta f')^2 + \Delta f''^2]^{1/2}$ de l'atome j

B_j : coefficient de Debye-Waller d'agitation thermique isotrope de l'atome j

x_j, y_j, z_j : coordonnées réduites de l'atome j

Remarque pratique importante :

Par l'intermédiaire des facteurs de structure, c'est la structure cristalline qui intervient essentiellement pour la valeur de l'intensité diffractée (la surface du pic). Cette observation est à la base des techniques développées dans le chapitre VI-3 relatif à l'extraction des paramètres atomiques à partir d'un diffractogramme de poudre.

V-1-4) La forme des raies, les fonctions analytiques de profils utilisées

La forme des raies résulte du **produit de convolution de trois fonctions** :

- (1) une **fonction de distribution de la longueur d'onde** du faisceau incident.
- (2) une **fonction instrumentale** liée au système de diffraction utilisé (optique, monochromateur...)
- (3) une **fonction d'échantillon** liée à la nature du produit diffractant qui fait intervenir essentiellement la **tailles des grains** et les **microcontraintes**. L'extraction de ces informations à partir de la forme observée des raies de diffraction sera développée dans le chapitre **IX**.

Dans le cas de la diffraction des **RX**, la bonne résolution des diffractomètres utilisés fait que **l'influence du facteur (2) est très souvent minoritaire par rapport à celle du facteur (3)**. Cela se traduit par une difficulté plus grande pour une représentation par une fonction analytique d'un pic de diffraction RX. En effet :

- le **facteur (2) induit une forme plutôt "gaussienne"**,
- le **facteur (3) accentue le "caractère lorentzien" du pic**.

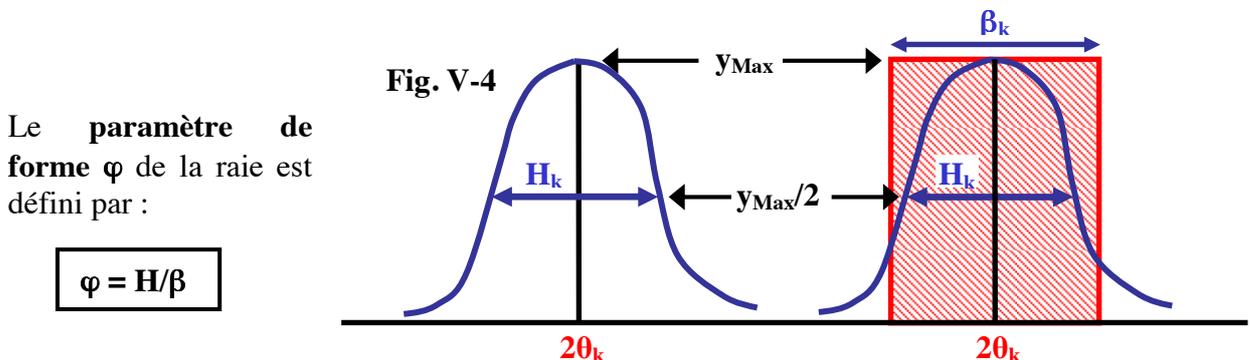
De façon **empirique** on considère que la fonction de forme la mieux adaptée pour représenter un pic de diffraction est la **fonction de Voigt, produit de convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne**. Cette fonction, difficile à calculer, peut être approximée par un certain nombre de fonctions analytiques utilisées dans les logiciels. Dans ce fascicule nous nous limiterons à la présentation des "fonctions de profils" de base – **gaussienne (G)**, **lorentzienne (L)** – de la fonction **pseudo-Voigt élémentaire (PV)**, combinaison linéaire simple de la fonction gaussienne et de la fonction lorentzienne) – et d'une fonction pseudo-Voigt plus élaborée, la **fonction de Thompson-Cox-Hastings-modifiée (TCH-Z)**[6] qui permet, via une évaluation des composantes d'élargissement gaussienne et lorentzienne, un accès plus pertinent à des caractérisations de grandeurs physiques telles que les tailles de cristallites ou les microcontraintes.

V-1-4-1) Elargissement des raies : paramètres utilisés, loi de Caglioti [7]

Les paramètres de forme des raies décrivent la fonction du profil de diffraction $\Phi_k(2\theta)$, c'est à dire la distribution d'intensité autour de la position de Bragg $2\theta_k$.

La largeur des pics de diffraction est généralement quantifiée :

- soit par la **largeur à mi-hauteur H_k ou FWHM (Full Width at Half Maximum)**
- soit par la **largeur intégrale β_k** définie comme la largeur du rectangle de même hauteur y_{max} et de même surface S que le pic : $\beta_k = S/y_{max}$ avec $S = \int_{2\theta} y(2\theta) d(2\theta)$ (Fig. V-4).



H_k est une fonction de 2θ et des indices de Miller (formes des cristallites, microcontraintes...). Une expression analytique empirique couramment utilisée pour traduire un **élargissement global isotrope** est fournie par la **loi de Caglioti** [7]:

$$H_k^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W$$

U, V, W : paramètres ajustables

V-1-4-2) La fonction gaussienne (G)

Une loi de distribution gaussienne normalisée (surface $S=1$) est caractérisée par sa valeur centrale "a" (espérance mathématique $E(x)=a$) et son écart type "σ" (variance $V(x)=\sigma^2$) :

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-a}{\sigma}\right)^2}$$

Dans le cas de la figure ci -contre :

$$a = 1,3 \text{ et } \sigma = 0,5.$$

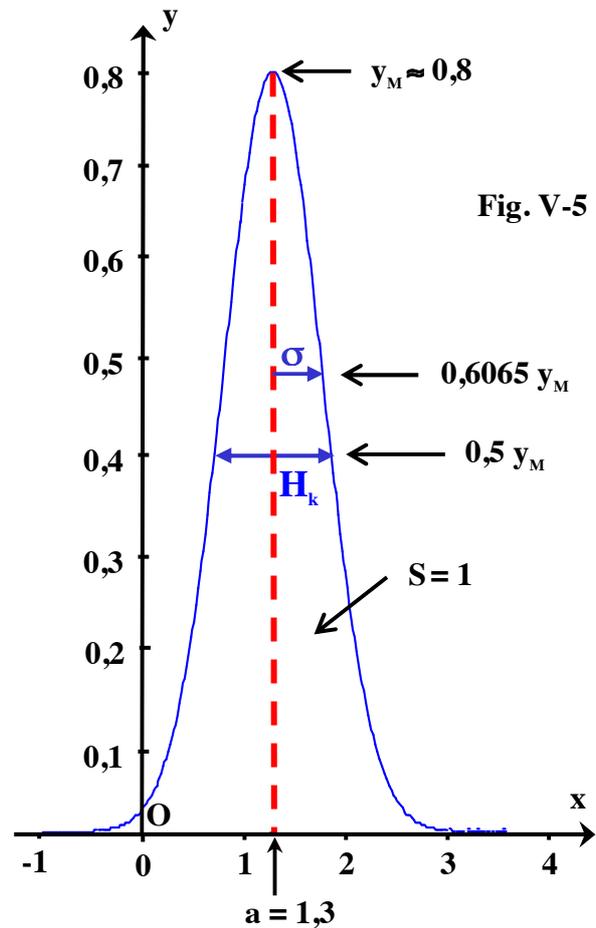
La largeur à mi-hauteur H d'une distribution gaussienne s'exprime en fonction de l'écart type σ par la relation :

$$H = (\sqrt{8\ln 2})\sigma$$

(soit $H \approx 2,3548\sigma$ ou $\sigma \approx 0,4247H$).

En fonction de a et de H, la fonction gaussienne normalisée s'écrit donc :

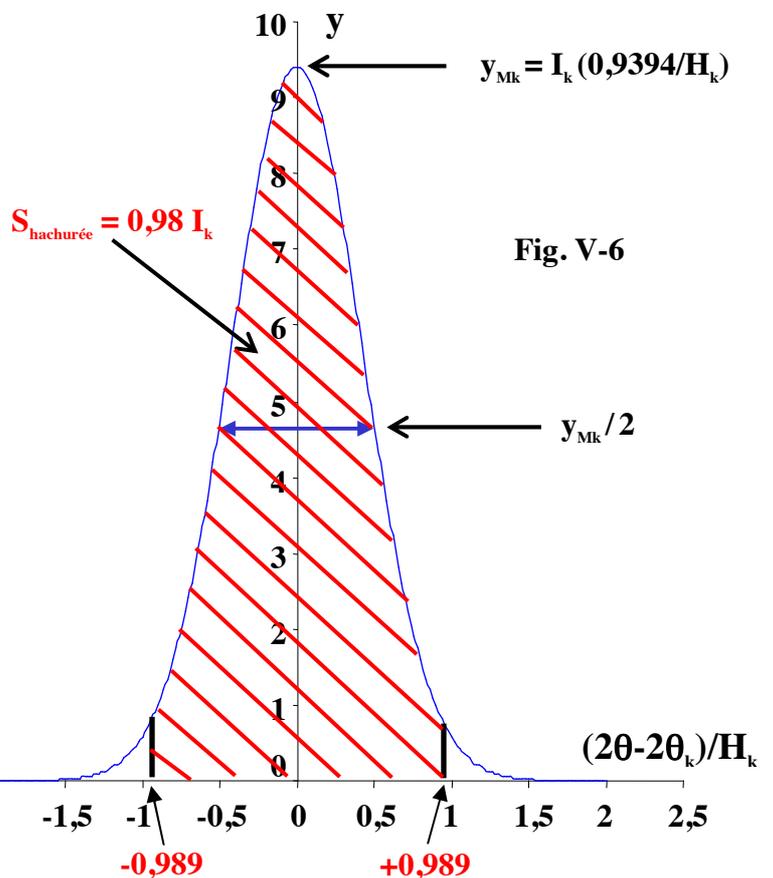
$$y = \frac{2}{H} \left(\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \right) e^{-4 \ln 2 \left(\frac{x-a}{H} \right)^2}$$



Un pic "k" de diffraction gaussien est caractérisé par son intensité I_k (surface du pic), sa position angulaire $2\theta_k$ et sa "largeur à mi-hauteur" H_k .

La figure V-6 ci-contre montre un "pic gaussien" de surface I_k (=10 u.a.). La variable x est remplacée par 2θ , et la valeur centrale a par $2\theta_k$. L'expression analytique d'un tel pic gaussien est donc :

$$y(2\theta) = I_k \frac{2}{H_k} \left(\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \right) e^{-4 \ln 2 \left(\frac{2\theta - 2\theta_k}{H_k} \right)^2}$$



exercice V-1 :

A partir de l'écriture analytique précédente d'un pic gaussien trouver l'expression littérale du paramètre de forme $\varphi = H/\beta$ et vérifier que sa valeur est **0,9394**.

Remarque 1:

Le résultat précédent indique que, dans le cas d'un pic gaussien, une évaluation de l'intensité par le produit ($y_{Max} \cdot H$) conduit à une erreur systématique par défaut ($\approx 94\%$ surface du pic).

Remarque 2:

On peut observer que pour un pic gaussien 98 % de l'intensité diffractée se trouve comprise entre $\pm 0,989 H_k$ autour de $2\theta_k$. La contribution en intensité d'un tel pic pourra donc être considérée négligeable en dehors d'un intervalle étroit autour de sa valeur centrale ($\approx \pm 2H_k$).

V-1-4-3) La fonction lorentzienne (L)

$$y(2\theta) = I_k \frac{2}{\pi H_k} \left(\frac{1}{[1 + 4 \left(\frac{2\theta - 2\theta_k}{H_k} \right)^2]} \right)$$

exercice V-2 :

A partir de l'écriture analytique précédente d'un pic lorentzien trouver l'expression littérale du paramètre de forme $\varphi = H/\beta$ et vérifier que sa valeur est 0,6366.

La Fig.V-7 montre l'allure d'un pic de diffraction lorentzien, d'intensité I_k (surface du pic $S=10$ u.a.), de position angulaire $2\theta_k$ et de largeur à mi-hauteur H_k .

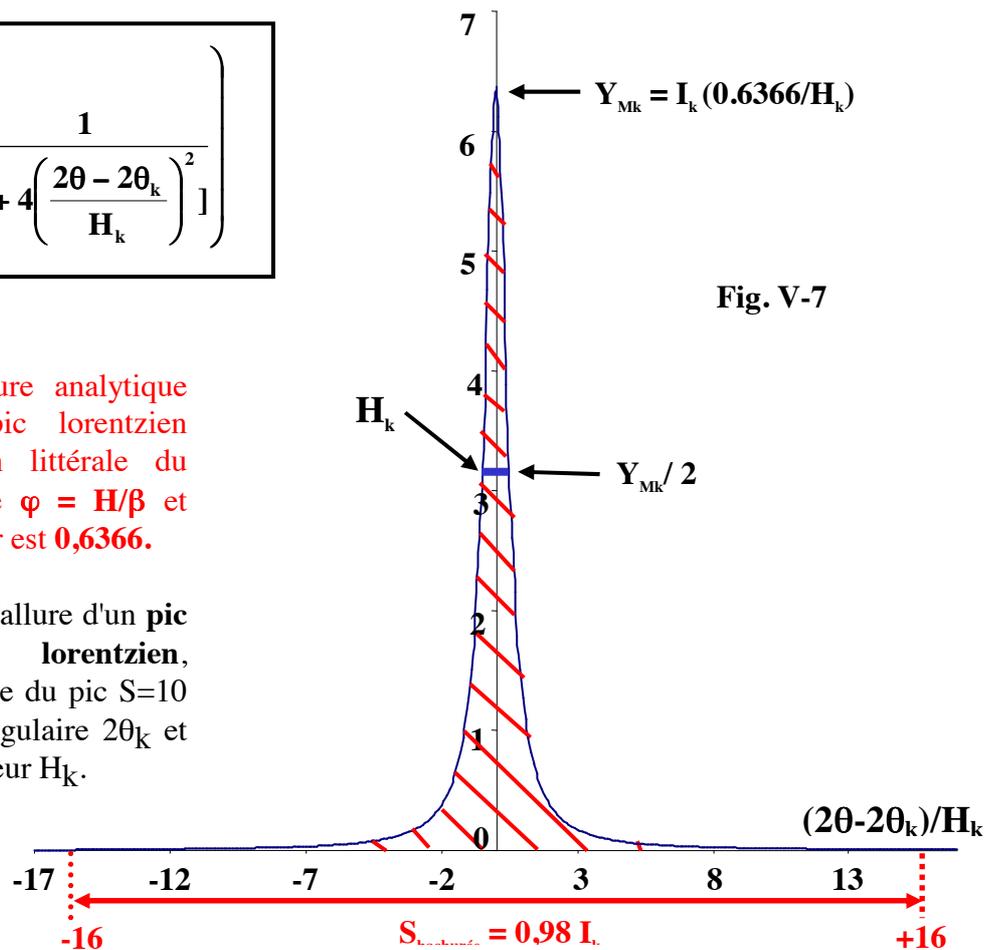


Fig. V-7

Remarque 1 :

Le résultat de l'exercice V-2 indique que, dans le cas d'un pic lorentzien, une évaluation de l'intensité par le produit ($y_{Max} \cdot H$) conduit à une erreur systématique par défaut importante ($\approx 64\%$ surface du pic).

Remarque 2 :

On peut observer que pour un pic lorentzien 98 % de l'intensité diffractée se trouve comprise entre $\pm 16H_k$ autour de $2\theta_k$. La fonction lorentzienne possède "un pied plus évasé" que la fonction gaussienne et la contribution en intensité d'un tel pic devra donc être considérée sur un intervalle large autour de sa valeur centrale ($\approx \pm 20H_k$).

V-1-4-4) La fonction pseudo-Voigt élémentaire (PV)

La fonction analytique la plus utilisée pour rendre compte de la forme des pics de diffraction des RX est la fonction pseudo-Voigt.

La fonction pseudo-Voigt élémentaire (PV) (fonction n°5 du programme FULLPROF [1]) est une simple combinaison linéaire d'une fonction gaussienne (G) et d'une fonction lorentzienne (L) avec un "facteur de mélange η " :

$$PV = \eta L + (1-\eta)G$$

La Fig.V-8 ci-contre montre l'évolution de cette fonction pour des valeurs du coefficient de mélange η variant de 0 (gaussienne) à 1,25 (extra-lorentzienne).

Tous les pics ont même intensité (I_k) et même largeur à mi-hauteur (H_k).

Dans plusieurs programmes le facteur de mélange peut être ajusté comme une fonction linéaire de 2θ : $\eta = A + B.(2\theta)$.

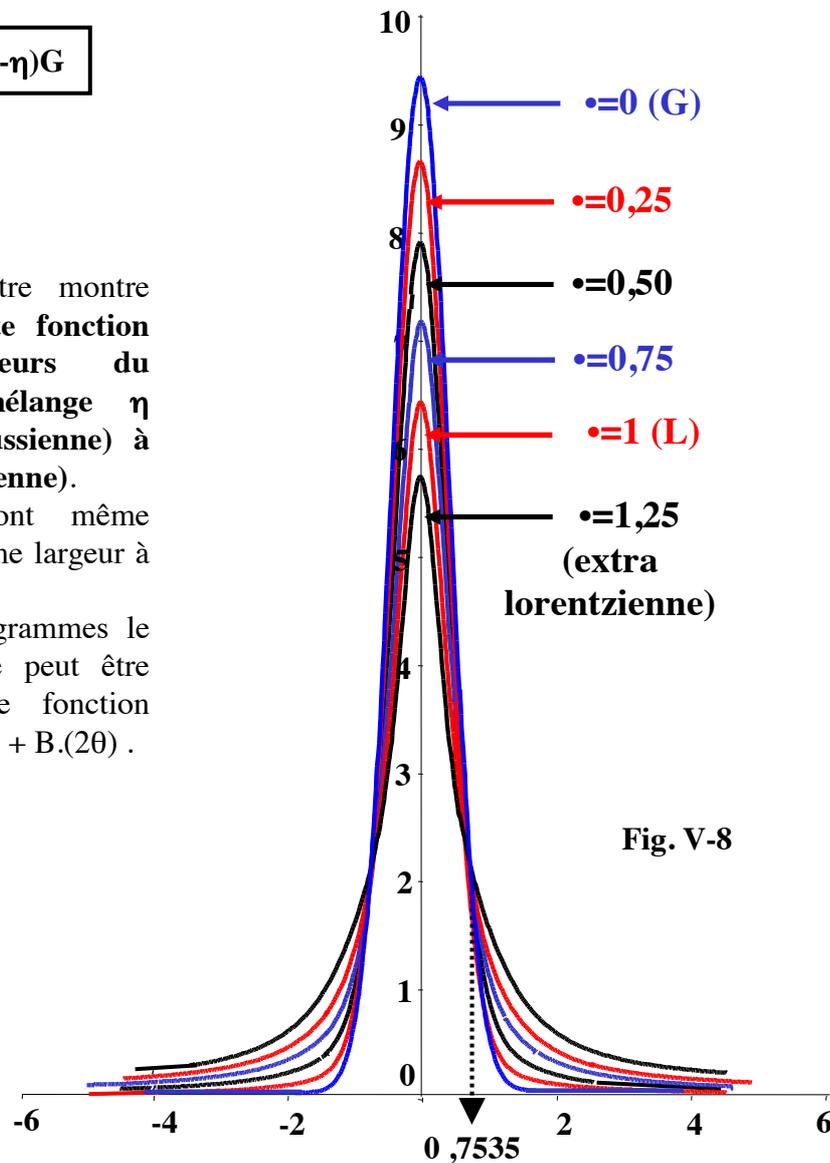


Fig. V-8

exercice V-3 :

A partir de l'expression analytique de la fonction (PV), démontrer la relation suivante entre la largeur intégrale β et la largeur à mi-hauteur H :

$$\beta = \frac{(\pi H) / 2}{\eta + (1 - \eta) \sqrt{\pi \ln 2}}$$

Vérifier les expressions littérales trouvées pour le facteur de forme $\varphi = H/\beta$ pour un pic gaussien et un pic lorentzien.

V-1-4-5) La fonction Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt modifiée (TCH-Z)

La fonction de Thompson-Cox-Hastings (Thompson *et al.* [6]) est une fonction pseudo-Voigt plus élaborée dont le facteur de mélange η est calculé à partir de relations empiriques basées sur des ajustements des composantes d'élargissement gaussienne et lorentzienne. Par rapport à l'expression originale proposée par les auteurs pour la fonction "TCH", la "modification" consiste en l'ajout d'un paramètre ajustable "Z" pour quantifier la contribution gaussienne due aux tailles des cristallites (fonction n°7 de FULLPROF). Les expressions mises en jeu sont les suivantes :

$$\text{TCH-Z} = \eta L + (1-\eta)G \quad \dots(1)$$

$$\eta = 1,36603q - 0,47719q^2 + 0,11116q^3 \quad \text{où } q = H_1 / H \quad \dots(2)$$

$$H^5 = H_g^5 + 2.69269.H_g^4.H_1 + 2.42843.H_g^3.H_1^2 + 4.47163.H_g^2.H_1^3 + 0.07842.H_g.H_1^4 + H_1^5 \quad \dots(3)$$

$$H_g^2 = U.\tan^2\theta + V.\tan\theta + W + Z/\cos^2\theta \quad \dots(4)$$

$$H_1 = X.\tan\theta + Y/\cos\theta \quad \dots(5)$$

- H_g : composante **gaussienne** de la largeur à mi-hauteur H de la raie.
- H_1 : composante **lorentzienne** de la largeur à mi-hauteur H de la raie.

Les ajustements de H_g et de H_1 (relations (4) et (5)) permettent le calcul de H (relation (3)) et donc l'évaluation de η (relation (2)).

Les diverses contributions gaussiennes et lorentziennes dues aux tailles "L" des cristallites et aux microcontraintes "d" seront explicitées dans le chapitre IX.

V-1-4-6) Simulation de l'asymétrie des raies

Nous avons indiqué en IV-4-4 les causes principales de l'asymétrie des raies observée particulièrement aux faibles valeurs de θ . Plusieurs expressions de termes correctifs ont été proposés. Nous nous limiterons à celle introduite par Berard et Baldinozzi [8]. A partir de considérations théoriques ces auteurs proposent le terme correctif simplifié suivant:

$$As_k = 1 + \frac{A_1 Fa(z) + A_2 Fb(z)}{\tan(\theta)} + \frac{A_3 Fa(z) + A_4 Fb(z)}{\tan(2\theta)}$$

- z est la variable centrée réduite: $z = \frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H}$

- $Fa(z)$ et $Fb(z)$ sont définis à partir de la fonction $f(z) = e^{-z^2}$:

$$Fa(z) = 2ze^{-z^2} = -f'(z) \quad Fb(z) = (8z^3 - 12z)e^{-z^2} = -f'''(z)$$

On peut remarquer que Fa et Fb sont des fonctions impaires de z . Quand on passe de z à $-z$ (points symétriques par rapport à la valeur centrale du pic $2\theta_k$), le coefficient multiplicateur As_k

passer donc de $1+\varepsilon$ à $1-\varepsilon$. A la diminution de $y_{i,c}$ d'un côté correspond donc une augmentation de $y_{i,c}$ de l'autre, ce qui introduit la simulation de l'asymétrie.

En pratique, pour l'ajustement d'un diffractogramme expérimental par un diffractogramme simulé (V-2), il est souvent suffisant de corriger l'asymétrie des raies pour les faibles valeurs de 2θ (par exemple avec $\lambda K\alpha$ -Cu jusqu'à $2\theta \approx 40^\circ$) en se limitant au terme correctif du 1^{er} ordre de As_k (avec les 2 seules variables A_1 et A_2).

V-1-5) Expression analytique récapitulative d'un diffractogramme de poudre théorique – exemple du Corindon

Un diffractogramme de poudre peut donc être ramené à une représentation du type :

$$y_c(2\theta) = y_f(2\theta) + \left[S_0 \sum_k L_k \cdot P_k \cdot T_k \cdot Ts_k \cdot m_k \cdot |F_k|^2 \cdot Pr_k \cdot \phi\left(\frac{2\theta - 2\theta_k}{H_k}\right) \cdot As_k \right]$$

$y_c(2\theta)$: amplitude (= nombre de coups) pour une valeur de 2θ donnée

y_f : valeur du fond continu en 2θ

S_0 : facteur d'échelle

\sum_k : somme sur toutes les réflexions (hkl) au "voisinage" de la valeur 2θ considérée.

remarque importante: En fait, pour des raisons de temps de calculs qui peuvent être inutilement importants, la sommation est limitée aux réflexions qui peuvent avoir une contribution non négligeable au niveau de la valeur de 2θ concernée, c'est à dire celles qui ont des positions à l'intérieur d'un intervalle " $2\theta \pm \Delta 2\theta$ ". $\Delta 2\theta$ est souvent défini par un nombre "n" de largeurs à mi-hauteur " H_k ". Avec le programme FULLPROF ce nombre "n" est indiqué par la variable "Wdt". Compte tenu des remarques faites en V-1-4-2 et V-1-4-3, "n" peut prendre une valeur faible (≈ 4) si le pic est plutôt gaussien et une valeur plus élevée (≈ 20) si le pic est plutôt lorentzien.

$L_k \cdot P_k$: facteur de Lorentz-polarisation pour $2\theta_k$

T_k : facteur de transmission pour la "raie k"

Ts_k : facteur de microabsorption de rugosité de surface pour la "raie k"

m_k : facteur de multiplicité de la "raie k"

$|F_k|$: module du facteur de structure de la "raie k"

$|Pr_k|$: coefficient d'orientation préférentielle pour la "raie k"

H_k : largeur à mi-hauteur de la "raie k"

ϕ : valeur en 2θ de la fonction de forme normalisée considérée pour la "raie k" (G, L, PV ou TCH-Z)

$|As_k|$: coefficient d'asymétrie de la "raie k"

Il est donc possible de reconstituer un diffractogramme théorique à partir des paramètres de :

- position des raies : $\Delta 2\theta$, a, b, c, α , β , γ , λ , groupe d'espace
- d'intensités des raies : paramètres atomiques, orientations préférentielles
- de formes des raies : fonction ϕ , loi de Caglioti, asymétrie

Cela peut être fait avec des programmes tels que DBWS[9], FULLPROF[1] (ou l'interface graphique WinPLOT[10]), GSAS[11], RIETAN[12], JANA[13], etc...

Exemple :

Le fichier suivant est un fichier de données nécessaire pour réaliser à l'aide du programme FULLPROF le diffractogramme de poudre théorique (Job=2) de la variété "corindon" de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 avec la fonction PV (V-1-4-4). Le graphique-résultat final correspondant est représenté sur la Fig.V-9.

Simulation du diffractogramme du corindon Al2O3

Fichier de départ (*.pcr) pour FULLPROF

rouge italique : Fond continu (polynôme)

rouge droit : Positions des raies

bleu italique : Forme des raies

bleu : Intensités des raies

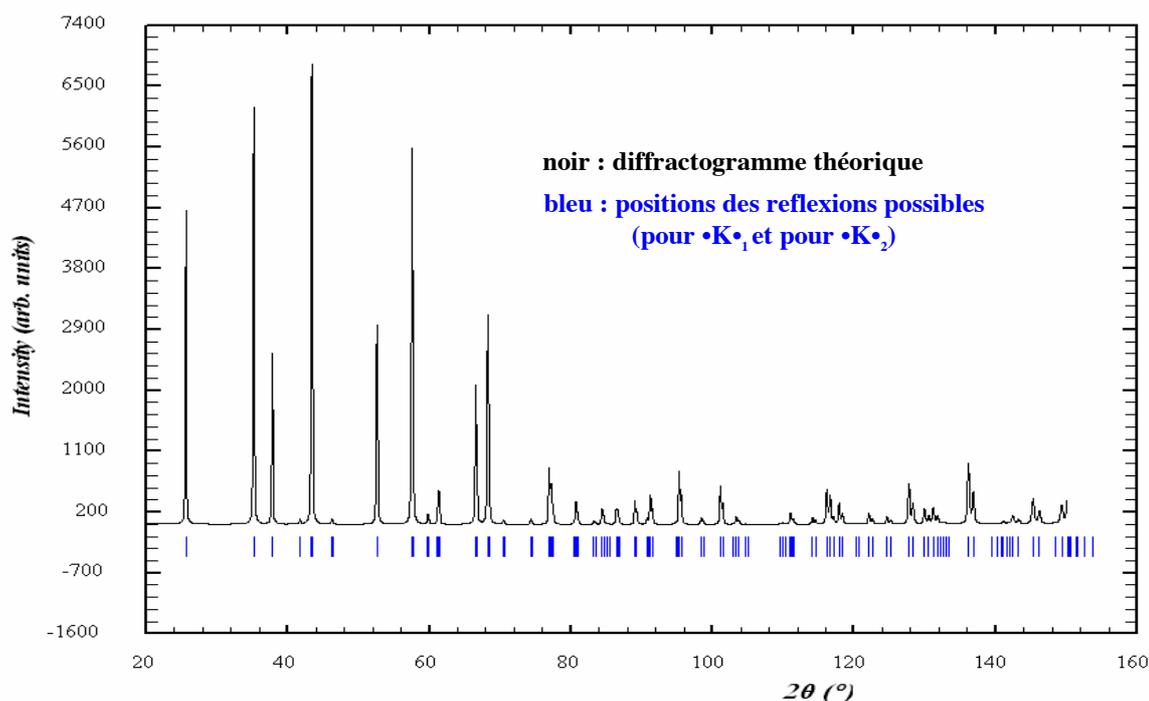
```

COMM Corindon Al2O3
! Files => DAT-file: corindon, PCR-file: corindonx
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  2 5 1 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
!
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0 0 1 0 1 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 1
!
!lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz ->Patt# 1
1.540600 1.544300 0.50 65.00 20.000 0.7998 0.00 40.00 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
1 0.01 0.65 0.65 0.35 0.65 20.0000 0.020000 150.0000 0.000 0.000
!
  0 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
-0.090 21.00 0.0000 0.00 0.0000 0.00 0.0000 0.0000 0
!Background coefficients/codes for Pattern# 1
21.00 -5.66 -9.36 8.30 37.04 -24.55
51.00 61.00 71.00 81.00 31.00 41.00
    
```

```

!-----
! Data for PHASE number: 1
!-----
Al2O3
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
  2 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 611.760 0 5 0
!
R -3 c <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
AL AL+3 0.00000 0.00000 0.35218 0.4000 0.33333 0 0 0 0
      0.00 0.00 171.00 191.00 0.00
O O-2 0.30610 0.00000 0.25000 0.5000 0.50000 0 0 0 0
      181.00 0.00 0.00 201.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.28556E-02 0.5000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
11.00000 161.000 0.000 0.000 0.000 0.000
!U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.005865 0.025089 0.018587 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0
141.000 151.000 131.000 0.000 0.000 0.000 0.000
!a b c alpha beta gamma #Cell Info
4.75758 4.75758 12.9876 90.000 90.000 120.000
111.000 111.000 121.000 0.000 0.000 111.000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.00000 0.00000 0.023 0.061 0.000000 0.000000
0.00 0.00 91.00 101.00 0.00 0.00
    
```

Fig. V-9 spectre theorique du Corindon Al2O3 (alumine alpha)



V-2) Ajustement d'un diffractogramme expérimental par un diffractogramme simulé

Si on dispose d'un modèle approché, on peut réaliser une superposition du diffractogramme observé avec le diffractogramme calculé. Une approximation du premier ordre permet d'utiliser un affinement du type "moindres carrés" permettant d'avoir le meilleur accord possible.

V-2-1) Ajustement par moindres carrés – fonction de coût – critères de qualité

La méthode dite d'"**affinement par moindres carrés**" consiste à obtenir des évaluations des variables ajustées (ou "affinées") par la **minimisation d'une fonction de coût** qui représente la somme des carrés des écarts entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées. **La méthode ne peut s'appliquer que si le nombre d'observations est supérieur au nombre de variables à ajuster.**

Pour la plupart des programmes utilisés l'appellation "méthode des moindres carrés" recouvre à la fois la fonction de coût minimisée et le mode de minimisation couramment utilisé qui est une méthode de gradient (bien que d'autres méthodes de minimisation soient envisageables comme par exemple les "méthodes à simplexe").

- Dans le cas de l'ajustement de diffractogrammes la fonction de coût minimisée est :

$$S = \sum_{i=1}^n \omega_i (y_{i,obs} - y_{i,c})^2 \quad \text{avec} \quad \omega_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$$

n : nombre d'observations

i : numéro du pas de mesure (il lui correspond la valeur $(2\theta)_i$; i varie de 1 à n)

$y_{i,obs}$: nombre de coups observé au pas "i"

$y_{i,c}$: nombre de coups total calculé au pas "i"

σ_i : écart type sur y_i (en statistique de comptage, la variance σ_i^2 est égale à y_i)

Les **m** variables x_j ajustées (j de 1 à m) sont essentiellement celles relatives au fond continu, les paramètres de positions, de formes, d'intensités des différentes raies, *etc...*

Dans la méthode des moindres carrés, les valeurs retenues sont celles qui conduisent au minimum de **S** défini par **m** équations du type $\frac{\partial S}{\partial x_j} = 0$.

$$S = \sum_{i=1}^n \omega_i (y_{i,obs} - y_{i,c})^2 \quad \text{avec} \quad y_{i,c} = y_{i,c}(x_1, x_2, \dots, x_m)$$

$$\frac{\partial S}{\partial x_j} = \sum_i -2\omega_i (y_{i,obs} - y_{i,c}) \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_j} = 0$$

Compte tenu de l'expression de $y_{i,c}$ (chap. V-1-5) les **m** équations correspondantes ne sont pas linéaires et il est très difficile d'évaluer les variables. **Pour obtenir un système linéaire il faut disposer d'une solution approchée** qui fournit les valeurs de départ : valeurs $x_j(0)$ des variables et valeurs calculées $y_{i,c}(0)$ correspondantes.

Si l'hypothèse de départ est suffisamment proche de la solution finale on peut procéder à une linéarisation du système à l'aide d'un développement de Taylor au 1^{er} ordre, les inconnues devenant alors les variations δx_j sur les valeurs initiales des variables. En effet, si pour un cycle donné de l'affinement par moindres carrés \hat{x}_j constitue l'approche de la variable x_j et $\hat{y}_{i,c}$ celle de la valeur

correspondante de $y_{i,c}$ calculée avec l'ensemble des variables \hat{x}_j , pour le cycle suivant de moindres carrés on utilisera :

$$x_j = \hat{x}_j + \delta x_j$$

$$y_{i,c} \approx \hat{y}_{i,c} + \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_1} \cdot \delta x_1 + \dots + \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_j} \cdot \delta x_j + \dots + \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_m} \cdot \delta x_m = \hat{y}_{i,c} + \sum_{j=1}^m \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_j} \cdot \delta x_j$$

$$\frac{\partial S}{\partial x_j} = \sum_{i=1}^n -2\omega_i \cdot \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_j} \cdot \left(y_{i,obs} - \hat{y}_{i,c} - \left[\sum_{j=1}^m \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_j} \cdot \delta x_j \right] \right) = 0$$

$$\text{soit avec } \Delta y_i = y_{i,obs} - \hat{y}_{i,c} : \sum_{i=1}^n \omega_i \cdot \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_j} \cdot \left(\Delta y_i - \left[\sum_{j=1}^m \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_j} \cdot \delta x_j \right] \right) = 0$$

Cette expression permet d'écrire un système linéaire de **m** équations dites "équations normales" à **m** inconnues ($\delta x_1, \dots, \delta x_j, \dots, \delta x_m$) :

$$1^{\text{ère}} \text{ ligne } (\delta S / \delta x_1 = 0) : \sum_{j=1}^m \left[\sum_{i=1}^n \omega_i \cdot \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_1} \cdot \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_j} \right] \cdot \delta x_j = \sum_{i=1}^n \omega_i \cdot \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_1} \cdot \Delta y_i$$

$$k^{\text{ème}} \text{ ligne } (\delta S / \delta x_k = 0) : \sum_{j=1}^m \left[\sum_{i=1}^n \omega_i \cdot \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_j} \right] \cdot \delta x_j = \sum_{i=1}^n \omega_i \cdot \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_k} \cdot \Delta y_i$$

$$m^{\text{ème}} \text{ ligne } (\delta S / \delta x_m = 0) : \sum_{j=1}^m \left[\sum_{i=1}^n \omega_i \cdot \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_m} \cdot \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_j} \right] \cdot \delta x_j = \sum_{i=1}^n \omega_i \cdot \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_m} \cdot \Delta y_i$$

Ce système peut s'écrire sous forme matricielle : $\mathbf{A}_{kj} \cdot \vec{\delta x} = \vec{V}$

$$\mathbf{A}_{kj} : \text{matrice carrée symétrique avec } a_{k,j} = \sum_{i=1}^n \omega_i \cdot \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_j} = a_{j,k}$$

$\vec{\delta x}$: vecteur colonne de composantes δx_j

$$\vec{V} : \text{vecteur colonne de composantes } V_k = \sum_{i=1}^n \omega_i \cdot \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_k} \cdot \Delta y_i$$

Le système des "équations normales" peut être facilement résolu (déterminants, Gauss, gauss-jordan...). Lors d'un cycle d'affinement on accède donc aux valeurs de δx_j et de $\sigma(x_j)$ (estimation de l'écart type sur la variable x_j – Annexe 2). Pour le cycle suivant la variable x_j est remplacée par :

$$x'_j = x_j + k \cdot \delta x_j \quad \text{avec } k \leq 1$$

$k < 1$ est un "frein" sur les variations des variables, qui peut être utilisé en début d'affinement pour éviter la divergence de la méthode.

- La qualité de la bonne "superposition" des diffractogrammes **observé** et **calculé** est estimée à l'aide de plusieurs "**facteurs de désaccord**" :

$$\mathbf{R}_p = \frac{\sum_i |y_{i,obs} - y_{i,c}|}{\sum_i y_{i,obs}} \quad ; \quad \mathbf{R}_{\omega p} = \left[\frac{S}{\sum_i \omega_i y_{i,obs}^2} \right]^{1/2}$$

$$\mathbf{cR}_p = \frac{\sum_i |y_{i,obs} - y_{i,c}|}{\sum_i |y_{i,obs} - y_{i,f}|} \quad ; \quad \mathbf{cR}_{\omega p} = \left[\frac{S}{\sum_i \omega_i |y_{i,obs} - y_{i,f}|^2} \right]^{1/2}$$

$$\mathbf{R}_I \text{ (ou } \mathbf{R}_{\text{Bragg}}) = \frac{\sum_k |I_{k,obs} - I_{k,calc.}|}{\sum_k I_{k,obs}} \quad ; \quad \mathbf{R}_F = \frac{\sum_k |F_{k,obs} - F_{k,c}|}{\sum_k F_{k,obs}}$$

$y_{i,f}$: nombre de coups de fond calculé au pas "i"

k : numéro de la "réflexion" considérée

$I_{k,c}$: intensité calculée de la raie k (surface du pic théorique k)

" $I_{k,obs}$ " : intensité "observée" estimée de la raie k

$F_{k,c}$: module du facteur de structure calculé de la raie k

" $F_{k,obs}$ " : module du facteur de structure "observé" estimé de la raie k

remarque 1 : deux jeux de valeurs de \mathbf{R}_p (\mathbf{R}_p et \mathbf{cR}_p) et de $\mathbf{R}_{\omega p}$ ($\mathbf{R}_{\omega p}$ et $\mathbf{cR}_{\omega p}$) peuvent être calculés suivant que $y_{i,obs}$ inclut ou non le fond continu.

Les valeurs \mathbf{cR}_p et $\mathbf{cR}_{\omega p}$ "sans le fond continu" sont les plus élevées, mais les plus significatives de la validité des paramètres de formes des raies.

Compte tenu de la définition de $\mathbf{R}_{\omega p}$, on peut en effet imaginer que le traitement d'un diffractogramme avec un mauvais "rapport pic/fond" (pics faibles et fond continu élevé) puisse conduire à une **valeur faible de cet indice malgré un mauvais accord entre valeurs observées et valeurs calculées**. La mauvaise valeur du numérateur est compensée par un dénominateur artificiellement grossi par le fond continu. La valeur de $\mathbf{cR}_{\omega p}$ sera, elle, beaucoup plus élevée et révélatrice du problème.

remarque 2 : un affinement qui se déroule correctement (sans divergence) doit se traduire par une diminution régulière de la fonction de coût S . On peut s'en assurer en suivant la diminution correspondante des indices $\mathbf{R}_{\omega p}$ et $\mathbf{cR}_{\omega p}$ pour lesquels \sqrt{S} intervient au numérateur.

remarque 3 : l'"observation" expérimentale est le $y_{i,obs}$ global mesuré pour la valeur $(2\theta_i)$. Nous verrons plus loin (V-2-3), que le partage de ce $y_{i,obs}$ global en contributions des divers pics "k" qui interviennent en $(2\theta_i)$ (valeurs de k à l'intérieur d'un intervalle $\Delta(2\theta)$ défini autour de $(2\theta_i)$) est fait en fonction de leurs $y_{i,c}^k$ respectifs. Ce point important constitue la base des algorithmes de Rietveld et de Le Bail. Il explique les guillemets utilisés pour " $I_{k,obs}$ " et " $F_{k,obs}$ " dans les expressions des indices R_I et R_F .

remarque 4 : R_I est l'indice considéré comme le meilleur "indicateur cristallographique", le plus sensible aux paramètres structuraux, en particulier aux paramètres atomiques.

- D'autres indices peuvent être calculés, en particulier :

$$\chi^2 = \frac{S}{N - P + C} \quad ; \quad R_{\text{expected}} (\text{ou } R_e) = \left(\frac{N - P + C}{\sum_i \omega_i y_{i,obs}^2} \right)^{1/2} = \frac{R_{\text{wp}}}{\sqrt{\chi^2}}$$

S : fonction de coût

N : nombre de points de relevé

P : nombre de paramètres affinés

C : nombre de contraintes

Pour une distribution des résidus de type gaussienne χ^2 devrait converger vers une valeur ≈ 1 .

Remarque plus générale : Les indices indiqués ci-dessus sont ceux utilisés dans la littérature (et dans les publications scientifiques). Leur pertinence est cependant discutable et d'autres expressions d'indices sont parfois proposées.

Exemple de paradoxe: il est souvent plus facile d'obtenir de bonnes valeurs d'indices pour un "mauvais diffractogramme d'une poudre mal cristallisée", avec des raies larges et mal résolues, que pour le diffractogramme "plus porteur d'informations" d'une poudre bien cristallisée avec des raies fines et une bonne résolution (obtenu par exemple avec un diffractomètre $K\alpha_1$ ou avec le rayonnement synchrotron).

V-2-2) Ajustement "pic à pic" ou par "paquets de pics

Pour un intervalle réduit $\Delta(2\theta)$ de diffractogramme on peut reconstituer le profil expérimental à l'aide de pics théoriques élémentaires utilisant une expression analytique du type de celle vue en V-1-5 :

$$y_c(2\theta) = y_f(2\theta) + \left[S_0 \sum_k I_k \cdot \phi\left(\frac{2\theta - 2\theta_k}{H_k}\right) \right]$$

$y_c(2\theta)$: amplitude (= nombre de coups) pour une valeur de 2θ donnée

y_f : valeur du fond continu en 2θ

S_0 : facteur d'échelle

\sum_k : somme sur toutes les réflexions (hkl) présentes dans l'intervalle $\Delta(2\theta)$ considéré

I_k : intensité de la "raie k" (réflexion (hkl))

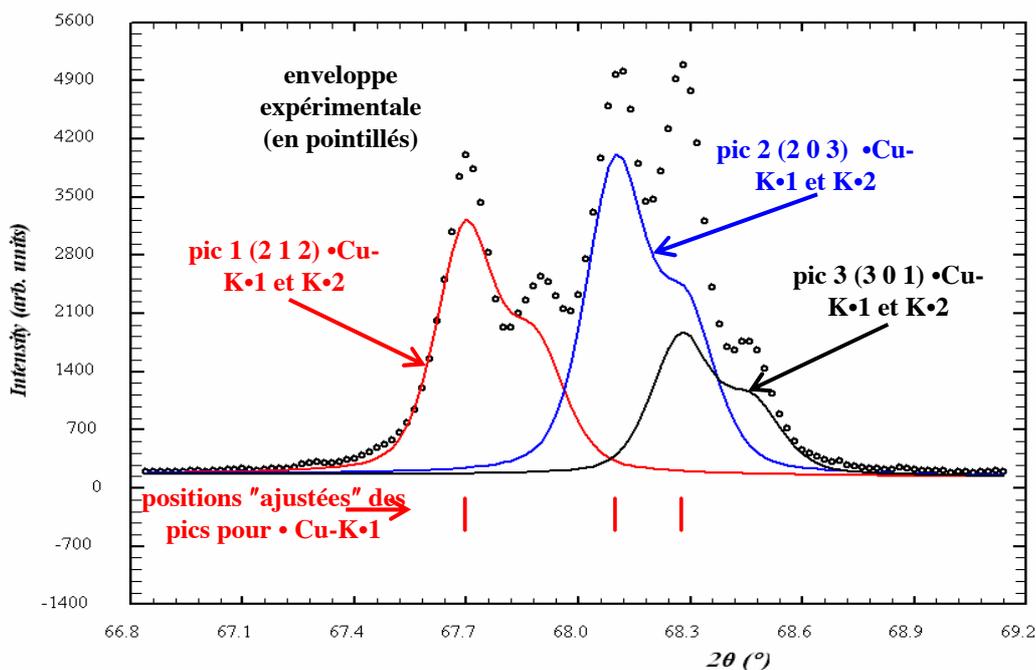
H_k : largeur à mi-hauteur de la "raie k"

ϕ : fonction de forme normalisée considérée pour la "raie k" : G, L, PV, TCH-Z... (cf. V-1-4)

Par des pointés rapides on peut obtenir des évaluations au 1^{er} ordre des Y_{Mk} (hauteurs des pics), H_k (largeurs à mi-hauteurs) et $2\theta_k$ (positions des pics). Le "fittage par moindres carrés" entre l'observation et la "somme théorique" affine les valeurs de I_k , H_k et $2\theta_k$. Comme nous le rappellerons en VI-1-3, cette méthode est certainement la meilleure technique à utiliser pour, à partir des raies observées sur le diffractogramme, réaliser une fiche (d_k (distance réticulaire), I_k) caractéristique du matériau étudié.

Exemple Fig. V-10:

Désommission d'un paquet de 3 pics du quartz- α ($P3_221$; $a=4,913\text{\AA}$ et $c=5,405\text{\AA}$) obtenu avec le doublet Cu-($K\alpha_1, K\alpha_2$) (fonction "PV" et $I_{K\alpha_2} / I_{K\alpha_1} = 0,5$).



V-2-3) Ajustement global

V-2-3-1) L'algorithme de H.M. RIETVELD [14] – ajustement avec les paramètres atomiques

Les valeurs observées " y_{obs} " sont comparées aux valeurs " y_c " calculées à l'aide de la formule :

$$y_c(2\theta) = y_f(2\theta) + \left[S_0 \sum_k L_k \cdot P_k \cdot T_k \cdot m_k \cdot |F_k|^2 \cdot Pr_k \cdot \phi\left(\frac{2\theta - 2\theta_k}{H_k}\right) \cdot As_k \right]$$

Les variables affinées lors de l'ajustement sont celles qui déterminent les "positions des raies", les "forme des raies" et les "intensités des raies" via les paramètres structuraux atomiques (coordonnées réduites et paramètres de déplacements). Les intensités des raies " I_k " sont en effet calculées à partir des facteurs de structure :

$$F_k = \sum_j N_j f_j \cdot e^{-B_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2} \cdot e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

N_j : nombre d'atomes de "type j" ;

f_j : facteur de diffusion de l'atome j ;

B_j : coefficient d'agitation thermique isotrope de l'atome j ;

x_j, y_j, z_j : coordonnées réduites de l'atome j

- pour les valeurs calculées :

$$y_{i,c} = y_{i,f} + \sum_k y_{i,c}^k \quad \text{avec} \quad y_{i,c}^k = S_0 \cdot L \cdot P \cdot T \cdot m_k \cdot |F_H|^2 \cdot \phi\left(\frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k}\right)$$

L'intensité calculée I_c^k de la raie "k" est obtenue par la relation :

$$I_c^k = \sum_i y_{i,c}^k$$

- pour les valeurs observées :

L'information expérimentale obtenue par le diffractogramme est : $y_{i,obs} = y_{i,f} + \sum_k y_{i,obs}^k$

Si on a accès au $y_{i,obs}$ global on ne connaît pas les contributions partielles expérimentales $y_{i,obs}^k$ des diverses raies "k" au point considéré.

L'algorithme de H.M. RIETVELD consiste à définir une partition de la valeur globale observée en fonction des valeurs calculées pour les différentes raies "k" qui y contribuent :

$$"y_{i,obs}^k" = (y_{i,obs} - y_{i,f}) \left(\frac{y_{i,c}^k}{\sum_k y_{i,c}^k} \right)$$

On peut alors obtenir une estimation de l'intensité observée " I_{obs}^k " pour la raie "k" par la relation:

$$"I_{obs}^k" = \sum_i "y_{i,obs}^k"$$

Cette valeur est notée entre guillemets car elle ne correspond pas à une véritable observation expérimentale.

rappels des notations utilisées

- i : numéro du pas de mesure (i varie de 1 à n = nombre total d'observations)
- k : numéro de la "réflexion (hkl)" considérée
- $y_{i,f}$: nombre de coups de fond calculé au pas "i"
- $y_{i,obs}$: nombre de coups observé au pas "i"
- " $y_{i,obs}^k$ " : nombre de coups observé attribué à la raie "k" au pas "i"
- $y_{i,c}^k$: nombre de coups calculé pour la raie "k" au pas "i"
- $y_{i,c}$: nombre de coups total calculé au pas "i"
- I_c^k : intensité calculée de la raie k (surface du pic théorique k)
- " I_{obs}^k " : intensité "observée" estimée de la raie k

Que faut-il connaître pour démarrer l'affinement ?

⇒ structure cristalline approchée (groupe d'espace ; valeurs des paramètres de maille et des paramètres atomiques supposés estimés au 1^{er} ordre).

Apports de cette méthode :

- ⇒ affinement de la structure (positions atomiques)
- ⇒ analyse quantitative pour un mélange de phases

Facteurs de désaccord significatifs : cRp ; $cRwp$; R_I ; χ^2

R_I (et R_F) sont dans ce cas des indicateurs pertinents puisque les intensités sont calculées à partir des paramètres atomiques. On gardera cependant en mémoire que les valeurs "observées" pour les différentes raies peuvent être plus ou moins biaisées par le calcul, et que des connaissances cristallographiques de base sont souvent nécessaires pour valider la seule observation des critères de qualité.

Cette approche des paramètres structuraux via la globalité du profil est connue sous le nom de "méthode de Rietveld". C'est en effet en 1969 que le professeur H.M. RIETVELD a proposé un programme utilisant les bases exposées précédemment pour déterminer la structure cristalline d'un oxyde d'uranium à l'aide d'un diffractogramme de neutrons. La mise en pratique de cette "méthode" dans le cas de des rayons X de laboratoire sera développée dans le chapitre VI-3 suivant.

V-2-3-2) L'algorithme de A. LE BAIL [15] – ajustement sans les paramètres atomiques

Plus récemment A. LE BAIL a proposé une méthode d'ajustement d'un diffractogramme expérimental par un diffractogramme simulé qui ne nécessite pas un calcul de l'intensité via les facteurs de structure.

Les variables affinées sont les variables de "positions des raies" et de "forme des raies". La formule mise en jeu est du type:

$$y_{i,c} = y_{i,f} + \sum_k y_{i,c}^k \quad \text{avec} \quad y_{i,c}^k = I_{hkl} \cdot \phi\left(\frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k}\right)$$

Au départ il faut créer un fichier (par exemple, "fichier HKL" de FULLPROF) contenant toutes les valeurs possibles des couples $(2\theta_k, I_{hkl})$ pour le diffractogramme étudié. Les valeurs de $2\theta_k$ sont générées à partir du groupe d'espace et des valeurs approchées des paramètres de maille. Pour les intensités I_{hkl} on démarre avec des intensités toutes égales au départ (par exemple 50% de la valeur maximum observée). Ce fichier permet de calculer les valeurs $y_{i,c}^k$.

L'algorithme de H.M. RIETVELD est alors appliqué : " $y_{i,obs}^k$ " = $(y_{i,obs} - y_{i,f}) \left(\frac{y_{i,c}^k}{\sum_k y_{i,c}^k} \right)$.

On peut ainsi obtenir une estimation de l'intensité observée " I_{obs}^k " pour la raie "k" par la relation:

$$I_{obs}^k = \sum_i y_{i,obs}^k$$

Le processus est itératif : les " I_{obs}^k " ainsi obtenues constituent les I_{hkl} du $y_{i,c}^k$ du cycle suivant.

L'intensité calculée I_c^k de la raie "k" est alors obtenue par la relation :

$$I_c^k = \sum_i y_{i,c}^k = \sum_i I_{hkl} \cdot \phi\left(\frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k}\right) = \sum_i I_{obs}^k \cdot \phi\left(\frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k}\right)$$

Que faut-il connaître au départ ?

⇒ groupe d'espace – paramètres de maille approchés

Apports de cette approche :

⇒ vérification du groupe d'espace utilisé (symétrie , règles d'existence).

remarque: si plusieurs groupes d'espaces sont compatibles l'affinement Le Bail sera fait dans le groupe le plus symétrique puisque le "calage" sur les intensités ne fait pas intervenir les positions atomiques.

⇒ affinement des paramètres de maille (avec $\Delta 2\theta$ et prise en compte de $K\alpha_2$).

⇒ estimation des valeurs minimums qu'on pourra obtenir par la méthode de Rietveld pour les facteurs de désaccord cRp et $cRwp$. **On comprend en effet que, si le groupe d'espace est le bon et que les valeurs de paramètres de maille sont correctes, les valeurs d'intensités calculées via les facteurs de structure avec l'algorithme de Rietveld ne pourront pas être meilleures que celles obtenues avec l'algorithme de Le Bail.**

⇒ extraction des modules des facteurs de structure à partir de l'estimation des intensités observées :

$$|F_k|^2 = \frac{I_k}{K_0 \cdot L_k \cdot P_k \cdot T_k \cdot Ts_k \cdot Pr_k \cdot m_k} \quad (\text{cf. V-1-3})$$

Exemple :

Le fichier suivant est un fichier de données nécessaire pour réaliser à l'aide du programme FULLPROF un affinement de type Le Bail (Jbt=2) sur un diffractogramme X (Job=0) de poudre expérimental de la variété "corindon" de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 . La fonction de profil utilisée est la Pseudo-Voigt élémentaire PV (Npr=5). Le choix des valeurs de départ pour le fond continu et pour la loi de Caglioti est explicité en VI-3-1-1. Le graphique-résultat final correspondant est représenté sur la Fig.V-11.

"Méthode Le Bail" appliquée au corindon Al_2O_3
Fichier final (*.pcr) pour FULLPROF

$R_p = 0,086$; $R_{wp} = 0,135$; **$cRp = 0,101$** ; **$cRwp = 0,153$** ; **$\chi^2 = 2,48$** ;
 $R_I = 0.0073$; $R_F = 0,0064$

rouge : les 15 variables affinées

bleu : valeurs qui caractérisent un "affinement Le Bail"

(codage des variables : voir Annexe I)

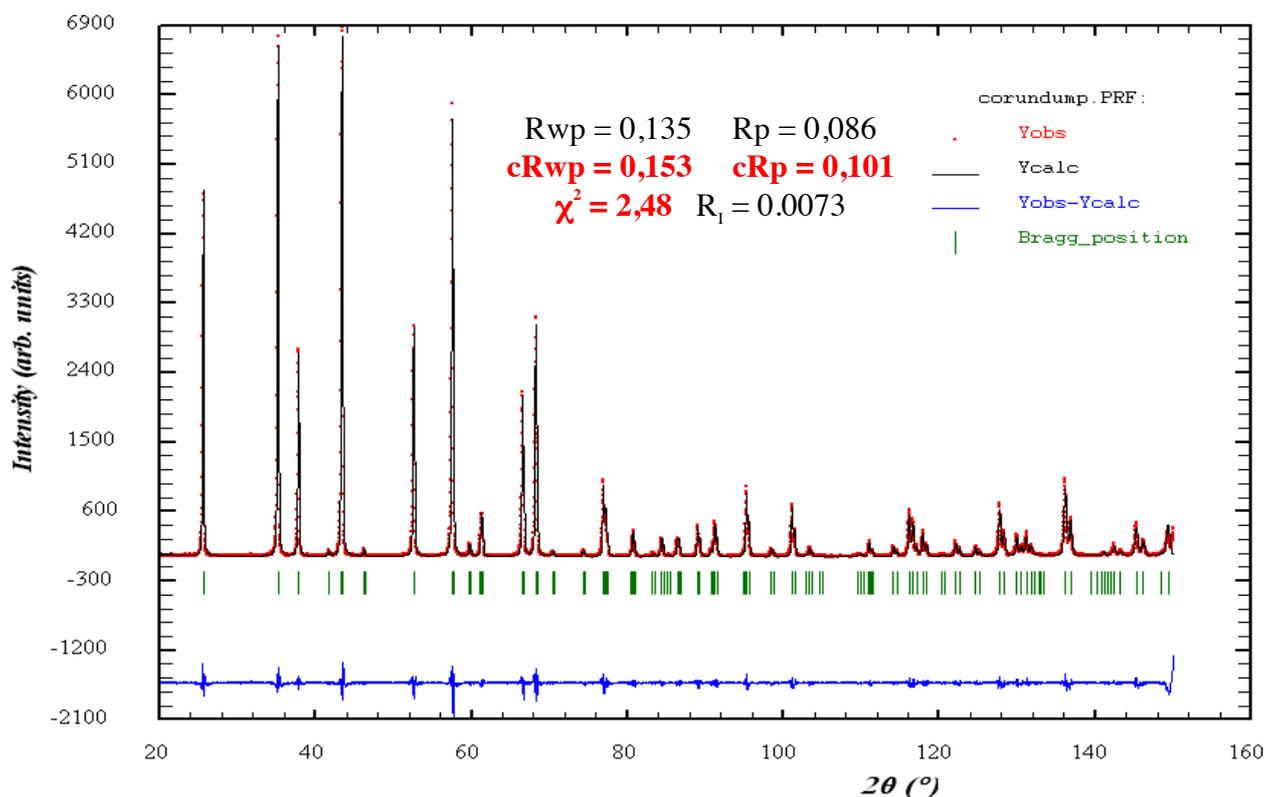
```

COMM Corindon Al2O3 - affinement sans contraintes structurales
! Files => DAT-file: corundum, PCR-file: corundump
! Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor
Opt Aut
  0 5 1 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
!
! Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0 0 1 0 1 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1
!
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz
-> Patt# 1
1.540600 1.544300 0.50 65.00 20.00 0.7998 0.00 40.00 0.0000
!
! NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD
Sent0
10 0.01 0.65 0.65 0.35 0.65 20.0000 0.020000 150.0000 0.000
0.000
!
  15 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE -
-> Patt# 1
-0.0943 11.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0
! Background coefficients/codes for Pattern# 1
20.8432 -5.20940 -17.1550 9.62313 50.9473 -35.3139
21.000 31.000 41.000 51.000 61.000 71.000
    
```

```

!-----
! Data for PHASE number: 1
!-----
Al2O3
!
! Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr
More
  0 0 0 0.0 0.0 1.0 2 2 0 0 0 611.760 0 5 0
!
R -3 C <--Space group symbol
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
1.00000 0.5344 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
0.00 131.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-
Model
0.01409 0.01177 0.02112 0.000000 0.000000 0.000000
0.000000 0
111.000 121.000 101.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma #Cell
Info
4.75747 4.75747 12.98723 90.0 90.0 120.0
81.00 81.00 91.00 0.00 0.00 81.00
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.00000 0.00000 0.00983 0.05783 0.00000 0.00000
0.00 0.00 141.00 151.00 0.00 0.00
    
```

Fig. V-11 : affinement Le Bail (Profile Matching) pour le corindon Al₂O₃



Il est important de remarquer que les valeurs de I_{hkl} ainsi obtenues avec l'algorithme de Le Bail seront d'autant plus fiables que les raies correspondantes seront individualisées.

Par exemple si 2 raies (hkl) et (h'k'l') d'intensité respectives "90" et "10" se superposent exactement pour donner une enveloppe d'intensité "100", la décomposition avec l'algorithme de A. Le Bail leur attribuera des intensités (erronnées) égales à "50", "50" (Fig. V-12).

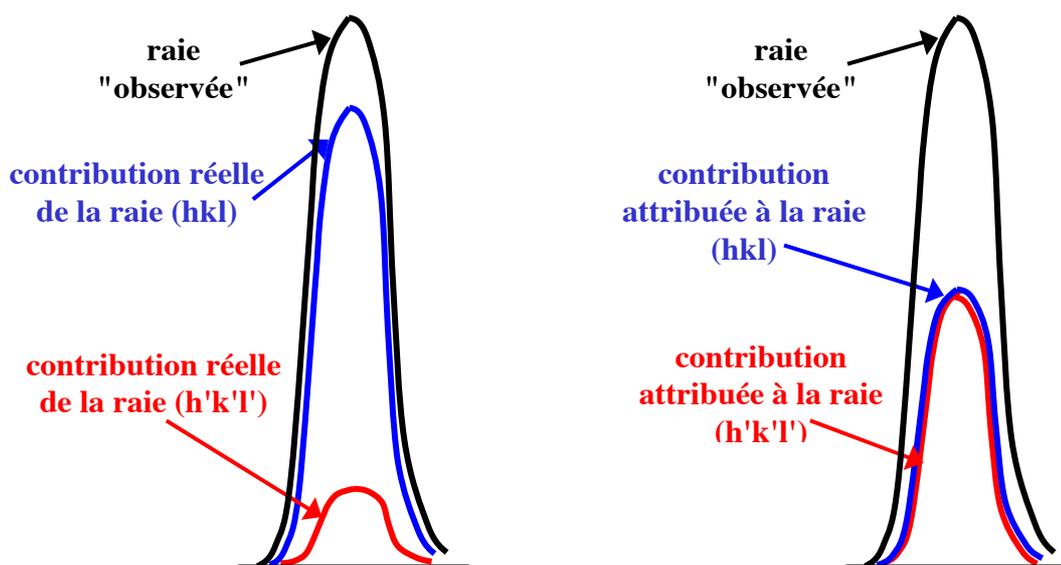


Fig. V-12 : illustration des "erreurs" d'attributions d'intensités avec l'algorithme de Le Bail dans le cas d'une superposition de raies.

Avec ce type d'ajustement les intensités de raies obtenues seront donc faussées dans les cas de :

- **superpositions plus ou moins importantes** dûes à des hasards de paramètres de maille. La superposition de pics voisins est fréquentes quand la valeur de (2θ) augmente.
- **superpositions exactes de réflexions** dans certains cas particuliers (réflexions (333) et (511) du système cubique) et aussi avec certaines classes de Laue où il peut y avoir des réflexions équivalentes en position mais avec des facteurs de structure différents (V-1-3).

Exemple : en symétrie quadratique (hkl) et (khl) ont mêmes F_{hkl} dans la classe de Laue 4/mmm, et des F_{hkl} différents dans la classe de Laue 4/m. Dans les 2 cas, la désomation conduira à une répartition d'intensités de type 50%,50%.

Facteurs de désaccord significatifs : cR_p ; cR_{wp} ; χ^2

Dans ce cas R_I et R_F ne sont pas des indicateurs pertinents. Puisque les intensités I_{hkl} sont les " I_{obs}^k " du cycle précédent il y a forcément un très bon accord entre les valeurs observées et les valeurs calculées (R_I et R_F doivent être très proches de "0" - de petits écarts subsistent en fonction de la fonction analytique de simulation utilisée).

Les modes pratiques d'utilisations de ces techniques d'ajustement global des diffractogrammes, sans les paramètres atomiques avec l'algorithme de A. LE BAIL, et avec les paramètres atomiques grâce à l'algorithme de H.M. RIETVELD, sont repris dans le chapitre suivant consacré aux analyses cristallographiques.

Bibliographie du chapitre V

- [1] RODRIGUEZ-CARVAJAL J., Abstracts of the satellite meeting on powder diffraction, XVth congress of the International Union of Crystallography, Toulouse (1990)
- [2] SPARKS C.J., KUMAR R., SPECHT E.D., ZSCHACK P. and ICE G.E., Adv. X-ray Anal. 35, 57-60 (1991)
- [3] PITSCHKE W., HERMANN H. and MATTERN N., Powder Diffr. 8, 74-83 (1993)
- [4] PITSCHKE W., MATTERN N. and HERMANN H., Powder Diffr. 8 (4), 223-228 (1993)
- [5] DOLLASE W. A., J. Appl. Cryst. 19, 267-272 (1986)
- [6] THOMPSON P., COX D.E. and HASTINGS J.B., J. Appl. Cryst. 20, 79-83 (1987)
- [7] CAGLIOTI G., PAOLETTI A. and RICCI F.P., Nucl. Instr. Methods, 35, 223-228 (1958)
- [8] BERARD J.F. and BALDINOZZI G., J. Appl. Cryst. 26, 128 (1993)
- [9] WILES D.B., SAKTHIVEL A. and YOUNG R.A., School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332, USA.
- [10] ROISNEL T. and RODRIGUEZ-CARVAJAL J., Proceedings of EPDIC 7, 118-123 (2000)
- [11] LARSON A.C. and VON DREELE R.B., Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87545, USA.
- [12] IZUMI F., National Institute for Research in Inorganic Materials, 1-1 Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki 305, Japan.
- [13] PETRICEK V., DUSEK M. and PALATINUS L., Institute of Physics, Cukrovarnicka 10, 16253 Praha, Czeck Republic.
- [14] RIETVELD H.M., J. Appl. Cryst. 2, 65-71 (1969)
- [15] LE BAIL A., Powder Diffr. 20, 316-326 (2005)

Réponses aux exercices du chapitre V

exercice V-1 :

pour un pic gaussien :

$$y(2\theta) = I_k \frac{2}{H_k} \left(\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \right) e^{-4 \ln 2 \left(\frac{2\theta - 2\theta_k}{H_k} \right)^2} \Rightarrow y_{\text{Max}} = I_k \frac{2}{H_k} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}$$

$$S = I_k \Rightarrow \beta = \frac{S}{y_{\text{Max}}} = \frac{H_k}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \Rightarrow \varphi = \frac{H}{\beta} = 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} = 0,9394$$

exercice V-2 :

pour un pic lorentzien :

$$y(2\theta) = I_k \frac{2}{\pi H_k} \left(\frac{1}{\left[1 + 4 \left(\frac{2\theta - 2\theta_k}{H_k} \right)^2 \right]} \right) \Rightarrow y_{\text{Max}} = I_k \frac{2}{\pi H_k}$$

$$S = I_k \Rightarrow \beta = \frac{S}{y_{\text{Max}}} = \frac{\pi H_k}{2} \Rightarrow \varphi = \frac{H}{\beta} = \frac{2}{\pi} = 0,6366$$

exercice V-3 :

PV = $\eta L + (1-\eta)G$ soit :

$$y(2\theta) = \eta I_k \frac{2}{\pi H_k} \left(\frac{1}{\left[1 + 4 \left(\frac{2\theta - 2\theta_k}{H_k} \right)^2 \right]} \right) + (1-\eta) I_k \frac{2}{H_k} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-4 \ln 2 \left(\frac{2\theta - 2\theta_k}{H_k} \right)^2}$$

$$\Rightarrow y_{\text{Max}} = \frac{2I_k}{H_k} \left[\frac{\eta}{\pi} + (1-\eta) \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \right] \Rightarrow \beta = \frac{I_k}{y_{\text{Max}}} = \frac{H_k}{2 \left[\frac{\eta}{\pi} + (1-\eta) \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \right]} = \frac{\pi H_k}{2 \left[\eta + (1-\eta) \sqrt{\pi \ln 2} \right]}$$

Pour $\eta = 0$ (pic gaussien) on retrouve : $\beta_G = \frac{H_k}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}$

Pour $\eta = 1$ (pic lorentzien) on retrouve : $\beta_L = \frac{\pi H_k}{2}$

VI) ANALYSES CRISTALLOGRAPHIQUES

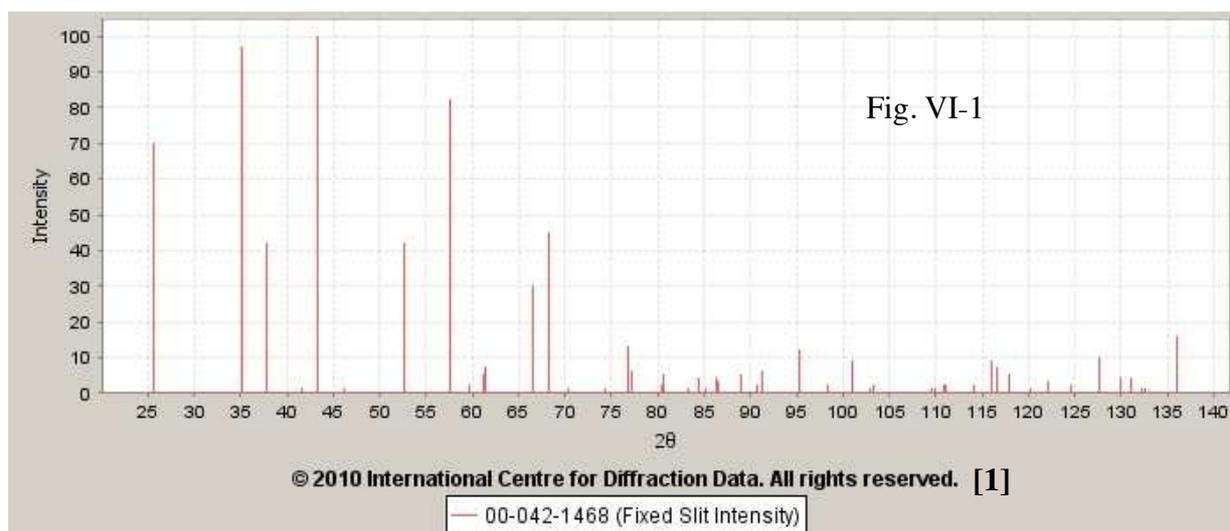
VI-1) Fiche (d , I) caractéristique d'un matériau

Les positions (liées aux distances réticulaires "d") et les intensités ("I") des différentes raies observées dans un diffractogramme sont spécifiques du produit correspondant. Ce diffractogramme constitue une "*empreinte digitale*" d'identification rapide à réaliser.

Le tableau suivant donne l'exemple du corindon (Al_2O_3). Les valeurs de 2θ sont calculées pour la radiation $\lambda(Cu-K\alpha_1)=1,5406\text{\AA}$. L'intensité maximum est arbitrairement prise égale à 100.

$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I
25,571	3,481	67	70,400	1,336	1
35,143	2,551	96	74,285	1,276	1
37,768	2,380	46	76,859	1,239	14
43,344	2,086	100	77,219	1,234	8
46,168	1,965	1	80,678	1,190	5
52,540	1,740	47	84,333	1,147	4
57,488	1,602	89	86,328	1,126	3
59,726	1,547	2	86,482	1,124	3
61,115	1,515	3	88,978	1,100	6
61,291	1,511	8	90,691	1,083	2
66,503	1,405	33	91,163	1,078	7
68,193	1,374	51

La Figure VI-1 suivante montre le "spectre en bâtonnets" correspondant (hauteurs des bâtonnets = I) :



Au laboratoire, un expérimentateur qui connaît son domaine de recherche pourra, par un "spectre de routine rapide", s'assurer qu'il a bien préparé le bon produit. D'une façon plus générale l'**identification d'une phase cristallisée pourra être faite par la confrontation du diffractogramme expérimental avec une base de données de composés connus**. Cette application d'analyse qualitative sera développée dans le chapitre suivant (chap. VII).

VI-1-1) Problèmes pour l'évaluation des distances réticulaires "d"

Les sources d'erreurs sur les déterminations des valeurs " $d_{\text{observées}}$ " sont essentiellement liées aux incertitudes " $\Delta 2\theta$ " sur la détermination des positions des pics.

VI-1-1-1) Erreurs-incertitudes liées aux conditions expérimentales

Les principales sources d'erreurs-incertitudes liées aux conditions expérimentales ont été explicitées dans le chapitre V-1-2. Rappelons qu'il peut s'agir: (i) d'une erreur systématique due au "zéro mécanique", (ii) d'une mauvaise position de l'échantillon par rapport à l'axe du goniomètre (décentrement), (iii) de la position du "plan moyen diffractant" qui dépend du coefficient d'absorption (transparence).

Un moyen de correction de ces diverses sources d'erreurs expérimentales systématiques consiste en l'utilisation d'un étalon (interne ou externe). A partir des déplacements des raies observées par rapport aux positions théoriques et par interpolation on peut proposer des valeurs correctives. Le N.I.S.T. [1] propose un certain nombre de ces étalons, suivant la zone de 2θ qu'on souhaite corrigée (ex. : LaB_6 , Si...).

VI-1-1-2) Erreurs-incertitudes liées au traitement des enregistrements

• Problème lié à la monochromaticité du rayonnement

Comme indiqué précédemment (IV-3) les diffractomètres usuels sont en général équipés de "monochromateur graphite arrière" et l'utilisation du graphite ne permet pas une résolution du doublet $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$. Pour obtenir cette résolution il faut installer un "monochromateur avant" comme par exemple un monochromateur de type Johansson symétrique avec un cristal de germanium (III-2-1-3).

Si on n'a pas réussi à isoler la radiation $K\alpha_1$, il y aura coexistence des pics dus à $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ (parfois même $K\beta$ si le réglage est défectueux). Pour obtenir les valeurs des distances réticulaires on peut, à "bas θ " pointer les maxima et faire le calcul avec $K_{\frac{\alpha}{\alpha}}$, et à "haut θ " ne relever que les pics individualisés dûs à $\lambda K\alpha_1$. Mais la zone intermédiaire du diffractogramme est une source d'incertitudes importantes.

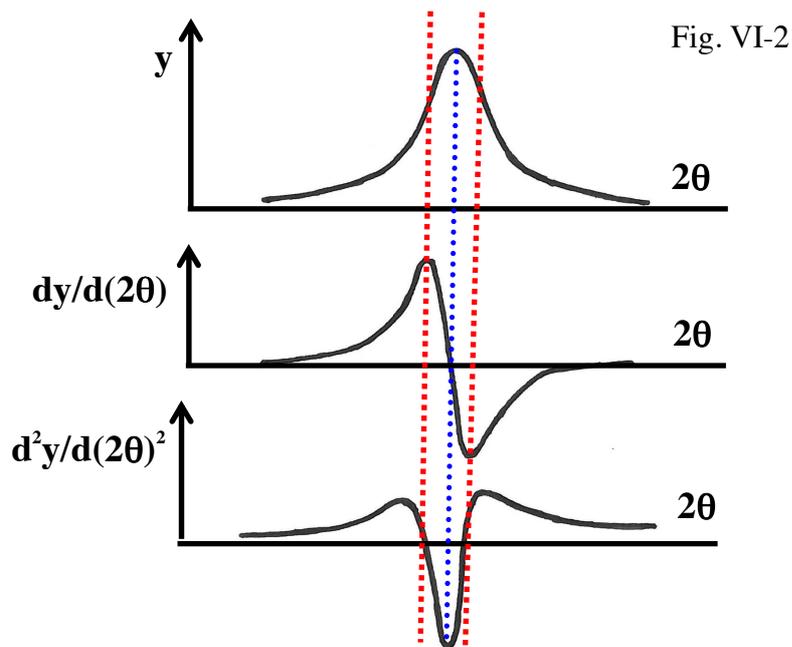
Une première façon de résoudre ce problème consiste à enlever, par un calcul théorique, la contribution de la radiation $K\alpha_2$, par exemple avec l'utilisation de l'algorithme de Rachinger [2]. Cet algorithme fait l'hypothèse que les profils des raies dues à $\lambda K\alpha_1$ et à $\lambda K\alpha_2$ sont les mêmes et que le rapport des intensités diffractées $\rho = I(\lambda K\alpha_2)/I(\lambda K\alpha_1)$ est constant (par exemple: 0,50) sur tout le diffractogramme. On a déjà indiqué (IV-4-1) que, si on fait l'hypothèse $\Delta\lambda = \lambda K\alpha_2 - \lambda K\alpha_1 \ll \lambda$, le calcul différentiel permet d'établir :

$$\Delta(2\theta) \text{ (rad)} = 2 \tan \theta \frac{\Delta\lambda}{\lambda}$$

Il suffit donc de démarrer l'application de l'algorithme en $2\theta_i$, au début du diffractogramme, sur une zone "quasi horizontale" de fond continu, d'avancer par "pas" en enlevant à l'aide de ρ la contribution de $\lambda K\alpha_2$ en $2\theta + \Delta(2\theta)$, et de constituer ainsi un nouveau fichier avec la seule contribution de $\lambda K\alpha_1$.

• Problèmes lié à la technique utilisée pour la localisation du pic

Il y a plusieurs façons de définir la position d'un pic : valeur qui **annule la dérivée première, minimum de la dérivée seconde**,...(Fig. VI-2). C'est cette dernière propriété qui est la plus souvent utilisée dans les logiciels de recherches automatiques de pics.



Remarque : pour les basses valeurs de 2θ , en raison de l'asymétrie du pic, le maximum ne correspond pas à la position du "centre d'inertie".

VI-1-2) Problèmes pour l'évaluation des intensités "I"

L'intensité "I" d'un pic est proportionnelle à sa surface "S". Pour des pics individualisés il était donc possible d'obtenir des valeurs relatives d'intensités à l'aide d'un planimètre, ou même par pesées après découpage des pics sur un support de diffractogramme. Pour des évaluations moins fastidieuses (mais plus approximatives) on pouvait se contenter de la simple hauteur de pic " y_{Max} ", ou mieux, du produit de la hauteur de pic " y_{Max} " par sa largeur à mi-hauteur "H". Comme on l'a vu en V-1-4 cette dernière façon de faire est malgré tout la source d'erreurs systématiques importantes, le plus souvent par défaut. Ainsi $y_{\text{Max}} \cdot H$ représente $\approx 94\%$ de la surface dans le cas d'un "pic gaussien", et seulement $\approx 64\%$ pour un "pic lorentzien".

Enfin, comme pour les distances réticulaires, les évaluations des intensités se trouvent très vite compliquées par les superpositions inévitables des raies du diffractogramme.

VI-1-3) Evaluations des "d" et "I" par désommutations de "paquets de pics"

Actuellement, aussi bien pour les positions des raies que pour leurs intensités, la meilleure technique d'évaluations consiste à découper le profil expérimental en "tranches de 2θ " (pics individualisés ou "paquets de pics" superposés) et à simuler chaque morceau à l'aide de pics théoriques élémentaires. Ce mode opératoire a été explicité en V-2-2. Le fittage par moindres carrés entre l'observation et la "somme théorique" fournit des valeurs pour les paramètres de fonctions de profil, les largeurs à mi-hauteur et les positions des raies, et permet ainsi d'accéder aux valeurs de "d" et de "I".

Avec cette méthode, dans le cas de diffractogrammes réalisés avec le doublet $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$, les contributions des pics dus à $K\alpha_2$ sont obtenues par une méthode dérivée de l'algorithme de Rachinger qui fait les hypothèses de la même fonction de profil pour les raies dues à $\lambda K\alpha_1$ et à $\lambda K\alpha_2$ et d'un rapport des intensités diffractées $I(\lambda K\alpha_2)/I(\lambda K\alpha_1)$ constant (voir l'exemple de la Fig.V-10).

VI-2) Maille, symétrie, groupe d'espace

VI-2-1) Indexation automatique d'un diffractogramme

"Indexer" le diffractogramme d'un composé consiste, à partir de la liste des distances réticulaires "d" obtenues, à proposer une maille cristalline (cubique, quadratique, orthorhombique, hexagonal, monoclinique ou triclinique) qui permet d'affecter des indices de Miller aux "réflexions observées".

Les distances réticulaires d_{hkl} sont des fonctions des indices de Miller h,k,l et des paramètres de maille a,b,c,α,β,γ. On considère l'expression :

$$Q(hkl) = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2}.$$

Si $n_{[hkl]}^*$ est la distance nodale sur la rangée $[hkl]^*$ du réseau réciproque et $d_{(hkl)}$ la distance réticulaire de la famille de plans réticulaires (hkl) du réseau direct, on a déjà indiqué (I-1-2) la relation :

$$\begin{aligned} n_{[hkl]}^* \cdot d_{(hkl)} &= 1 \\ Q(h,k,l) &= \frac{1}{d_{(hkl)}^2} = |n_{[hkl]}^*|^2 = \left\| h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^* \right\|^2 \\ &= h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma^* + 2klb^* c^* \cos \alpha^* + 2lhc^* a^* \cos \beta^* \end{aligned}$$

$Q(hkl)$ est donc une forme quadratique des paramètres réciproques $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$.

A partir de la liste des distances réticulaires "d" du diffractogramme on obtient une liste de valeurs croissantes de Q ($Q_1, Q_2, Q_3 \dots Q_n$). Le problème général consiste à trouver les inconnues $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ qui, avec des triplets de nombres entiers (h,k,l), permettent de générer cette liste des "d" observées. La difficulté croît du cubique (1 paramètre) au triclinique (6 paramètres).

Un certain nombre de logiciels ont été réalisés pour résoudre ce problème. Ils utilisent des algorithmes d'"essais et erreurs" ou de "dichotomie". Citons en particulier les programmes DICVOL [3] et TREOR [4]. Un bon fonctionnement de ces programmes suppose des observations "d" de très bonne qualité.

VI-2-2) Détermination du groupe d'espace

Une fois des indices de Miller attribués aux "réflexions observées" il est possible de rechercher les éventuelles extinctions systématiques (III-2-5) pour en déduire le(s) groupe(s) d'espace compatible(s). Dans le cas de détermination de structure cristalline *ab initio* (VI-3-2) cette recherche de groupe d'espace est souvent l'étape la plus délicate:

- il y a d'abord la fiabilité des règles d'existence déduites du diffractogramme. Si le mode de réseau peut-être, en général, facilement reconnu, la présence d'autres éléments de symétrie translatrice (plans de glissement, axes hélicoïdaux) est parfois plus délicate à établir (les règles correspondantes peuvent être masquées).
- même dans le cas où les règles d'existence apparaissent clairement, il est rare qu'elles conduisent à 1 seul groupe centro-symétrique ou à 1 seul groupe non centro-symétrique. Elles sont en général compatibles avec plusieurs groupes d'espace envisageables.

Exemple: l'absence de toute règle dans le cas du système orthorhombique est compatible avec le groupe centrosymétrique **Pmmm** (n°47) et avec les deux groupes non-centrosymétriques **Pmm2** (n°25) et **P222** (n°16).

On a indiqué en V-2-3-2 qu'un affinement Le Bail, sans hypothèse structurale, permet une bonne validation pour les règles d'existence. Par contre il ne permet pas de trancher entre les groupes d'espaces compatibles.

VI-2-3) Affinement des paramètres de maille

VI-2-3-1) Affinement par moindres carrés à partir du fichier des distances réticulaires

Lorsqu'une maille est trouvée, l'affinement des paramètres consiste à choisir une liste de " d_{hkl} " pour lesquels l'indexation ne présente aucune ambiguïté, et à utiliser la technique des moindres carrés entre les " $d_{observées}$ " et les " $d_{calculées}$ ". La qualité des résultats obtenus dépend beaucoup d'une bonne analyse préalable des erreurs-incertitudes sur les " $d_{observées}$ ".

VI-2-3-2) Affinement par "ajustement Le Bail" sur le profil global

Parmi les variables affinées lors d'un ajustement Le Bail du profil global expérimental par un diffractogramme simulé (V-2-3-2) figurent les paramètres de maille. De par la qualité des résultats (prise en compte de la contribution éventuelle de la radiation $K\alpha_2$, d'un "défaut de zéro" $\Delta\theta$, du décentrement de l'échantillon plan, de la transparence du matériau, etc...) et sa relative simplicité de mise en oeuvre, cette méthode apparaît aujourd'hui comme une des meilleures techniques à utiliser pour l'affinement des paramètres de maille.

VI-2-4) Facteurs de qualité

Les facteurs de qualité définis dans ce chapitre ne sont utilisables que dans le cas où une liste de distances réticulaires observées (" $d_{obs.}$ ") a été établie (études "par pic" ou par "paquets de pics"), et que cette liste a servi de base expérimentale à la recherche de maille et à l'affinement des paramètres. Ils sont par contre inutilisables dans le cas d'un affinement par "ajustement Le Bail" sur le profil global à la suite duquel on ne dispose que d'une liste de " $d_{calculées}$ ".

VI-2-4-1) Qualité de l'indexation: facteur de De Wolff

Les logiciels d'indexation utilisent les termes quadratiques $Q=1/d^2$. La validité de l'indexation proposée est estimée à l'aide du **facteur de qualité de De Wolff** " M_N " [5] :

$$M_N = \left(\frac{Q_N}{2|\Delta Q|} \right) \left(\frac{1}{N_{poss.}} \right)$$

(En général, si il y a suffisamment de réflexions observées, c'est la valeur de M_{20} qui est donnée)

Q_N : est la valeur de $Q (=1/d^2)$ de la $N^{\text{ème}}$ réflexion observée.

$|\Delta Q|$: est la valeur moyenne des valeurs absolues des écarts entre $Q_{obs.}$ et $Q_{calc.}$

$N_{poss.}$: est le nombre de réflexions indépendantes possibles jusqu'à la $N^{\text{ème}}$ réflexion observée.

Plus la maille proposée rend compte des observations, plus la valeur de M_N est élevée. Lorsqu'il y a plusieurs possibilités de mailles proposées par les logiciels d'indexation automatique, le choix sera guidé par les valeurs correspondantes de M_N . Typiquement, des valeurs >10 sont attendues pour M_{20} .

VI-2-4-2) Qualité de l'affinement des paramètres de maille: facteur de Smith et Snyder

Pour juger de la qualité de l'affinement des paramètres de maille, un facteur de qualité F_N a été proposé par **Smith et Snyder [6]**. Il est calculé et inclus dans l'ensemble des fiches du fichier P.D.F (VII-1) sous la forme : $F_N(|\overline{\Delta 2\theta}|, N_{\text{poss.}})$.

$$F_N = \left(\frac{1}{|\overline{\Delta 2\theta}|} \right) \left(\frac{N}{N_{\text{poss.}}} \right)$$

(Si il y a suffisamment de réflexions observées, c'est la valeur de F_{30} qui sera calculée)

$|\overline{\Delta 2\theta}|$: est la valeur moyenne des valeurs absolues des écarts entre $2\theta_{\text{obs.}}$ et $2\theta_{\text{calc.}}$

N : N^{ème} réflexion observée.

$N_{\text{poss.}}$: est le nombre de réflexions indépendantes possibles jusqu'à la N^{ème} réflexion observée.

Plus l'accord entre $d_{\text{obs.}}$ et $d_{\text{calc.}}$ (\Rightarrow accord entre $2\theta_{\text{obs.}}$ et $2\theta_{\text{calc.}}$) est bon, plus la valeur de F_N est élevée. Typiquement, des valeurs >10 sont attendues pour F_{30} .

exemple: valeur donnée pour **SS/FOM** (Smith and Snyder **F**actor **O**f **M**erit) sur la fiche PDF de l'Argent (n° 00-041-1402) :

$$F_{15} = 34 (.017 , 26) \quad (\text{vérification} : \frac{1}{0.017} \cdot \frac{15}{26} \approx 34)$$

VI-3) Extraction des paramètres atomiques

Résoudre une structure cristalline consiste à déterminer, dans le groupe d'espace du cristal, les différents paramètres (coordonnées réduites x,y,z, déplacements atomiques) qui caractérisent les différents atomes contenus dans la maille. **Les meilleures déterminations sont obtenues par voie radiocristallographique avec des monocristaux.** Mais il n'est pas toujours possible d'obtenir des monocristaux avec les "qualités requises", au niveau de la cristallinité et des dimensions. Actuellement, avec des diffractomètres relativement classiques, il est encore difficile d'exploiter des monocristaux de dimension moyenne inférieure à $\approx 20\mu\text{m}$.

On peut alors essayer de traiter le problème à l'aide des informations données par le diffractogramme de poudre. **Cette possibilité vient de connaître un essor important ces dernières années avec le développement de la méthode dite du "profil global" utilisable avec des diffractogrammes de RX de laboratoire, de rayonnement synchrotron, de neutrons.**

On notera qu'entre un monocristal de dimension moyenne $\approx 10\mu\text{m}$ et les cristallites d'une poudre de dimension moyenne $\approx 0,1\mu\text{m}$ (qui permettent d'obtenir un diffractogramme de bonne qualité) il existe encore un "gap de volume" de 10^6 qu'il sera difficile de combler.

VI-3-1) Affinement Rietveld à partir d'une hypothèse structurale au 1^{er} ordre

On a déjà indiqué en V-2-3-1 que, pour que la méthode des moindres carrés puisse converger lors d'un "affinement Rietveld", **il faut disposer d'un modèle approché pour la structure cristalline : groupe d'espace, valeurs des paramètres de maille et des paramètres atomiques estimés au 1^{er} ordre.**

"Démarrage" pour le fond continu :

- **Cas de diffractogrammes de produits de symétrie faible (⇒ beaucoup de raies observées)**

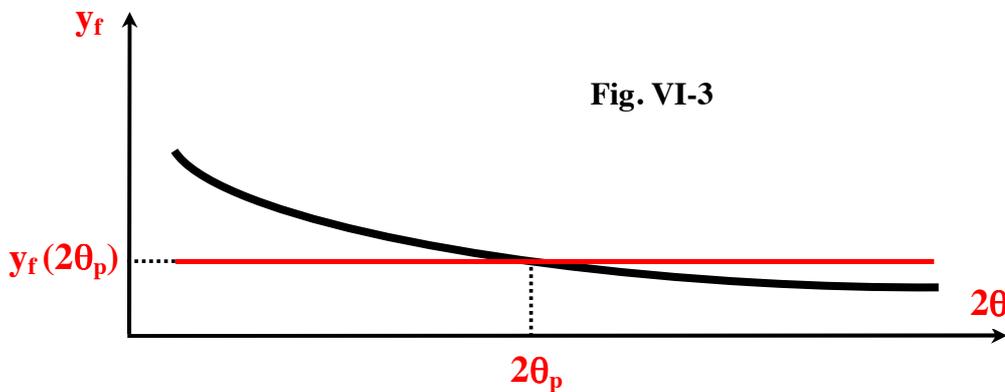
Dans ce cas il y a très vite (en 2θ) beaucoup de raies mal résolues (très proches, voire superposées) et il est très difficile de trouver des points expérimentaux (2θ , $y_{obs.}$) pour lesquels $y_{obs.}$ soit attribuable au seul fond continu. Il est alors préférable d'utiliser une expression analytique empirique de simulation, par exemple (dans FULLPROF) un polynôme du type :

$$y_f(2\theta) = \sum_{i=0}^5 B_i \left(\frac{2\theta}{2\theta_p} - 1\right)^i = B_0 + B_1 \left(\frac{2\theta}{2\theta_p} - 1\right) + B_2 \left(\frac{2\theta}{2\theta_p} - 1\right)^2 + \dots + B_5 \left(\frac{2\theta}{2\theta_p} - 1\right)^5$$

avec $y_f(2\theta_p) = B_0$

Pour une hypothèse au 1^{er} ordre des coefficients B_i , il est possible de relever les valeurs approchées de " y_f " pour 6 points bien distribués (en 2θ), et de résoudre le système d'équations linéaires correspondant. **Une méthode pratique plus rapide, illustrée par la Fig. VI-3, et qui ne nuit pas à la convergence de l'affinement dans la majorité des cas, consiste à idéaliser le fond continu par une horizontale placée au niveau de la valeur observée pour le pivot ($2\theta_p$). Le départ de l'ajustement se fait alors avec:**

$$\underline{B_0 = y_f(2\theta_p) ; B_1 = B_2 = B_3 = B_4 = B_5 = 0}$$



- **Cas de diffractogrammes de produits de symétrie élevée (⇒ peu de raies observées)**

Dans ce cas il y a en général des raies bien séparées avec peu de superpositions. On peut alors créer un "fichier de fond" expérimental pour des valeurs de (2θ) réparties sur tout le diffractogramme et procéder ensuite à des interpolations linéaires pour les valeurs intermédiaires.

La difficulté est qu'il faut être sûr que la valeur de $y(2\theta)$ relevée entre 2 raies est due très majoritairement au "fond continu" sans être affectée par les "pieds de pics" des raies voisines (ce qui est délicat dans le voisinage de pics plutôt lorentziens – cf. V-1-4-3). Par contre, dans ce cas de peu d'observations (⇒ moins de variables affinales), la création d'un fichier de fond permet de faire l'économie de 6 variables (si on utilise un polynôme d'ordre 5).

VI-3-1-1) Stratégie d'affinement dans le cas d'une poudre monophasée

Nous traitons dans ce chapitre le cas basique d'une poudre avec une seule phase identifiée pour laquelle on dispose d'une hypothèse structurale au 1^{er} ordre. Dans un premier temps l'affinement Rietveld peut être envisagé avec la fonction de profil Pseudo-Voigt élémentaire (PV) et une loi d'élargissement des raies de type "loi de Caglioti".

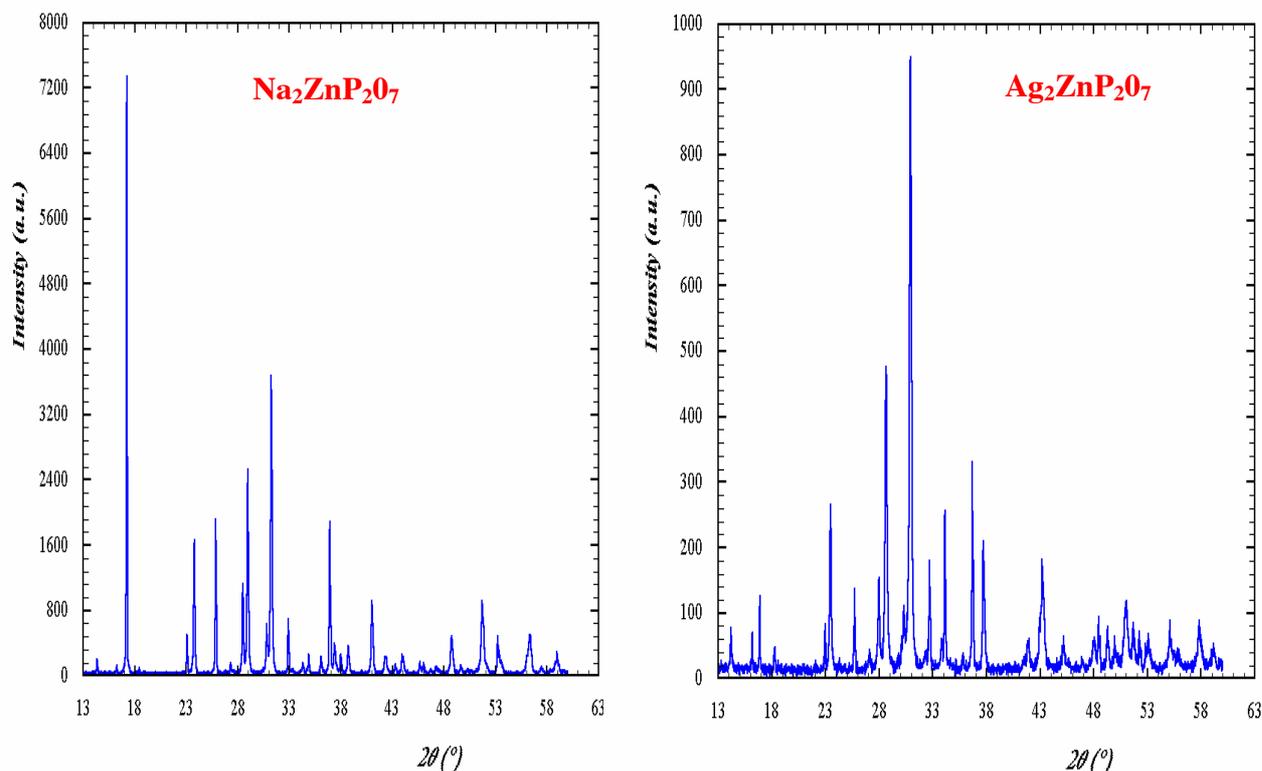
• Comment peut-on disposer d'une hypothèse structurale au 1^{er} ordre?

Il arrive assez souvent dans les laboratoires que des composés nouveaux (non répertoriés dans les bases de données) soient obtenus par simples remplacements de certains atomes à partir d'un composé connu: substitutions de cations, d'anions ou de groupements atomiques. Dans ces cas, **les coordonnées réduites atomiques du composé de référence constituent en général une bonne hypothèse de départ**. En absence de composé de référence, l'obtention d'une maille et d'un groupe d'espace envisageable (règles d'existence des réflexions observées) permettent la **consultation d'une base de données** (par exemple la base ICSD [7] pour les composés inorganiques), à la recherche d'un éventuel composé isostructural. Si ces divers essais sont infructueux, il faut alors procéder à une **recherche "ab-initio" plus délicate** (VI-3-2).

Remarque:

Des composés isostructuraux n'ont pas forcément des diffractogrammes qui se ressemblent. La Figure VI-4 donne l'exemple de deux diphosphates isostructuraux ($\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ et $\text{Ag}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$) pour lesquels le remplacement de l'ion Na^+ par l'ion Ag^+ se traduit par un changement important de l'allure du diffractogramme. Le facteur de diffusion plus élevé de l'ion Ag^+ conduit à des variations importantes sur les intensités relatives des raies, alors que les coordonnées réduites atomiques pour les deux composés sont très proches.

Fig. VI-4 : EXEMPLE DE COMPOSES ISOSTRUCTURAUX PRESENTANT DES DIFFRACTOGRAMMES RX TRES DIFFERENTS



● Un affinement Le Bail préalable

La plupart du temps il est préférable de procéder à un affinement Le Bail avant l'affinement Rietveld. Comme nous l'avons indiqué en V-2-3-2 ceci permet de: (i) faire une vérification du groupe d'espace utilisé (symétrie, règles d'existence), (ii) obtenir une première optimisation des variables de positions des raies (paramètres de maille) et de formes des raies (facteur de mélange η de la fonction PV – coefficients U,V,W de la loi de Caglioti).

Rappel de la loi de Caglioti (V-1-4-1):

La variation de la largeur à mi-hauteur H_k (ou FWHM - Full Width at Half Maximum) en fonction de θ peut être exprimée par le polynôme :

$$H_k^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W \quad \text{où } U, V, W \text{ sont des paramètres ajustables.}$$

Quelles valeurs de départ pour les variables U,V,W ?

- la méthode la plus sûre consiste à choisir 3 couples (H , θ) (au début, au milieu et à la fin du diffractogramme) et la résolution du système de 3 équations à 3 inconnues ainsi obtenu permet une approche au 1^{er} ordre du triplet (U,V,W).
- une méthode pratique (plus rapide) consiste à relever la largeur " H_m " d'une raie individualisée située vers le milieu du diffractogramme et à démarrer avec le triplet :

$$U=0, V=0 \text{ et } W=H_m^2.$$

Ceci revient à affiner, dans un premier temps, une largeur moyenne constante sur l'ensemble du diffractogramme. On libère ensuite la variable U, puis la variable V (la variable V libérée trop tôt conduit souvent à des valeurs négatives du polynôme de Caglioti).

Variables affinées – exemple du corindon Al_2O_3 avec FULLPROF :

Le fichier *.pcr du "traitement Le Bail" du corindon a été donné en V-2-3-2 (l'Annexe1 donne quelques éléments du codage des variables utilisé par FULLPROF). Le facteur d'échelle S_0 est fixé à une valeur constante arbitraire (ici "Scale" $S_0=1.00000$).

Au final 15 variables ont été affinées dans cet exemple :

- variable 1 : $\Delta(2\theta)$
- variables 2 à 7 : coefficients du polynôme de fond
- variables 8 et 9 : paramètres de maille
- variables 10 à 12 : coefficients de la loi de Caglioti
- variable 13 : facteur de mélange η de la fonction PV
- variables 14 et 15 : coefficients A_1 et A_2 de la fonction d'asymétrie (cf. V-1-4-6)

L'ordre indiqué ci-dessus n'est pas la référence obligatoire! Cependant, dans le cas d'un affinement Le Bail, le principe général est d'ajuster en premier les variables les plus approximatives.

● Affinement Rietveld de "première approche"

Au départ les valeurs des variables de positions et de formes des raies sont celles obtenues lors de l'affinement Le Bail préalable. Il faut rajouter les paramètres atomiques approchés (coordonnées réduites, taux d'occupation des sites, facteurs d'agitation thermique de Debye), nécessaires aux calculs des intensités via les facteurs de structures.

Remarque importante sur la façon d'entrer les taux d'occupation atomiques

Il y a plusieurs façons de définir un taux d'occupation " τ ". Il est recommandé d'introduire la valeur suivante :

$$\tau_i = n_i/n$$

n_i = nombre d'atomes "i" dans le site concerné

n = nombre de positions équivalentes dans le site général du groupe d'espace

Exemple pour Al_2O_3 dans le fichier *.pcr ci-après : Le groupe d'espace est $R-3c \Rightarrow n = 36$

Les atomes "Al" remplissent le site $12c \Rightarrow n_{Al} = 12 \Rightarrow \tau_{Al} = 12/36 = 0,33333$

Les atomes "O" remplissent le site $18e \Rightarrow n_O = 18 \Rightarrow \tau_O = 18/36 = 0,50000$

Il aurait été possible d'introduire le couple ($\tau_{Al} = 2$; $\tau_O = 3$), ou ($\tau_{Al} = 12$; $\tau_O = 18$), etc... L'affinement aurait "fonctionné" de la même manière avec simplement des facteurs d'échelle " S_0 " différents (si les " τ " sont multipliés par " k ", " S_0 " est divisé par " k^2 "). Par contre nous verrons que, **pour éviter de grossières erreurs lors d'analyses quantitatives d'un mélange de phases (chapitre VIII), il est nécessaire d'adopter une notation homogène pour toutes les phases. Celle que nous venons d'indiquer est utilisée dans la majorité des logiciels de traitements de structures cristallines, sur poudres ou sur monocristaux.**

La première variable à affiner seule (placée en n°1) est le facteur d'échelle " S_0 " (cf. V-1-5). Il est en effet d'abord nécessaire de mettre le diffractogramme simulé "au niveau" du diffractogramme expérimental, car même si la simulation est très bonne, tant que les deux diffractogrammes ne sont pas à la même échelle des écarts importants entre " y_o " et " y_c " provoquent la divergence de la méthode des "moindres carrés".

On libère ensuite les coordonnées réduites atomiques, puis les coefficients de Debye, et enfin l'ensemble des variables (cf. l'exemple ci-après du fichier *.pcr de FULLPROF pour le corindon Al_2O_3).

- Analyse des défauts de l'affinement Rietveld de "première approche" et introduction éventuelle de nouveaux termes correctifs

Au terme de l'affinement Rietveld précédent, une analyse critique des résultats doit être faite. Cette analyse doit s'intéresser, non seulement aux facteurs de qualité de l'ajustement du profil global définis en V-2-1 ($cRwp$, R_I , χ^2 , ...), mais aussi, et peut-être surtout, à la pertinence des résultats cristallographiques obtenus: environnements des atomes, distances interatomiques, etc... Des remarques ont déjà été faites sur les approximations induites par les simulations du fond continu, des positions et formes des raies, de leurs intensités... **Des corrélations existent, souvent fonction du cas étudié, entre les différentes variables affinées. L'expérience montre que ces corrélations peuvent avoir en particulier une forte influence sur les valeurs des coefficients d'agitation thermique de Debye " B_{at} " (ou sur les paramètres de déplacements atomiques " U_{ij} " – cf. III-1-4).**

A partir des défauts observés, un certain nombre de questions peuvent se poser. Nous allons développer celles qui nous semblent les plus fréquentes.

⇒ Faut-il introduire une correction d'orientations préférentielles?

Rappelons que l'obtention de bonnes valeurs d'intensités relatives suppose une désorientation complète des cristallites les unes par rapport aux autres. En géométrie Bragg-Brentano les réflexions collectées sont celles des plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon et une mauvaise préparation de l'échantillon peut favoriser certaines orientations préférentielles.

Comment se rend-on compte de la nécessité d'une correction?

Si la direction réciproque $[u\ v\ w]^*$ a une orientation privilégiée voisine de la normale à la surface de l'échantillon, la réflexion (uvw) , et celles des plans réticulaires peu désorientés par rapport à ce plan (uvw) , vont avoir des intensités enregistrées exaltées par rapport à leurs valeurs simulées. Dans les résultats de l'affinement Rietveld de "première approche", l'observation à caractère systématique de réflexions de plans d'orientations voisines, pour lesquelles $I_o > I_c$ permet de caractériser une direction $[uvw]^*$ d'orientation préférentielle. Il est alors possible d'introduire une fonction correctrice, comme par exemple le coefficient Pr_k de Dollase (V-1-3-6):

$$Pr_k = (G^2 \cos^2 \alpha_k + \frac{1}{G} \sin^2 \alpha_k)^{-\frac{3}{2}}$$

Exemple:

Si on observe que les réflexions $(00l)$ (ou plus généralement les réflexions (hkl) avec $l \gg h, k$) sont "exaltées", en valeurs relatives, par rapport aux autres réflexions, on introduira une correction d'orientations préférentielles autour de $[001]^*$.

Remarque:

L'observation de fortes orientations préférentielles est souvent le résultat d'une forte anisotropie de formes de cristallites (plaquettes, aiguilles,...). Dans ce cas, une correction d'anisotropie d'élargissement des raies doit souvent accompagner la correction d'orientations préférentielles (chapitre IX).

⇒ Faut-il introduire une correction de microabsorption de rugosité de surface?

Les intensités diffractées aux "petits angles" peuvent être atténuées par la microabsorption de rugosité de surface de l'échantillon (V-1-3-5).

Comment se rend-on compte de la nécessité d'une correction?

La microabsorption de rugosité de surface a des effets négligeables sur les valeurs des paramètres de maille, sur les coordonnées réduites des atomes et sur leurs taux d'occupation des sites. Elle a par contre un effet important sur les valeurs des coefficients de Debye d'agitation thermique atomiques. Pour compenser l'atténuation des raies fortes aux bas angles, ces coefficients "B" qui interviennent dans l'exposant négatif d'une exponentielle pourront prendre globalement des valeurs anormalement faibles, voire négatives.

Nous avons indiqué en V-1-3-5 la correction proposée par Pitschke *et al* :

$$Ts_k = 1 - P_0 - C \frac{\tau}{\sin \theta_k} \left(1 - \frac{\tau}{\sin \theta_k} \right)$$

Cette formule, introduite dans FULLPROF, est difficile à mettre en oeuvre avec ses trois variables affinales P_0 , C et τ , pour lesquelles on ne dispose pas d'évaluations simples au 1^{er} ordre, et qui sont fortement corrélées au facteur d'échelle " S_0 ".

Lorsque cette correction s'est avérée nécessaire, nous avons utilisée une expression simplifiée, qui fait l'hypothèse que dans le cas d'un échantillon soigneusement préparé $\tau \ll 1$:

$$Ts_k = 1 - P_0 - C \frac{\tau}{\sin \theta_k} \left(1 - \frac{\tau}{\sin \theta_k} \right) \approx (1 - P_0) - \frac{C\tau}{\sin \theta_k} = (1 - P_0) \left[1 - \frac{(C\tau)/(1 - P_0)}{\sin \theta_k} \right]$$

$$y_{c,k} \text{ est proportionnel à } S_0 \cdot Ts_k = S_0 \cdot (1 - P_0) \left[1 - \frac{(C\tau)/(1 - P_0)}{\sin \theta_k} \right] = S_0' \cdot \left[1 - \frac{C'}{\sin \theta_k} \right]$$

Si donc on fixe τ à une valeur faible (par exemple $\tau=0,001$), la variable P_0 sera affinée via le facteur d'échelle S'_0 , et la variable C via C' (\Rightarrow 1 seule nouvelle variable). Les valeurs $P_0=0$ ($\Rightarrow S'_0=S_0$) et $C'\approx 10$ permettent en général une poursuite de l'affinement Rietveld à partir des résultats de "première approche".

Remarque:

L'effet d'abaissement dû à la microabsorption de rugosité de surface concerne l'ensemble des valeurs des coefficients "B" des différents types d'atomes présents.

Par contre une valeur anormalement faible, voire négative, du coefficient "B" d'un atome particulier peut aussi indiquer un "déficit de densité électronique" sur le site concerné.

\Rightarrow Les profils des raies font-ils apparaître la présence d'anisotropie ?

Parfois les cristallites, de par leurs formes et/ou leurs microcontraintes, peuvent avoir un **caractère anisotrope marqué** et les **élargissements des raies** sont alors non seulement **fonction de (2θ)** mais aussi des **indices de Miller (hkl)**.

Avec le programme **FULLPROF**, pour tenir compte de cette anisotropie dans l'affinement Rietveld, il est recommandé d'utiliser la **fonction de profil pseudo-Voigt modifiée de Thompson-Cox-Hastings (TCH-Z)** introduite en V-1-4-5 (fonction n°7 de FULLPROF). On peut avec cette fonction séparer les diverses contributions gaussiennes et lorentziennes et accéder ainsi aux informations microstructurales : dimensions moyennes des cristallites et caractérisation des microcontraintes. **La recherche de ces informations microstructurales constitue l'objet du chapitre IX.**

Dans le cadre de ce chapitre VI consacré à l'extraction des "paramètres atomiques" on peut noter que, si la correction d'une anisotropie légère peut améliorer fortement la qualité de l'ajustement (voir l'exemple de l'hématite $Fe_2O_3-\alpha$ dans le chapitre IX), les valeurs des coordonnées réduites atomiques sont assez souvent peu affectées par cette correction.

La démarche dans ce cas d'une **poudre monophasée anisotrope** peut donc être résumée de la façon suivante:

- **affinement Le Bail préalable**
- **affinement Rietveld isotrope de "première approche"**
- **caractérisation des sources d'anisotropie par une étude de type Williamson et Hall [8] (cf. chap. IX)**
- **affinement Rietveld anisotrope (voir le fichier *.pcr de $Fe_2O_3-\alpha$ dans le chapitre IX)**

● **Exemple de l'affinement Rietveld du corindon Al_2O_3 avec FULLPROF**

Le fichier *.pcr du "traitement Rietveld" du corindon avec le programme FULLPROF est donné ci-après.

Par rapport à l'affinement Le Bail (cf. V-2-3-2), 6 variables supplémentaires ont été introduites :

- variable 1 : facteur d'échelle S_0
- variables 2 et 3 : coordonnées réduites atomiques
- variables 4 et 5 : coefficients d'agitation thermique isotrope de Debye
- variable 21 : correction d'orientation préférentielle (fonction de Dollase – cf. V-1-3-6)

La figure VI-5 donne le graphique-résultat final correspondant.

"Méthode Rietveld" appliquée au corindon Al₂O₃
Fichier final (*.pcr) pour FULLPROF
(codage des variables : voir Annexe I)

bleu : variables liées à l'introduction de la structure cristalline

bleu italique : données pour la correction d'orientation préférentielle (fonction de Dollase)

rouge : variables de l'affinement Le Bail préalable

R_p=0,083 ; R_{wp}=0,118 ; **cRp=0,099** ; **cRwp=0,135**
 $\chi^2 = 1,89$; **R_I = 0,031** ; R_F= 0,022

```

COMM Corindon Al2O3 affinement Rietveld
! Files => DAT-file: corundum, PCR-file: corundumx
! Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre
Cry Uni Cor Opt Aut
  0 5 1 0 0 0 I 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
! Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou
Sho Ana
  0 0 1 0 1 0 2 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 1
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR
AsyLim Rpolarz -> Patt# 1
1.54060 1.54430 0.50 65.00 20.00 0.7998 0.00 40.00 0.00
! NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax
PSD Sent0
10 0.01 0.65 0.65 0.35 0.65 20.000 0.020 150.000 0.00 0.00
!
  21 !Number of refined parameters
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code
MORE -> Patt# 1
-0.09230 61.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0
! Background coefficients/codes for Pattern# 1
21.012 -5.6628 -9.3609 8.3019 37.044 -24.545
71.000 81.000 91.000 101.000 111.000 121.000

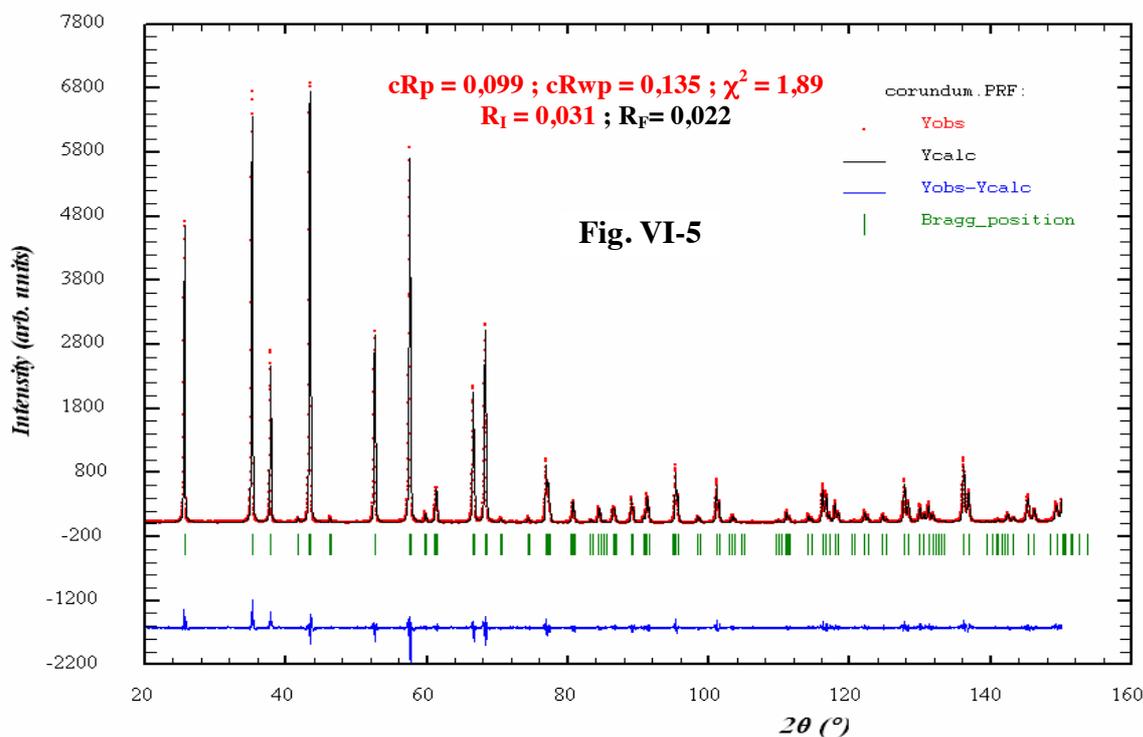
```

```

-----
! Data for PHASE number: 1
-----
Al2O3
! Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
  2 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 611.76 0 5 0
!
R -3 C <--Space group symbol
! Atom Typ X Y Z Basis Occ In Fin N_t Spc
/Codes
AL AL+3 0.00000 0.00000 0.35218 0.36843 0.33333 0 0 0 0
      0.00 0.00 21.00 41.00 0.00
O O-2 0.30610 0.00000 0.25000 0.40567 0.50000 0 0 0 0
      31.00 0.00 0.00 51.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.28556E-02 0.49493 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
11.00000 181.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.005865 0.025089 0.018587 0.000 0.000 0.000 0.000 0
161.000 171.000 151.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
4.757575 4.757575 12.987564 90.000000 90.000000 120.000000
131.00000 131.00000 141.00000 0.00000 0.00000 131.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.97718 0.00000 0.02324 0.06132 0.00000 0.00000
0.11100 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000

```

Affinement "Rietveld" du Corindon Al₂O₃ (alumine alpha)



VI-3-1-2) Stratégie d'affinement dans le cas d'une poudre polyphasée

Nous envisageons maintenant le cas d'une poudre avec **plusieurs phases identifiées** pour lesquelles on dispose d'**hypothèses structurales au 1^{er} ordre**.

• **Cas d'une poudre où toutes les phases ont des fractions massiques relativement importantes**

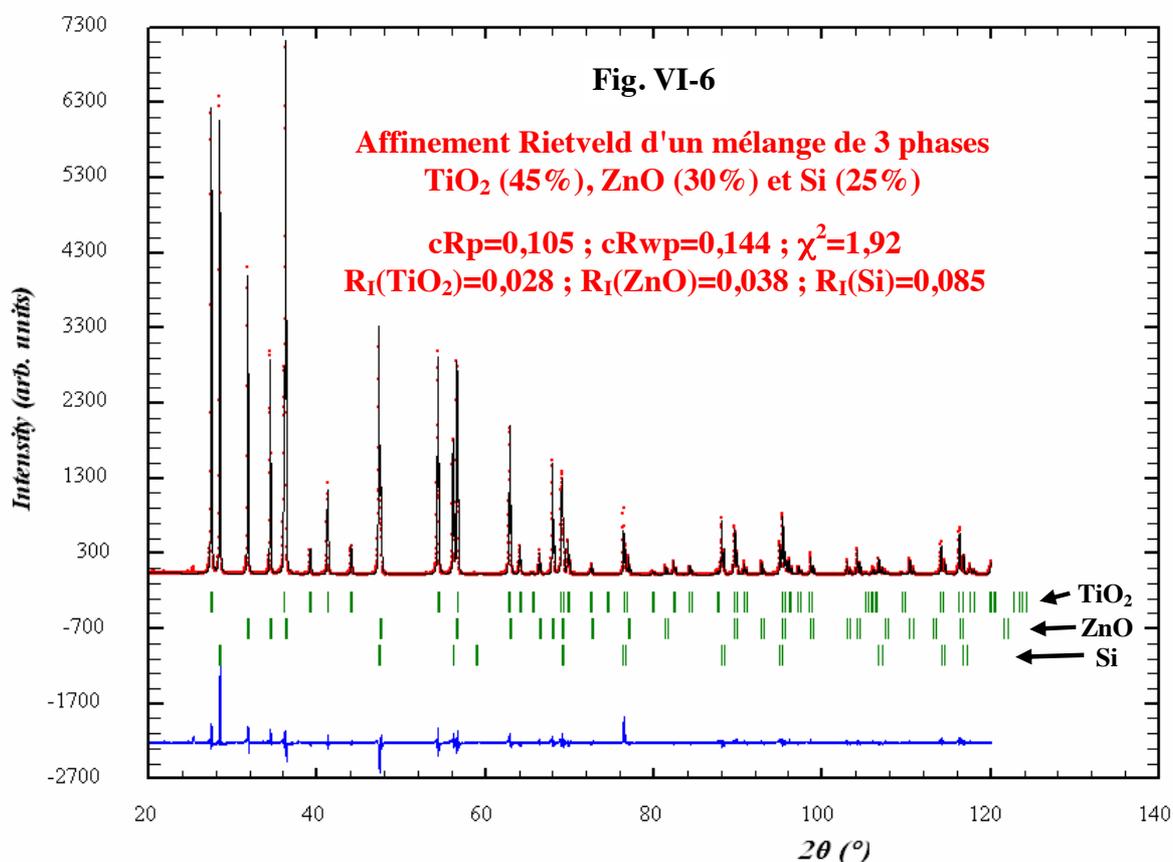
En dehors des variables communes (défaut de "zéro", fond continu...), chaque phase présente ses propres caractéristiques (positions, formes et intensités des raies). Si, pour chacune d'entre elles, les informations expérimentales présentes dans le diffractogramme l'y autorisent (nombre de raies de la phase "i" suffisamment bien résolues >> nombre de variables spécifiques de la phase "i"), **les fichiers de départ des affinements successifs (Le Bail et Rietveld) sont constitués en introduisant toutes les variables concernées des différentes phases.**

Exemple :

mélange des 3 phases TiO₂, ZnO et Si (fractions massiques respectives 45%, 30% et 25%)

Dans le fichier ci-après du "traitement Rietveld" du mélange des 3 phases TiO₂ (45%), ZnO (30%) et Si (25%) avec le programme FULLPROF, la seule contrainte introduite pour limiter le nombre de variables affinées concerne la correction d'asymétrie des raies supposée commune aux 3 phases (variables 35 et 36). Les facteurs d'échelle S_1 (TiO₂), S_2 (ZnO) et S_3 (Si) ont été **affinés seuls au début** (variables 1, 2 et 3).

La figure VI-6 donne le graphique-résultat final correspondant.



"Méthode Rietveld" appliquée au mélange de 3 phases TiO₂ (45%), ZnO (30%) et Si (25%)
Fichier final (*.pcr) pour FULLPROF (codage des variables : voir Annexe I)

Zône noire du début : variables communes aux 3 phases

Zône rouge : variables caractéristiques de la phase TiO₂

Zône bleue: variables caractéristiques de la phase ZnO

Zône verte: variables caractéristiques de la phase Si

cRp=0,105 ; cRwp=0,144 ; $\chi^2=1,92$
R_i(TiO₂)=0,028 ; R_i(ZnO)=0,038 ; R_i(Si)=0,085

```

COMM TIZNSIACQ
! Files => DAT-file: tiznsi, PCR-file: tiznsi
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre
Cry Uni Cor Opt Aut
  0 5 3 0 0 0 1 1 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou
Sho Ana
  0 0 1 0 1 0 0 0 0 1 0 1 1 0 2 0 1
!lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR
AsyLim Rpolarz ->Patt# 1
1.540600 1.544420 0.46 60.00 20.00 0.7998 0.00 40.00 0.00
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step
Thmax PSD Sent0
  5 0.00 0.65 0.65 0.35 0.65 20.000 0.020 120.000 0.00 0.00
  36 !Number of refined parameters
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code
MORE ->Patt# 1
-0.04453 41.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0
! Background coefficients/codes for Pattern# 1
20.053 -6.1524 -10.630 -4.9223 83.895 -60.534
  51.000 61.000 71.000 81.000 91.000 101.000
!-----
! Data for PHASE number: 1
!-----
TiO2 RUTILE
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk
Npr More
  2 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 159.800 0 5 0
P 42/M N M <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t
/Codes
TI TI+4 0.00000 0.00000 0.00000 0.72074 0.12500 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 301.00 0.00
O O-1 0.30453 0.30453 0.00000 0.59146 0.25000 0 0 0
  281.00 281.00 0.00 311.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.84408E-02 0.66566 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0
  21.00000 111.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.008383 0.005457 0.005798 0.000 0.000 0.000 0.000 0
  201.000 211.000 191.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
4.593451 4.593451 2.958659 90.0000 90.0000 90.0000
121.00000 121.00000 131.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
1.00000 0.00000 0.00935 0.02500 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 351.00 361.00 0.00 0.00

```

```

!-----
! Data for PHASE number: 2
!-----
ZnO
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk
Npr More
  2 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 162.760 0 5 0
P 63 M C <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t
/Codes
ZN ZN+2 0.33333 0.66667 0.00000 0.58676 0.16667 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 321.00 0.00
O O-1 0.33333 0.66667 0.38278 0.31202 0.16667 0 0 0
  0.00 0.00 291.00 331.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.68941E-02 0.59593 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0
  31.00000 141.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.004144 0.004895 0.004390 0.000 0.000 0.000 0.000 0
  231.000 241.000 221.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
3.249539 3.249539 5.206086 90.0000 90.0000 120.0000
151.00000 151.00000 161.00000 0.00000 0.00000 151.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
1.00000 0.00000 0.00935 0.02500 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 351.00 361.00 0.00 0.00
!-----
! Data for PHASE number: 3
!-----
Si
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk
Npr More
  1 0 0 1.0 1.0 1.0 0 0 0 0 0 224.720 0 5 0
F D 3 M <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t
/Codes
SI SI 0.12500 0.12500 0.12500 0.68594 0.04167 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 341.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.13573E-02 0.66837 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0
  11.00000 171.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.004080 0.006340 0.003019 0.000 0.000 0.000 0.000 0
  261.000 271.000 251.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
5.430385 5.430385 5.430385 90.0000 90.0000 90.0000
181.00000 181.00000 181.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
1.00000 0.00000 0.00935 0.02500 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 351.00 361.00 0.00 0.00

```

La démarche dans le cas d'une poudre polyphasée peut donc être résumée de la façon suivante:

- **affinement Le Bail préalable pour l'ensemble des phases**
- **affinement Rietveld après rajout des paramètres atomiques pour toutes les phases.**
Au début de l'affinement Rietveld, pour les mêmes raisons que dans le cas d'une poudre monophasée, les premières variables à affiner seules sont les différents facteurs d'échelle " $S_{0,i}$ ".

● Cas d'une phase très minoritaire

Il arrive assez fréquemment qu'une poudre ne soit pas "pure" mais contienne une ou plusieurs impuretés qui peuvent avoir un effet néfaste sur la qualité de l'affinement Rietveld. Il est alors nécessaire d'identifier cette (ou ces) impureté(s) par une recherche qualitative (cf. chapitre VII).

Si une phase minoritaire n'est pas identifiée, ou identifiée mais sans structure cristalline connue, on peut avoir recours à la technique des "zones omises" : on définit un certain nombre d'intervalles $\Delta(2\theta)$ qui regroupent les "raies gênantes" et qui seront exclus de l'ajustement du profil global.

Cependant, dans le cas favorable d'une phase minoritaire identifiée pour laquelle on dispose d'une hypothèse structurale au 1^{er} ordre, il est presque toujours préférable de l'incorporer comme phase supplémentaire dans l'affinement, même s'il est nécessaire de limiter le nombre de variables spécifiques de cette phase susceptibles d'être affinées.

Pour cela, les "approximations" les plus fréquemment utilisées sont :

- contraindre la forme des raies de la phase minoritaire à celle d'une phase plus importante qui présente des allures de raies comparables, ou se contenter d'affiner le seul coefficient "W" de la loi de Caglioti ($U=V=0 \Rightarrow H^2=W \Rightarrow$ largeur moyenne indépendante de 2θ).
- fixer les coordonnées réduites atomiques et les coefficients de Debye-Waller. Pour ces derniers, on peut aussi les contraindre si une phase importante possède les mêmes types d'atomes.
- fixer les paramètres de maille, etc...

Par contre il est toujours nécessaire, au début de l'affinement Rietveld, d'affiner le facteur d'échelle " $S_{0,i}$ " de cette phase minoritaire.

Exemple du fluorochlorure de baryum $Ba_7Cl_2F_{12}$ [9]

Le composé $Ba_7Cl_2F_{12}$ n'a pu être synthétisé pur. Une présence très minoritaire (2,4% en fraction massique dans le cas de la poudre étudiée) de BaF_2 de type fluorine a été observée.

Un affinement Rietveld avec la seule phase majoritaire $Ba_7Cl_2F_{12}$ conduit à :

$$cRp = 0,153 ; cRwp = 0,202 ; \chi^2 = 2,36 ; R_I = 0,064$$

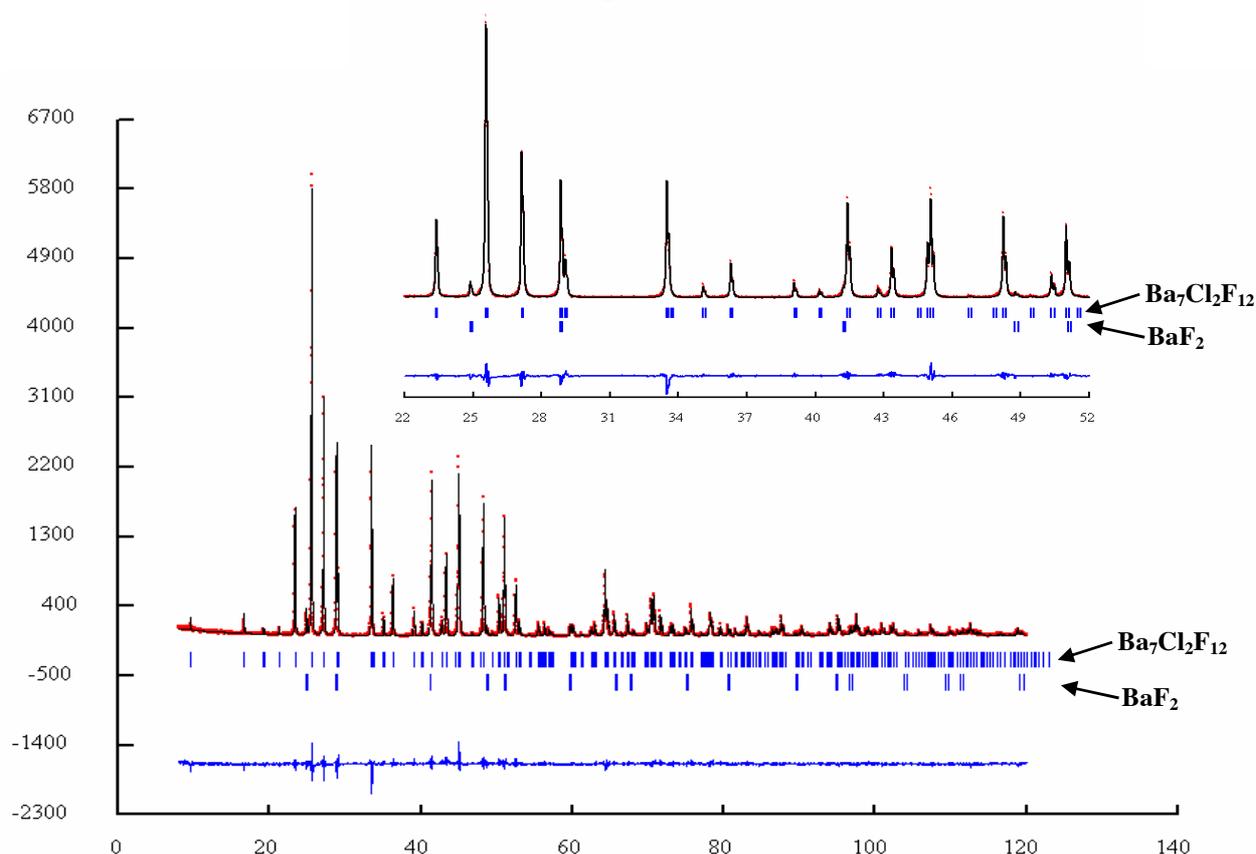
Si on introduit la phase minoritaire BaF_2 avec seulement 3 variables supplémentaires (facteur d'échelle, paramètre de la maille cubique et coefficient de Debye de l'atome "Ba") – les autres variables de formes des raies étant contraintes aux valeurs de celles de la phase majoritaire – on obtient :

$$cRp = 0,140 ; cRwp = 0,176 ; \chi^2 = 1,70 ; R_I(Ba_7Cl_2F_{12}) = 0,053 ; R_I(BaF_2) = 0,067$$

L'affinement est donc ainsi de meilleure qualité. Les variations sont faibles sur les coordonnées réduites atomiques (inférieures à 1 écart-type) mais plus importantes sur les coefficients de Debye avec de nouvelles valeurs plus "présentables".

La figure VI-7 donne le résultat final de l'affinement avec les 2 phases.

Fig. VI-7 : Affinement Rietveld de la phase (1) majoritaire $Ba_7Cl_2F_{12}$ (97,6%) avec la phase (2) minoritaire BaF_2 (2,4%)



VI-3-1-3) Dans le cas d'une poudre polyphasée, peut-on faire un traitement mixte : certaines phases "traitées en Rietveld" et d'autres "traitées en Le Bail" ?

Il peut se produire que, même si toutes les phases présentes sont identifiées, on ne dispose pas d'hypothèses structurales au 1^{er} ordre pour toutes. Ou bien que, pour des phases non identifiées, on puisse trouver une maille et un groupe d'espace qui permettent de pouvoir les traiter avec l'algorithme de Le Bail. Il est alors tentant de faire "cohabiter" les affinements de type Rietveld de certaines phases avec les affinements de type Le Bail des autres. **Même si ceci est envisageable avec un certain nombre de logiciels (par exemple avec FULLPROF), ce mode opératoire est à proscrire car, dans la très grande majorité des cas, malgré de bons indices et les apparences d'un affinement réussi, les résultats sont biaisés et incorrects !!..**

La figure VI-8 suivante illustre comment, dans le cas de superpositions de 2 raies, le profil global est artificiellement ajusté par le traitement Le Bail de l'une d'entre elles.

A partir de ce cas limite on comprend que, pour que la "cohabitation" des deux types d'affinement soit acceptable, il faudrait qu'il n'y ait pas de superpositions (mêmes partielles) entre des raies de phases "traitées Le Bail" et des raies de phases "traitées Rietveld".

Superposition de raies des phases 1 et 2
phase 1 avec "traitement Rietveld" - phase 2 avec "traitement Le Bail"
L'affinement sur l'"enveloppe" est rendu artificiellement correct
par le "traitement Le Bail" de la phase 2
malgré une mauvaise hypothèse structurale pour la phase 1.

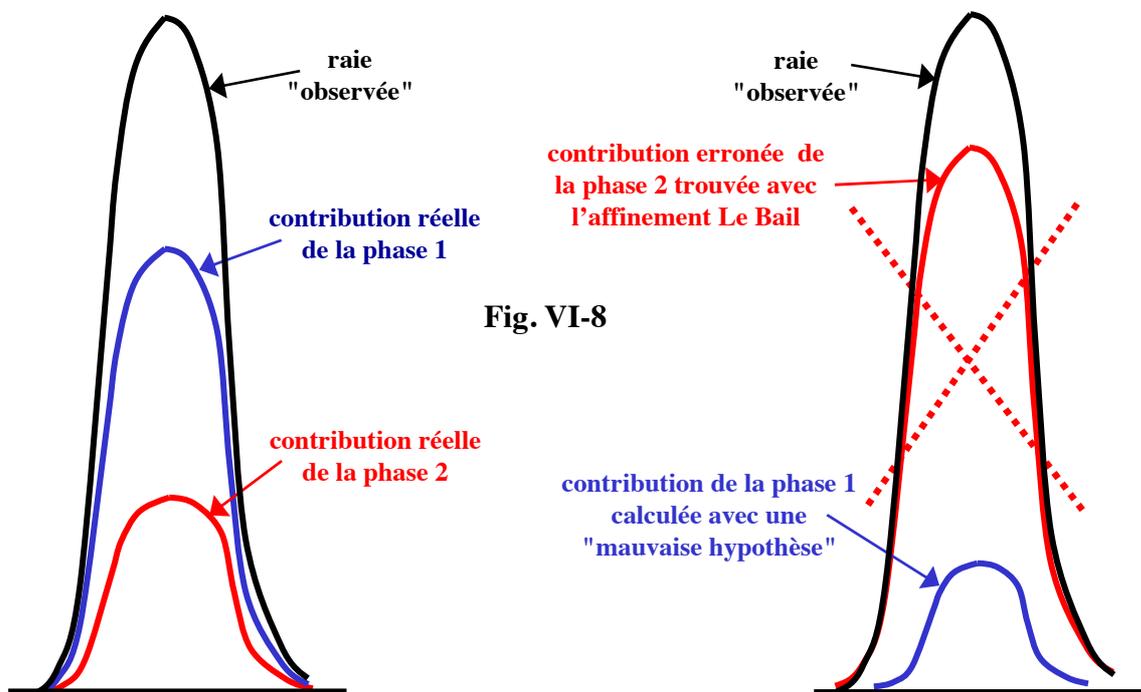


Fig. VI-8

VI-3-2) Déterminations structurales "ab initio" (aucune hypothèse initiale à priori)

VI-3-2-1) Généralités sur les déterminations de structures cristallines par diffraction des RX

Déterminer la structure cristalline d'un composé revient à déterminer les valeurs prises par la densité électronique $\rho(x,y,z)$ à l'intérieur de la maille. **Les positions atomiques correspondent aux maxima de cette densité électronique.** Nous avons déjà indiqué (III-2-3) que le facteur de structure F_k mis en jeu avec la diffraction des RX est la Transformée de Fourier (T.F.) de $\rho(\mathbf{r})$ (où $\mathbf{r}(x,y,z)$ est un vecteur de l'espace direct). Inversement $\rho(\mathbf{r})$ est la transformée de Fourier des $F_k \equiv F(\mathbf{R})$ (où $\mathbf{R}(h,k,l)$ est un vecteur de l'espace réciproque) :

$$F_k = T.F.(\rho(\mathbf{r})) \Leftrightarrow \rho(\mathbf{r}) = T.F.(F_k)$$

La relation précédente indique que si on connaît les facteurs de structure F_k , la détermination structurale est immédiate par Transformation de Fourier. Malheureusement, si le module de F_k est facilement accessible (l'intensité diffractée est proportionnelle au carré de l'amplitude de l'onde diffractée), son argument (la phase de l'amplitude diffractée) n'est pas connu. **Le problème de détermination des structures cristallines se ramène donc à un problème de détermination des arguments des facteurs de structures (phases des amplitudes diffractées).**

Les techniques utilisées pour la recherche des phases sont de deux types:

- les méthodes indirectes: on cherche une hypothèse structurale dans l'espace réel, à partir de laquelle les facteurs de structure (modules et phases) seront calculés.
- les méthodes directes: les phases sont recherchées directement dans l'espace réciproque.

Nous proposons ci-après un aperçu volontairement très superficiel des principales méthodes mises en pratique.

⇒ **Déconvolution de la fonction de Patterson et méthode de l' "atome lourd "**

Fonction de Patterson $P(u,v,w)$: c'est la transformée de Fourier du carré du module du facteur de structure. C'est aussi le produit de convolution de $\rho(\mathbf{r})$ par $\rho(-\mathbf{r})$:

$$P(u,v,w) = T.F.(F_k^2) = T.F.(F_k \overline{F_k}) = T.F.(F_k \cdot F_{-k}) = \rho(\mathbf{r}) * \rho(-\mathbf{r})$$

Cette fonction est toujours **centrosymétrique**, de **même périodicité** que celle du cristal et avec une **maille de mêmes dimensions**. Elle est **nulle partout** sauf si $[u,v,w]$ est un **vecteur interatomique**, auquel cas elle prend une **valeur proportionnelle au produit des numéros atomiques $Z \cdot Z'$ des atomes reliés par le vecteur $[u,v,w]$** . Dans une structure comportant des atomes "lourds" (Z élevé) et des atomes "légers" (Z faible), les valeurs de la fonction P seront donc **d'intensités décroissantes pour les vecteurs $[u,v,w]$ respectifs: "atome lourd-atome lourd", "atome lourd-atome léger", "atome léger-atome léger"**.

Le nombre de "pics" de cette fonction est très supérieur au nombre d'atomes n : il y a n^2 pics dont n correspondent aux vecteurs \mathbf{r}_{ii} de longueur nulle et $n(n-1)$, répartis dans la maille, qui correspondent aux vecteurs \mathbf{r}_{ij} .

Comme on ramène les vecteurs à une origine commune, les éléments de symétrie de la maille perdent ainsi leurs éventuelles parties translatoires. Tout élément de symétrie avec translation du cristal devient dans la fonction de Patterson un élément de même nature sans translation et passant par l'origine. **Les 230 groupes d'espace conduisent à seulement 23 groupes de Patterson.**

Méthode de l'atome lourd: Si la structure possède un atome beaucoup plus "lourd" que les autres la **"déconvolution" des pics principaux de la fonction de Patterson** permettra de le localiser. On calcule alors les facteurs de structure avec les atomes de ce type **en faisant l'hypothèse qu'ils déterminent la phase de la majorité des réflexions les plus intenses**. Par approches successives ("fonctions de Fourier différence"), on déduit l'ensemble de la structure.

⇒ **Détermination des phases par "méthodes directes"**

Ces méthodes proposent des phases pour les facteurs de structure directement dans l'espace réciproque. Elles se déduisent en particulier de propriétés simples de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$: (1) $\rho(\mathbf{r}) \geq 0$; (2) les atomes ne s'interpénètrent pas $\Rightarrow \rho(\mathbf{r})$ ne prend des valeurs significatives que dans des volumes quasi ponctuels.

Un certain nombre d'égalités et d'inégalités statistiques en ont été déduites dans les dernières décennies qui utilisent les **facteurs unitaires U_k** , ou les **facteurs de structure normalisés E_k** , plutôt que les facteurs de structure F_k :

$$U_k = \frac{F_k}{\sum f_i} \quad (\text{les } |U_k| \text{ sont } \leq 1 \text{ et } U_0=1) \quad \text{et} \quad |E_k|^2 = \frac{|F_k|^2}{\langle |F_k|^2 \rangle} = \frac{|F_k|^2}{\sum f_i^2} = \frac{|U_k|^2}{\langle |U_k|^2 \rangle} \quad (\langle E_k^2 \rangle = 1)$$

avec $\mathbf{k} \equiv (h \ k \ l)$ et f_i : facteur de diffusion de l'atome i .

Distribution statistique des E_k :

L'étude statistique des facteurs de structure normalisés E_k constitue un moyen de détection de la centrosymétrie ou de la non-centrosymétrie. Par exemple :

$\langle E_k^2 - 1 \rangle = 0,968$ pour les structures centrosymétriques

$\langle E_k^2 - 1 \rangle = 0,736$ pour les structures non-centrosymétriques

Distribution statistique des U_k :

Parmi les relations statistiques établies sur les **facteurs unitaires** U_k citons la **relation nécessaire** d'Hauptman et Karle [10] :

$$U_{2k} \geq 2U_k^2 - 1$$

(pour $|U_k|$ grand - proche de 1 par valeurs inférieures $\Rightarrow U_{2k} > 0$)

et la relation de Sayre [11] sur les phases φ_k :

$$\varphi_k \approx \varphi_{k'} + \varphi_{k-k'}$$

Pour les composés centrosymétriques les facteurs de structure sont des réels (partie imaginaire nulle), la phase est 0 ou π et le problème des phases est réduit à une indétermination de signe . Avec des U grands la relation précédente devient :

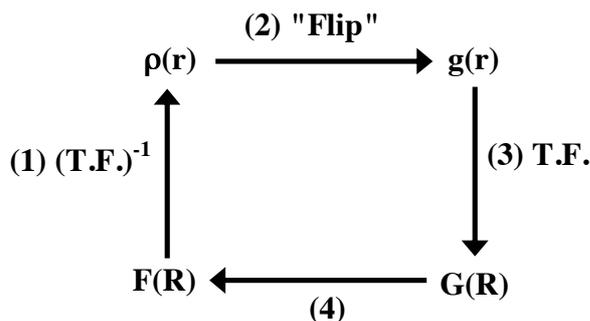
$$\text{signe}U_k \approx \text{signe}[U_{k'} \cdot U_{k-k'}]$$

Ces diverses égalités et inégalités statistiques ont donné lieu à un certain nombre d'**algorithmes itératifs qui permettent de proposer des ensembles de phases probables aux facteurs de structure observés.**

\Rightarrow Détermination des phases par l'algorithme de "*charge flipping*"

Ces dernières années le développement des puissances de calculs des ordinateurs a rendu possible l'avènement de nouveaux algorithmes simplifiés qui utilisent des cycles de calculs itératifs. Parmi ceux-ci la méthode dite de "*charge-flipping*" (Oszlanyi et Sütö [12],[13]) connaît un essor important dans le domaine des monocristaux et commence à être implanté dans les logiciels consacrés aux poudres. Le schéma ci-après illustre de façon simplifiée les grandes lignes de cet algorithme pour lequel **il n'est pas nécessaire de faire une hypothèse de groupe d'espace puisque la recherche s'effectue dans le groupe triclinique P1 le plus général.**

- **étape 1** : $F(\mathbf{R})$ est l'ensemble des facteurs de structure observés pour lesquels on dispose des modules. On démarre avec une attribution aléatoire de phases. Par T.F. on obtient une première approche de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ en tous points d'un quadrillage initial de la maille **P1**.
- **étape 2** : $\rho(\mathbf{r})$ doit être ≥ 0 . Le "Flip" consiste à changer les signes pour tous les points du quadrillage où les valeurs obtenues ont été négatives. Le nouvel ensemble des valeurs de densité électronique ainsi obtenues est appelé $g(\mathbf{r})$.
- **étape 3** : La T.F. de $g(\mathbf{r})$ conduit à l'ensemble de facteurs de structure **G(R)**.
- **étape 4** : Une nouvelle hypothèse de facteurs de structure **F(R)** est constituée en conservant les modules (valeurs expérimentales) mais en leur attribuant les phases correspondantes trouvées dans **G(R)**. Une série de nouveaux cycles itératifs est ainsi poursuivi jusqu'à l'obtention d'un ensemble $\rho(\mathbf{r}) \geq 0$.



Une analyse finale de $\rho(\mathbf{r})$ permet d'observer les éléments de symétrie présents et de proposer la structure cristalline dans le groupe d'espace ainsi obtenu.

Les méthodes de déconvolution de la fonction de Patterson et les méthodes directes sont utilisables avec un nombre important de logiciels de déterminations structurales (SHELX[14], JANA[15], ...). Pour la mise en oeuvre de l'algorithme de "charge flipping" citons le logiciel SUPERFLIP [16].

VI-3-2-2) Introduction aux déterminations de structures "ab initio" sur poudres

La "méthode de Rietveld" est uniquement une technique d'affinement d'une hypothèse structurale (supposée au premier ordre). La détermination complète d'une structure cristalline à partir d'un diffractogramme de poudre, **sans informations cristallographiques connues a priori (= ab initio)**, est une tâche plus ardue mais souvent plus passionnante pour le cristallographe.

L'organigramme de la page suivante récapitule les principales étapes, souvent interactives, de ce type d'étude. Quelques remarques sur certaines de ces étapes, illustrées par l'exemple de la détermination structurale *ab initio* du composé $\text{Ni}(\text{TiO})_2(\text{PO}_4)_2$ [17] :

Etape (1): détermination de la maille cristalline \Rightarrow symétrie

Les logiciels d'indexation automatique tels que TREOR ou DICVOL (cf. VI-2-1) proposent une métrique de maille $(a,b,c,\alpha,\beta,\gamma)$. Il est important de rappeler à ce stade que :

si une symétrie impose une métrique, une métrique trouvée n'assure pas une symétrie

- pour le composé $\text{Ni}(\text{TiO})_2(\text{PO}_4)_2$, avec les positions des 20 premières raies, le programme DICVOL propose une maille monoclinique avec un facteur de De Wolff [cf. VI-2-4-1] $M_{20} = 57$, très proche d'une maille pseudo-orthorhombique de mode de réseau B ($M_{20} = 15$).

Etape (2): extractions des modules des facteurs de structure F_k par la méthode de Le Bail

Cette méthode fournit des valeurs souvent très approchées à cause d'erreurs systématiques dans la désommission dues en particulier aux superpositions de pics (cf. V-2-3-2). C'est pourquoi en général, dans un premier temps, **on se limite à l'utilisation de réflexions aux bas angles ($2\theta < 90^\circ$) qui n'ont pas de raies voisines à moins de quelques dixièmes de la largeur à mi-hauteur H_k .**

- pour le composé $\text{Ni}(\text{TiO})_2(\text{PO}_4)_2$ 146 modules de facteurs de structure ont été obtenus pour des réflexions dans l'intervalle $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ qui n'ont pas de raies voisines à moins de $0,25H_k$.

Etape(3): étude des indices de Miller des réflexions observées \Rightarrow groupe d'espace

Comme indiquée en VI-2-2 la détermination du groupe d'espace est souvent la partie la plus délicate pour la détermination de la structure.

- pour le composé $\text{Ni}(\text{TiO})_2(\text{PO}_4)_2$ le groupe d'espace $P2_1/c$ a pu être facilement envisagé.

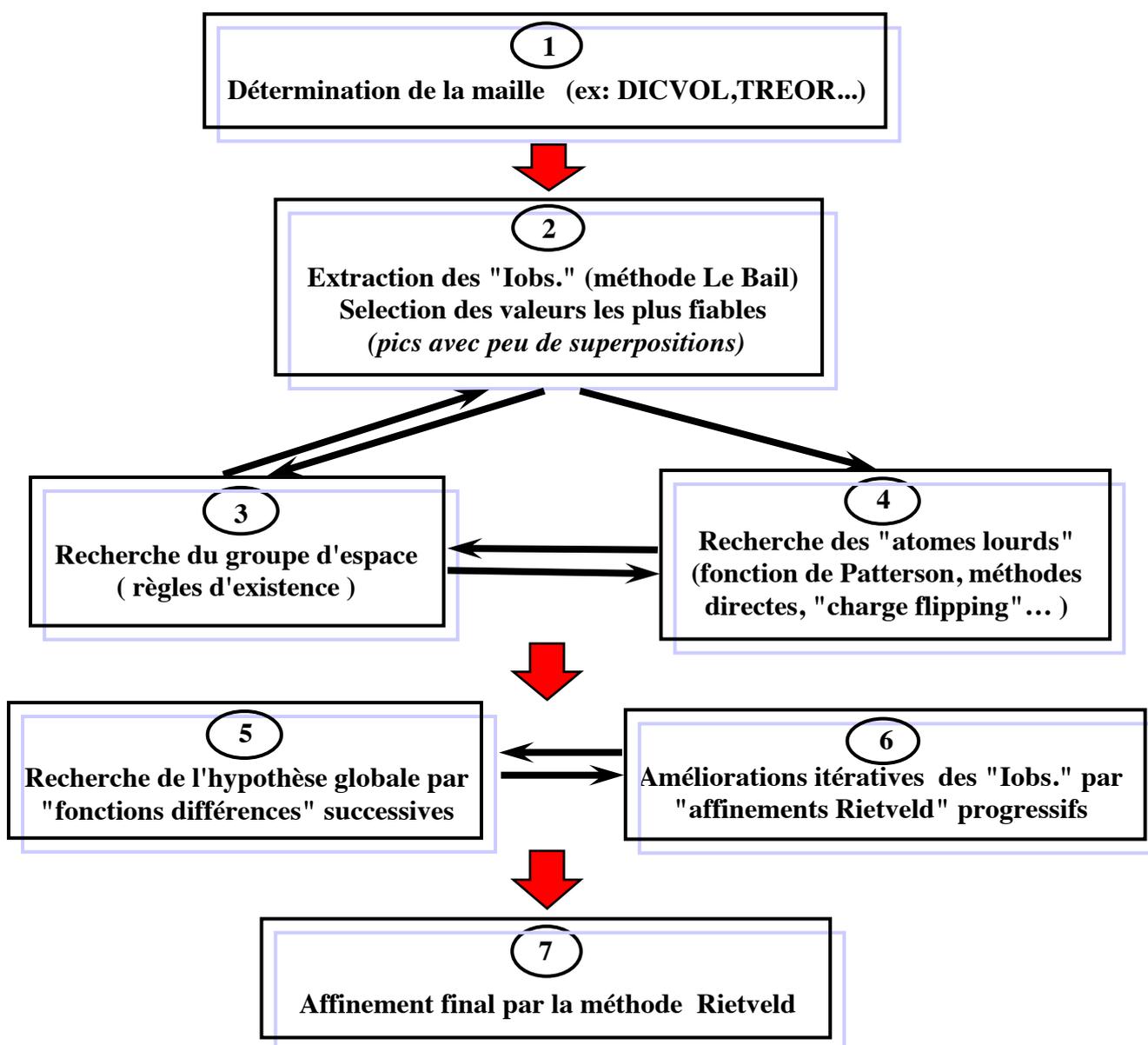
Etapes(4),(5) et (6): recherche d'une hypothèse globale au 1^{er} ordre

Dans le groupe d'espace trouvé et avec les modules des facteurs de structure obtenus à l'étape 2, des hypothèses de positions atomiques pour les "atomes lourds" peuvent être envisagées à l'aide de la fonction de Patterson, ou des méthodes directes, ou de l'algorithme de "charge flipping". Au fur et à mesure de l'avancement de la recherche structurale globale, des affinements Rietveld sont testés. Dès que la "fonction de coût" minimisée (cRwp) commence à prendre des valeurs acceptables, les "modules observés" des facteurs de structure obtenus avec ces hypothèses partielles remplacent de façon itérative ceux issus de l'affinement Le Bail initial.

- pour le composé $\text{Ni}(\text{TiO})_2(\text{PO}_4)_2$ les "atomes lourds" Ni et Ti ont été localisés par déconvolution de la fonction de Patterson à l'aide du programme SHELXS [14]. Les sites des atomes P et O ont été identifiés par les "fonctions différences" du programme SHELXL [14]. Au fur et à mesure de ces "fonctions différences", les valeurs Fo obtenues sur la globalité du diffractogramme par des affinements Rietveld remplacent les 146 valeurs initiales.

Etapes(7): quand une hypothèse globale au 1^{er} ordre est obtenue on peut alors procéder à l'affinement Rietveld terminal.

- pour le composé $\text{Ni}(\text{TiO})_2(\text{PO}_4)_2$ l' affinements Rietveld final conduit à :
 $cRp = 0,120$; $cRwp = 0,152$; $\chi^2 = 2,04$; $R_I = 0,043$



Des logiciels de déterminations structurales "ab initio" à partir de diffractogrammes de poudres, qui intègrent de façon plus ou moins automatiques ces diverses étapes, se sont développées ces dernières années. Citons en particulier le programme EXPO [18] dont les auteurs proposent régulièrement des versions de plus en plus performantes.

VI-3-2-3) Cas intermédiaires pseudo "ab-initio"

Dans la pratique il arrive assez souvent que le chercheur, sans disposer d'une hypothèse globale au 1^{er} ordre directement utilisable, puisse rapprocher son composé nouveau d'une famille cristallographique connue. Ces informations préalables peuvent permettre de déboucher rapidement sur une maille, un groupe d'espace, et un affinement Le Bail. **Des étapes difficiles, en particulier la détermination du groupe d'espace, sont ainsi court-circuitées et la recherche structurale peut démarrer aux étapes(4), (5) et (6) précédentes.**

Exemple de la détermination structurale sur poudre du polyphosphate à longues chaînes $TlZn(PO_3)_3$ [19] :

Dès la synthèse du polyphosphate $TlZn(PO_3)_3$ l'idée d'une parenté cristallographique avec le composé $NH_4Co(PO_3)_3$ dont la structure a été déterminée dans le groupe d'espace orthorhombique $Pbcm$ a été émise. L'obtention d'un "bon" affinement Le Bail avec ce groupe confirme cette hypothèse: $cRp = 0,093$; $cRwp = 0,140$; $\chi^2 = 1,90$. La maille obtenue est comparable :

$$\begin{aligned} \text{pour } NH_4Co(PO_3)_3 & : a = 5,142 \text{ ; } b = 11,93 \text{ ; } c = 12,95 \text{ \AA} \\ \text{pour } TlZn(PO_3)_3 & : a = 5,1192 \text{ ; } b = 11,882 \text{ ; } c = 12,983 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Cependant, l'affinement Rietveld tenté avec les coordonnées réduites de $NH_4Co(PO_3)_3$ (Tl à la place de NH_4 et Zn à la place de Co) diverge, avec une valeur de départ $cRwp = 0,80$!!.

On attribue cette difficulté à une délocalisation de l'atome lourd Tl imputable à sa paire électronique $6s^2$. A partir de l'affinement Le Bail, 72 modules de facteurs de structure sont obtenus pour des réflexions telles que $2\theta < 80^\circ$ et qui n'ont pas de raies voisines à moins de $1H_k$. La déconvolution de la fonction de Patterson correspondante fournit une nouvelle position de départ pour l'atome Tl en site 4d du groupe $Pbcm$. L'affinement Rietveld est alors possible est conduit à: $cRp = 0,102$; $cRwp = 0,150$; $R_I = 0,051$; $\chi^2 = 2,20$.

Les 2 composés sont bien isostructuraux mais avec des sites de NH_4 et de Tl suffisamment différents pour expliquer la divergence de l'hypothèse initiale :

$$\begin{aligned} \text{pour } NH_4 & : x = 0,000 \text{ ; } y = 0,260 \text{ ; } z = 1/4 \\ \text{pour } Tl & : x = 0,076 \text{ ; } y = 0,145 \text{ ; } z = 1/4 \end{aligned}$$

Bibliographie du chapitre VI

- [1] National Institute of Standards and Technology (GAITHERSBURG – MARYLAND)
(www.nist.gov).
- [2] RACHINGER W.A., *J. Sci. Instrum* **25**, 254-259 (1948)
- [3] LOUER D. and VARGAS R., *J. Appl. Cryst.*, **15**, 542-545 (1982)
- [4] WERNER P.E., ERIKSSON L. and WESTDAHL M., *J. Appl. Cryst.* **18**, 367-370 (1985)
- [5] DE WOLFF P.M., *J. Appl. Cryst.*, **1**, 108-113 (1968)
- [6] SMITH G.S. and SNYDER R.L., *J. Appl. Cryst.* **12**, 60-65 (1979)
- [7] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), FIZ (FachInformationsZentrum), Karlsruhe, Allemagne.
- [8] WILLIAMSON G. K. and HALL W. H., *Acta Metallurg.* **1**, 22-23 (1953)
- [9] ES-SAKHI B., GRAVEREAU P. and FOUSSIER C., *Powder Diffraction* **13**(3), 152-156 (1998)
- [10] HAUPTMAN H. and KARLE J., *J. Phys. Rev.* **80**, 244-248 (1950)
- [11] SAYRE D., *Acta Cryst.* **5**, 60-65 (1952)
- [12] OSZLANYI G. and SÜTO A., *Acta Cryst.* **A60**, 134-141 (2004)
- [13] OSZLANYI G. and SÜTO A., *Acta Cryst.* **A61**, 147-152 (2005)
- [14] SHELDRIK G.M., *Acta Cryst.* **A64**, 112-122 (2008)
- [15] PETRICEK V., DUSEK M. and PALATINUS L., JANA2006, The crystallographic computing system, Institute of Physics, Praha, Czech Republic (2006)
- [16] PALATINUS L. and CHAPUIS G., *J. Appl. Cryst.* **40**, 786-790 (2007)
- [17] GRAVEREAU P., CHAMINADE J.P., MANOUN B., KRIMI S. and EL JAZOULI A., *Powder Diffraction* **14**(1), 10-15 (1999)
- [18] ALTOMARE A., BURLA M.C., CASCARANO G., GIACOVAZZO C., GUAGLIARDI A., MDITERNI A.G.G., POLIDORI G. and RIZZI R., *J. Appl. Cryst.* **32**, 339-340 (1999)
- [19] EL ABIAD A., ES-SAKHI B., MESNAOUI M., MAAZAZ M., BELHAROUAK I., GRAVEREAU P., PARENT C., WALLEZ G. and LE FLEM G., *J. Solid State Chem.* **154**, 584-590 (2000)
-

VII) ANALYSES QUALITATIVES

Un diffractogramme, et la fiche (**d** , **I**) qui en découle (VI-1), est spécifique d'un produit. Comme pour une recherche d'une personne à l'aide d'un fichier d'"*empreintes digitales*" l'identification d'une phase (i) peut être faite par comparaison des couples (**d_i** , **I_i**) observés avec les couples (**d** , **I**) d'une base de données aussi complète que possible. Ainsi, la diffraction des RX par les poudres, s'avère être **une technique d'analyse** :

- qui nécessite peu de produit
- qui, dans la grande majorité des cas, n'est pas destructive
- et qui permet d'identifier les différentes phases d'un mélange, les diffractogrammes apparaissant de façon indépendante.

Cette technique est par contre inefficace pour des composés amorphes ou quasi-amorphes (raies très larges avec des intensités faibles). Elle nécessite des diffractogrammes expérimentaux d'assez bonne qualité dont les intensités ne soient pas trop altérées par des orientations préférentielles.

VII-1) Les bases de données de diffractogrammes de poudres utilisées

VII-1-1) Les fichiers "PDF" (Powder Diffraction File)

VII-1-1-1) Historique

1936 : Publication de Hanawalt et Rinn qui montrent l'intérêt de l'utilisation des diffractogrammes de poudre pour l'analyse qualitative de mélanges.

1941 : "Joint Committee on Chemical Analysis by X-ray Diffraction Methods". Cet organisme, créé par un groupe de scientifiques issus de "**American Society for Testing and Materials**" (**A.S.T.M.**) et du "British Institute of Physics", publie 1000 diffractogrammes sous forme de cartes de format (3x5)". Les diffractogrammes sont essentiellement issus de "Pennsylvania State University" et le siège est à Philadelphie (Pennsylvanie), siège de l'A.S.T.M..

1969 : L'association précédente est transformée en "organisation à but non lucratif" sous le nom "**Joint Committee on Powder Diffraction Standards (J.C.P.D.S.)**".

1978: Pour tenir compte de l'apport international, outre U.S.A., à la constitution du fichier, l'appellation "**International Centre of Diffraction Data**" (**I.C.D.D.**), a été rajoutée. Le sigle actuel est donc "**J.C.P.D.S.-I.C.D.D.**". Ce "Centre International" est domicilié à Newtown Square (Pennsylvanie, U.S.A.).

Des renseignements complémentaires sur les activités du "J.C.P.D.S.-I.C.D.D." peuvent être obtenus en consultant le site : ["www.icdd.com"](http://www.icdd.com)

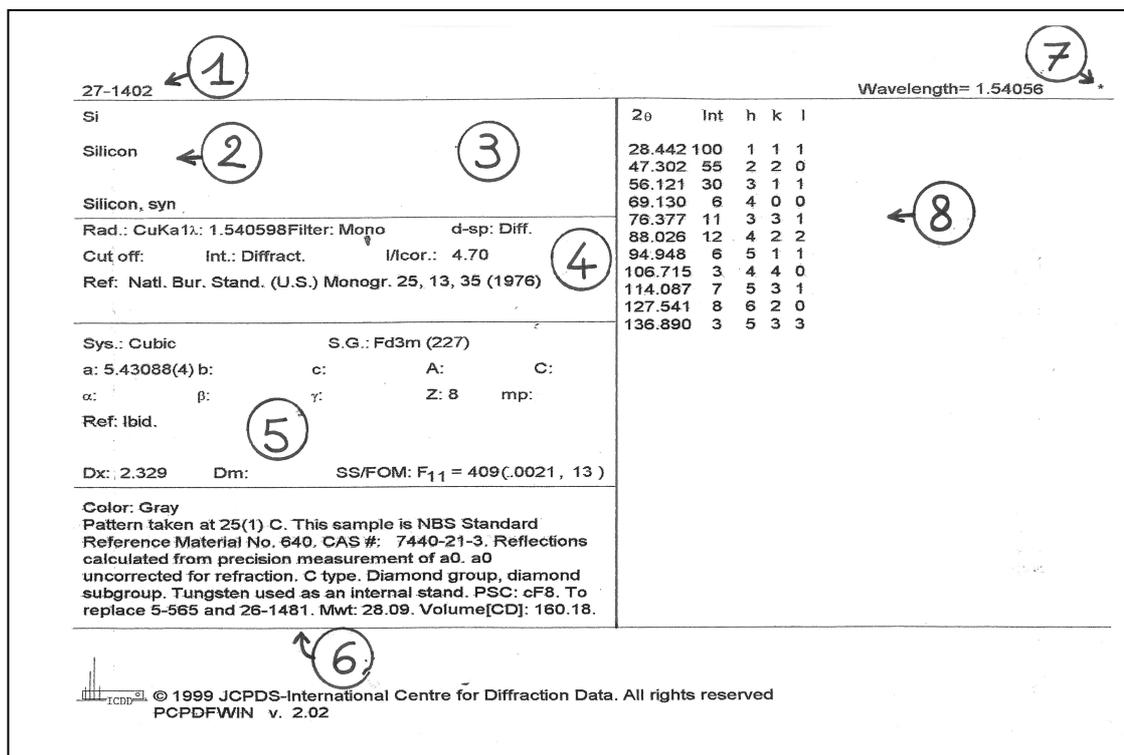
VII-1-1-2) Les différents fichiers PDF

Après les supports papiers (cartes individuelles, livres), les microfiches, les bandes et disquettes magnétiques, l'année **1987** a vu l'avènement du **CD-ROM** et l'ouverture de perspectives nouvelles dans l'utilisation du **P.D.F.** Actuellement, le "**J.C.P.D.S.-I.C.D.D.**" distribue sur **CD-ROM** les fichiers suivants : **P.D.F.-2** et **P.D.F.-4+** (composés inorganiques et quelques composés organiques de base), **P.D.F.-4/Minerals** (composés minéraux), **P.D.F.-4/Organics** (composés organiques).

- **P.D.F.-1. : le nom P.D.F.-1 avait été attribué à un fichier sur disque magnétique qui comportait des "fiches simplifiées" : colonnes "d", "I", symbole de qualité, formule chimique, valeur de I/I_{COR} , numéro de la fiche. Ce fichier, moins encombrant, permettait de reconstituer le "spectre en bâtonnets" pour une recherche de phases. Compte tenu de l'évolution de la puissance de l'outil informatique ce fichier simplifié a disparu. Les logiciels de recherche de phases recréent les "spectres en bâtonnets" à partir des fichiers complets.**
- **P.D.F.-2. : fichier de base pour les composés inorganiques:**
 ~230.000 fiches en 2010 (~200000 inorganiques ; ~30000 organiques)
Fiches expérimentales : ~1500 fiches nouvelles pour l'année 2010 (~3/4 trouvées dans les publications scientifiques et ~1/4 par des actions spécifiques de l'ICDD).
Depuis 1998, fiches théoriques (avec le symbole "C") :
 Elles sont simulées à partir des structures cristallines contenues dans la base de données ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) de FIZ (FachInformationsZentrum ; KARLSRUHE – ALLEMAGNE), ou de celle du NIST (National Institute of Standards and Technology ; GAITHERSBURG-MARYLAND).
 Avec cette introduction massive de nouvelles fiches théoriques la base de données PDF-2 est passée de ~150000 cartes en 2002 (~90000 fiches expérimentales et ~60000 fiches calculées) à ~230000 cartes en 2010 (~105000 fiches expérimentales et ~125000 fiches calculées dont 114706 issues de l'ICSD et 10067 issues du NIST).
 Avec le CD-ROM du PDF-2 le "J.C.P.D.S.-I.C.D.D." distribue aussi un logiciel de recherche de phases qui utilise une "analyse booléenne" à partir de plusieurs entrées : sous-fichiers (minéraux, alliages, organiques...), éléments chimiques, les 3 raies les plus fortes...etc. L'affichage (ou l'impression) de la carte retenue est alors tout de suite possible. Jusqu'en 2004 ce programme associé ("PCPDFWIN") travaillait sur des fiches PDF dont la présentation et la numérotation étaient la continuité des anciennes fiches ASTM.
 Depuis 2004 le nouveau logiciel associé ("DDVIEW") fournit une nouvelle présentation des fiches (avec la possibilité d'impression du "spectre en bâtonnets") ainsi qu'une nouvelle numérotation rendue nécessaire par l'introduction des "fiches calculées".
- **P.D.F.-4+ :** depuis 2002 la base de données PDF-2 était proposée dans le nouveau format "relationnel" PDF-4. Dans ce format, la nature du produit (minéraux, métaux et alliages, composés pharmaceutiques, composés organiques, polymères, céramiques, produits de corrosion, ciments, explosifs, etc...), les informations contenues dans une fiche (données de diffraction, éléments chimiques, formule, température de fusion, maille cristalline, couleur, symbole de Pearson, groupe d'espace, positions atomiques, etc...) sont réparties en 31 champs de recherche. Une recherche de phases plus performante peut ainsi être effectuée avec des opérateurs booléens sur ces 31 champs.
 En 2005 un partenariat avec le MPDS (Material Phases Data System ; VITZNAU – SUISSE ; LPF Database) s'est rajouté aux collaborations de l'ICDD avec FIZ et NIST. Cette synthèse de 4 bases de données a donné naissance à P.D.F.-4+ qui , en 2010, comportait ~301000 fiches (ICDD: 105573 ; FIZ: 59802 ; NIST: 3635 ; MPDS: 132272).
- **P.D.F.-4/organics :** cette nouvelle base de données (distribuée à partir de 2002) est proposée dans le format relationnel PDF-4 à l'intention des "chercheurs de phases" du domaine de la chimie organique et organo-métallique. Elle résulte d'un accord pour la réalisation de fiches "calculées" à partir des structures cristallines du CCDC (Cambridge Crystallographic Data Center ; CAMBRIDGE - ANGLETERRE). En 2011 elle comportait ~437000 fiches (ICDD: 32150 ; FIZ: 5060 ; CCDC: 399662 ; NIST : 29).

VII-1-1-3) Présentation d'une carte imprimée du fichier PDF avec "PCPDFWIN" (... → 2004)

Exemple de la carte 27-1402 du Silicium :



Zone 1 : Numéro d'identification de la carte constitué de 2 nombres : -le numéro de fichier (un fichier supplémentaire est rajouté par an) qui s'obtient en retranchant 1950 du numéro de l'année considérée (exemple : le numéro de fichier de 1994 est 44) - suivi du numéro de la carte dans le fichier (dans l'ordre d'enregistrement dans le fichier, jusqu'à 2500).

Exemple pour PbCl₂ : cartes 26-1150 et 26-1150a (a : "carte suite")

Zone 2 : Formule chimique et nom (dans la nomenclature IUPAC).

Zone 3 : Essentiellement : "formule structurale" et nom minéralogique (nomenclature de "International Mineralogical Association").

Zone 4 : Conditions expérimentales de l'enregistrement

Remarques : I/Cor (cas particulier de **RIR**, "**Reference Intensity Ratio**"). C'est le rapport de l'intensité de la raie la plus forte de l'échantillon à l'intensité du pic le plus fort (réflexion (113)) du Corindon trigonal (alumine alpha) pour le mélange 50 %-50 % (en masse) des 2 phases. Il est utilisable pour des "analyses quantitatives" de mélanges de phases (voir chap. VIII).

Zone 5 : Données cristallographiques (A = a/b , C = c/b , Z = nombre de groupements formulaires par maille) , masses volumiques , référence de la publication du diffractogramme et facteur de qualité de Smith et Snyder (Smith et Snyder **Figure Of Merit** : **SS/FOM** - voir VI-2-4-2).

Sur certaines cartes zone entre 5 et 6 : Données optiques.

Zone 6 : Commentaires généraux.

Zone 7 : Symbole de "qualité" du diffractogramme

**Les 5
symboles
utilisés**

Symbole "★" : toutes les raies sont indexées et très bonne qualité de dépouillement (d,I) ($|\Delta 2\theta| \leq 0,03^\circ$).

Symbole "i" : pas plus de 2 raies non indexées, $|\Delta 2\theta| \leq 0,06^\circ$, mesures quantitatives des I.

Pas de symbole : indexés (parfois pas complètement) mais de mauvaise qualité (ne répond pas aux critères pour "★" ou pour "i").

Symbole "O" : pas indexé et de qualité moyenne (faible précision, ou mélange de phases, ou mauvaise caractérisation chimique,...)

Symbole "C" : diffractogrammes Calculés à partir des positions atomiques. Au début ces cartes ont été rajoutées dans les cas de structures cristallines connues mais de diffractogrammes de poudres expérimentaux de mauvaise qualité.

Remarque : Le commentaire "Deleted", parfois imprimé en zone 3, indique que cette carte a été remplacée pour le même composé par une plus récente. Elle est conservée pour son intérêt bibliographique.

Zone 8 : Colonnes des **distances réticulaires**, **intensités relatives** et **indices de Miller**. On y trouve parfois des abréviations supplémentaires : **b** (raie large, diffuse), **n** (indices non autorisés par le groupe d'espace donné), **+** (d'autres indices possibles),...

VII-1-1-4) Présentation d'une carte imprimée du fichier PDF avec "DDVIEW" (2004 → ...)

Exemple avec la nouvelle présentation de la carte 00-027-1402 du Silicium :

• **Nouvelle numérotation des fiches du type XX - XXX - XXXX :**

le 1^{er} champ **XX** indique la "source" des fiches

le 2^{ème} champ **XXX** indique le n° de fichier

le 3^{ème} champ **XXXX** indique le n° de la carte dans le fichier considéré

- à partir de **00-001-0001** (→ **00-059-1504** en 2009) : cartes de l'ICDD.

(*exemple* : **00-027-1402** pour Si)

- à partir de **01-070-0001** (→ **01-089-9114** en 2009) : cartes calculées issues de FIZ.

- à partir de **02-001-0001** : cartes calculées issues du CCDC.

- à partir de **03-065-0001** (→ **03-066-0068** en 2009) : cartes calculées issues du NIST.

- à partir de **04-001-0001** : cartes issues du MPDS (pour P.D.F.-4+)

• **Nouvelle notation des indices de qualité :**

"★" : remplacé par la lettre "S" (Star) ; "i" : remplacé par "I" ; "O" conservé

absence de symbole : remplacée par la lettre "B" (Blank) ; "C" conservé ;

Nouveaux symboles :

"R" : type Rietveld ; "H" : calculé à partir d'une Hypothèse non confirmée.

• La remarque "Deleted" est reportée dans le champ "Status" ("Primary" ou "Deleted").

• Les informations des "anciens champs" **2, 3, 4, 5, 6 et 8** sont réparties "pleine page" dans des rubriques du même type.

• **Possibilité d'imprimer le "diagramme en bâtonnets" correspondant.**

Exemple à partir de la carte 00-027-1402 du silicium (Figure VII-1) :

PDF Number: 00-027-1402 Status: Primary Quality Mark: S
 Chemical Formula: Si
 Compound Name: Silicon
 Mineral Name: Silicon, syn
 Also Called:

Experiment

Author's Reported Data:
 Rad: CuK α 1 λ : 1.540598 FILTER: d-sp: Diff.
 Cut Off: Int: Diffractometer Micor: 4.7
 Reference: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25 13, 35 (1976)

Camera Diameter:

Physical

Sys: Cubic SG: Fd-3m (227) Aspect:
 Cell Parameters: a: 5,43086(4) b: c:
 α : β : γ :
 Volume: 160,18 Z: 8

Reference: Ibid.

Dx(ICDD): 2,329 Dm(Author):
 SSFOM: F₁₁ =443(0.001, 13) Melting Point:
 R-factor: Error:

Crystal

ICDD Calculated Parameters:

Cell Parameters: a: 5,431 b: 5,431 c: 5,431
 α : 90 β : 90 γ : 90
 Crystal Data Axial Ratio: a/b c/b
 Volume: 40,05 Z: 8 Molecular Weight: 28,09
 Reduced Cell: a: 3,84 b: 3,84 c: 3,84
 α : 60 β : 60 γ : 60

Optical Data

ϵ_{α} Sign $n_{\alpha}\beta$ 2V ϵ_{γ}

Reference:

Miscellaneous

Prototype Structure: C Pearson: cF8,00 CAS: 7440-21-3 Subfile Indicator(s):
 Common Phase
 Educational Pattern
 Forensic
 Inorganic
 Metals & Alloys
 Mineral
 Primary Pattern

Mineral Classification Code: Diamond Supergroup, 2C-diamond Group
 © 2007 International Centre for Diffraction Data. All Rights Reserved

Page 1 of 2

Zeolite Classification Code:

Comments:

General Comments: Reflections calculated from precision measurement of a_0 , a_0 uncorrected for refraction. Additional Patterns: To replace 00-005-0565 and 00-026-1481. Color: Gray. Sample Source or Locality: This sample is NBS Standard Reference Material No. 640. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 25(1) C. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

Users Comments:

PDF Number: 00-027-1402

Wave Length: Cu K α 1 1.54056A

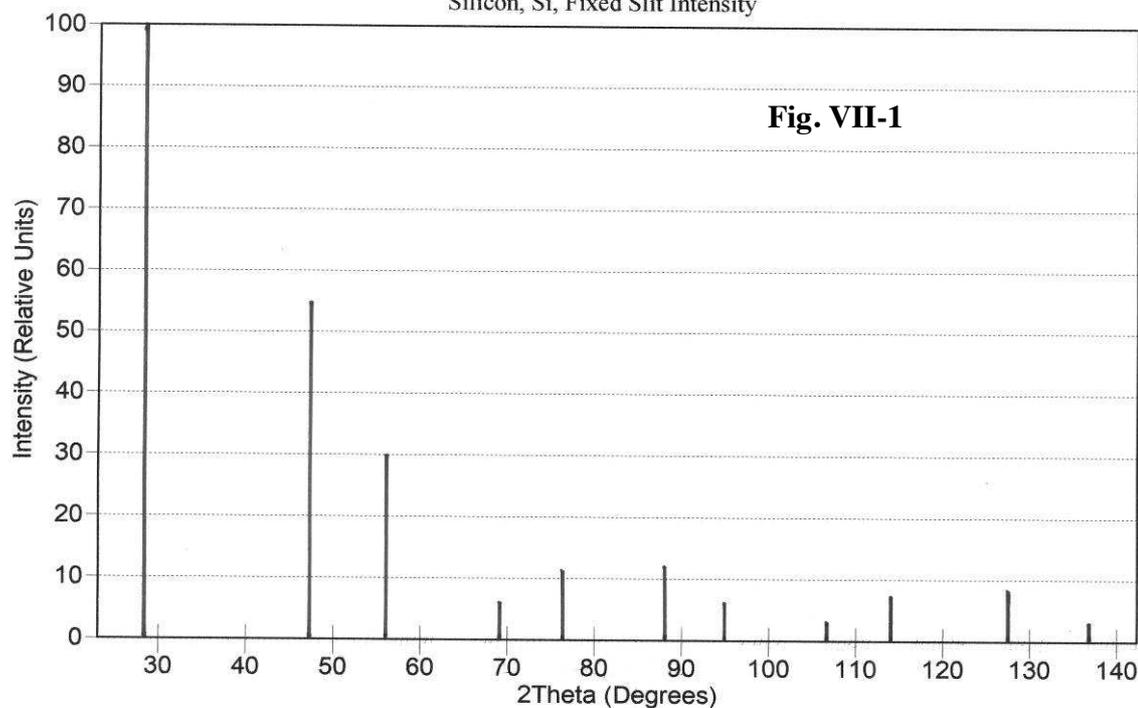
Chemical Formula: Si
 Compound Name: Silicon

2 θ	d (Å)	Int-I	h	k	l
26,442	3,1355	100	1	1	1
47,302	1,9201	55	2	2	0
56,121	1,6375	30	3	1	1
69,130	1,3577	6	4	0	0
76,377	1,2459	11	3	3	1
86,026	1,1086	12	4	2	2
94,948	1,0452	6	5	1	1
106,715	0,9600	3	4	4	0
114,087	0,9180	7	5	3	1
127,541	0,8587	6	6	2	0
136,890	0,8282	3	5	3	3

© 2007 International Centre for Diffraction Data. All Rights Reserved

Page 2 of 2

PDF #00-027-1402
 Silicon, Si, Fixed Slit Intensity



© 2004 International Centre for Diffraction Data. All Rights Reserved

VII-1-2) La base de données "COD" (Crystallography Open Database)

Bien que le "Joint Committee on Powder Diffraction Standards (J.C.P.D.S.)" soit une association "à but non lucratif" et que les fichiers PDF soient essentiellement alimentés par des publications de travaux de laboratoires universitaires, leur acquisition constitue un investissement financier important, parfois rédhitoire pour de nombreuses petites équipes de recherche. Par exemple, le fichier PDF2-2010 est proposé par le JCPDS-ICDD aux "institutions académiques" à 5775\$ pour une nouvelle licence complète, et à 1150\$ pour la seule mise à jour 2010.

D'une façon plus générale, même pour les structures cristallines (positions atomiques), il n'existe pas de base de données globale d'accès facile (et gratuit) en cristallographie. De plus il peut y avoir un délai important (quelques mois) entre la publication d'une nouvelle structure et son intégration dans les bases de données cristallographiques. Face à cette situation, et compte tenu des nouvelles possibilités offertes par Internet, un groupe international de cristallographes a proposé en 2003 de créer une nouvelle base de données en accès gratuit qu'ils ont baptisé **COD (Crystallography Open Database)**. Le principe est que les chercheurs qui déterminent de nouvelles structures cristallines alimentent cette base par simple envoi du fichier CIF via Internet.

Des calculs de données dérivées peuvent être alors envisagés, entre autres la simulation de diffractogrammes de poudre dans l'objectif de l'analyse qualitative. En 2007 la base **P2D2 (Predicted Powder Diffraction Database)** ainsi créée comportait **~61000** fiches. En 2011 elle en avait plus de **150000**.

Des renseignements complémentaires sur la base "COD" peuvent être obtenus en consultant le site : "www.crystallography.net"

VII-2) Méthodes et logiciels d'identifications des phases

VII-2-1) Analyse par décomposition du diffractogramme observé en couples (d, I)

- **La méthode Hanawalt.** Cette méthode, proposée par J. D. Hanawalt en 1936, utilise un classement des **diffractogrammes expérimentaux** basé sur les **triplets des 3 raies les plus intenses**. Une classification est faite par tranches de distances réticulaires " d ". Pour une tranche donnée, chaque ligne démarre par la raie la plus forte du triplet appartenant à la tranche considérée, suivie des 7 autres raies les plus fortes par ordre d'intensités décroissantes (2 autres raies du triplet plus les 5 suivantes). Les intensités relatives sont notées en indices de 1 à 10 ($I_{Max} = 10 \equiv x$). La fin de ligne indique le composé correspondant et son numéro dans le fichier JCPDS-ICDD. Le tableau suivant illustre ce classement avec quelques lignes de la "**tranche 3,41 > d > 3,30Å**" :

3.39 – 3.32 (± 0.02)										
3.39 _x	3.88 ₉	3.29 ₈	2.36 ₆	3.01 ₅	2.04 ₄	1.99 ₄	2.41 ₃	HgSO ₄	00-031-0867	
3.38 ₉	8.58 _x	3.04 ₉	4.11 ₈	3.18 ₈	1.69 ₇	2.65 ₆	1.88 ₅	(Mg,Fe) ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	00-009-0472	
3.36 ₈	3.52 _x	7.69 _x	6.16 ₅	3.84 ₄	3.14 ₁	3.79 ₁	3.09 ₁	C ₆ H ₄ (CO) ₂ C ₆ H ₄	00-028-2002	

Les livres utilisant ce classement de diffractogrammes expérimentaux pour des "**recherches manuelles**" sont toujours publiés par l'ICDD. En 2010 ils regroupaient **~93500** composés correspondant aux fichiers 00-001 à 00-060 (64752 inorganiques et 29068 organiques).

Avec le développement de l'informatique de nombreux logiciels utilise désormais la méthode Hanawalt par **permutations sur les 8 raies les plus intenses classées I₁, I₂, I₃, I₄, I₅, I₆, I₇, I₈**.

- **La méthode Fink utilise les 8 raies qui ont les plus grandes distances réticulaires d_{hkl} : $d_1, d_2, d_3, d_4, d_5, d_6, d_7, d_8$.** Huit entrées de recherche sont effectuées par rotation sur ces 8 valeurs. Cette méthode est préférable à la méthode Hanawalt quand il y a beaucoup de raies fortes d'intensités voisines ou quand les intensités sont peu sûres (orientations préférentielles, etc...).
- **La recherche booléenne utilise des opérateurs booléens sur les caractéristiques du diffractogramme observé :** éléments chimiques, plus grandes distances réticulaires, plus fortes intensités, propriétés physiques... A titre d'exemple, avec les éléments chimiques, les options booléennes sont généralement les suivantes :

"inclusive or" : recherche limitée aux phases qui contiennent **au moins 1 élément de la liste + d'autres éléments n'appartenant pas à la liste.**

"inclusive and" : recherche limitée aux phases qui contiennent **tous les éléments de la liste + d'autres éléments n'appartenant pas à la liste.**

"exclusive or" : recherche limitée aux phases qui contiennent **au moins 1 élément de la liste et aucun autre élément n'appartenant pas à la liste.**

"exclusive and" : recherche limitée aux phases qui contiennent **tous les éléments de la liste et aucun autre élément n'appartenant pas à la liste.**

L'analyse une poudre à l'aide d'un logiciel qui utilise la décomposition du diffractogramme observé en couples (**d,I**) consiste donc à - identifier une phase - puis poursuivre la recherche sur les couples (**d,I**) restants jusqu'à ce que toutes les observations soit interprétées.

Avec le CD-ROM du PDF-2 le "J.C.P.D.S.-I.C.D.D." distribue un logiciel de recherche de phases qui utilise une "analyse booléenne" à partir de plusieurs entrées : sous-fichiers (minéraux, alliages, organiques...), éléments chimiques, les 3 raies les plus fortes, les 3 distances réticulaires observées les plus grandes...etc (**50 champs de recherche en 2010**). L'affichage (ou l'impression) de la carte retenue est alors tout de suite possible.

Jusqu'en 2004 ce programme associé ("**PCPDFWIN**") travaillait sur des fiches PDF dont la présentation et la numérotation étaient la continuité des anciennes fiches ASTM (VII-1-1-3).

Depuis 2004 le nouveau logiciel associé ("**DDVIEW**") fournit une nouvelle présentation et numérotation des fiches (VII-1-1-4) avec la possibilité d'impression du "**spectre en bâtonnets**".

VII-2-2) Analyse par reconstruction du diffractogramme observé global à l'aide de "spectres bâtonnets" simulés

Ces dernières années ont vu le développement d'algorithmes d'analyses qualitatives sensiblement différents de l'utilisation précédente des couples (**d,I**). Dans les logiciels récents, essentiellement commerciaux, il s'agit de **reconstituer le diffractogramme total observé à l'aide des "spectres en bâtonnets"** déduits des fiches des différentes phases candidates possibles. La qualité de l'ajustement entre observation et simulation permet de valider la proposition du mélange de phases obtenu.

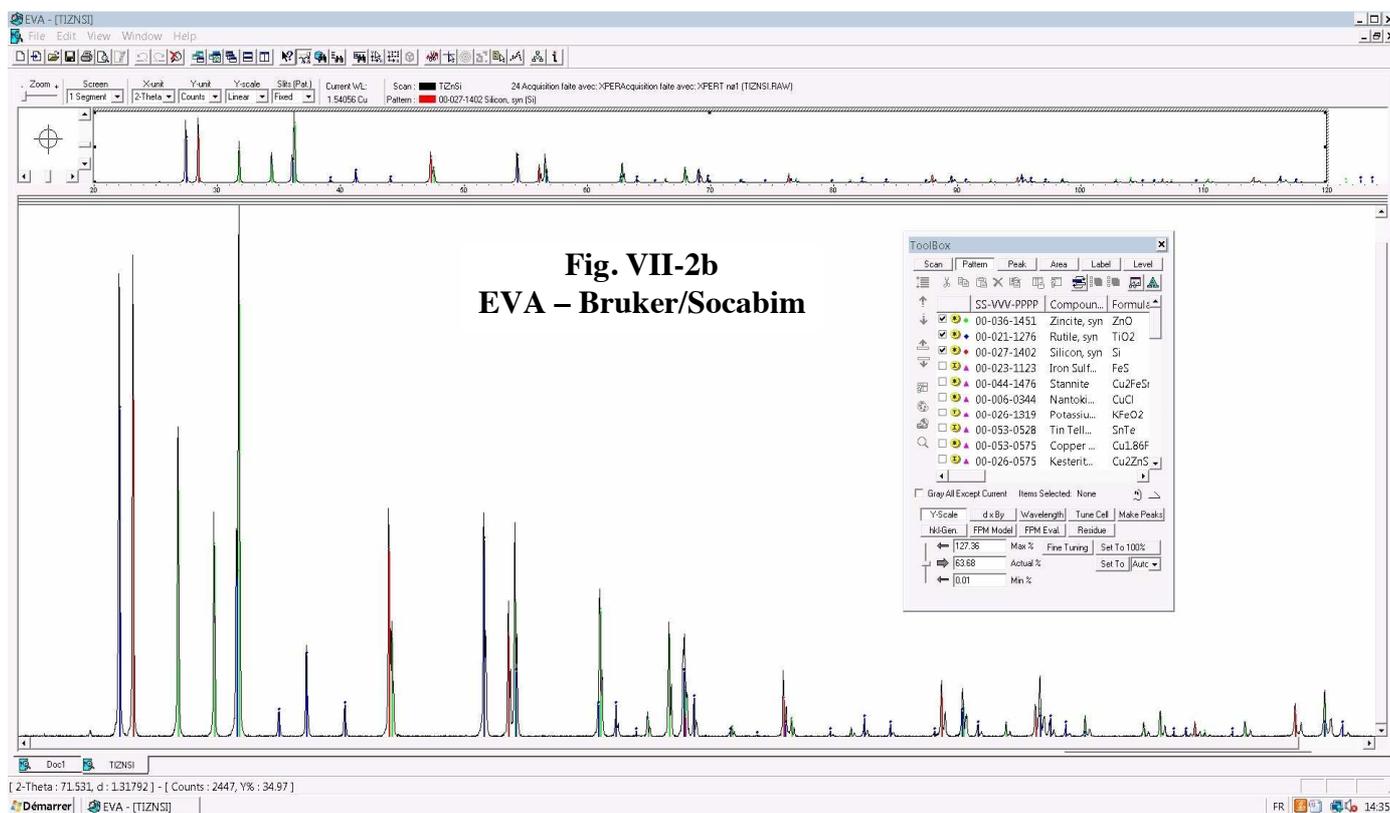
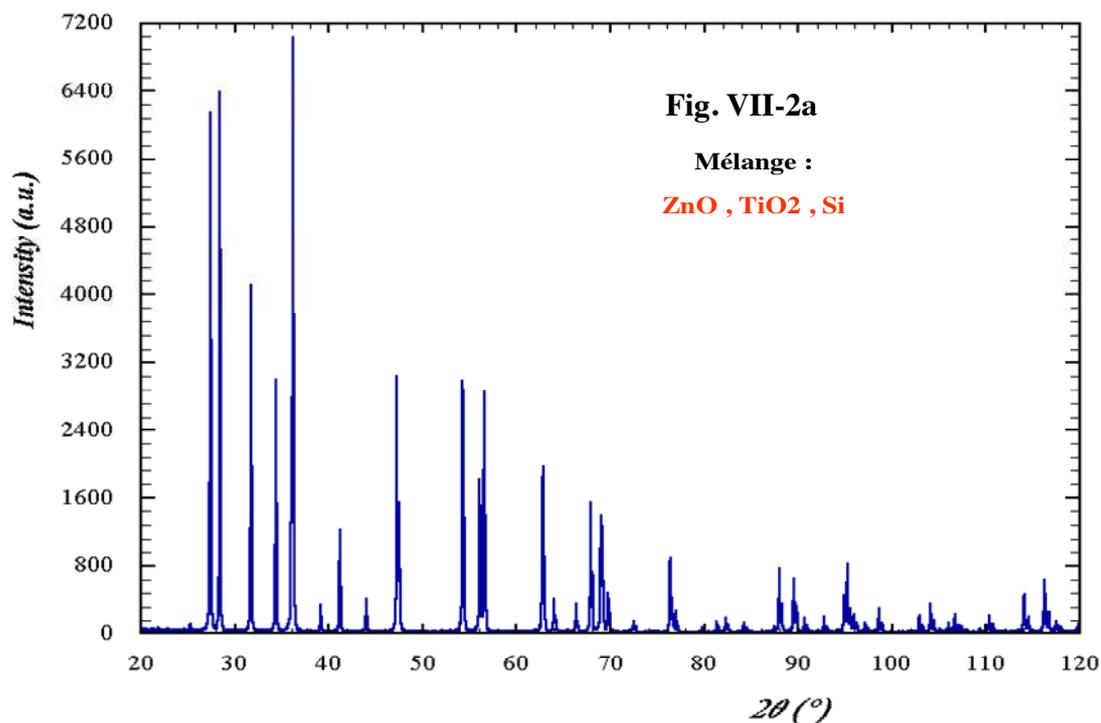
La recherche peut se faire, avec ou sans le fond continu, avec ou sans la présence éventuelle de la radiation $K\alpha_2$. **Les résultats obtenus sont assez souvent spectaculaires, pour des mélanges jusqu'à 4 phases et parfois au delà.** Outre la qualité plus ou moins grande des algorithmes (protégés) utilisés par ces logiciels commerciaux, **le savoir-faire de l'utilisateur joue un rôle essentiel. La culture cristallographique d'un bon "chercheur de phases" lui permet souvent d'optimiser toutes les potentialités de la "boîte noire" qu'il utilise.**

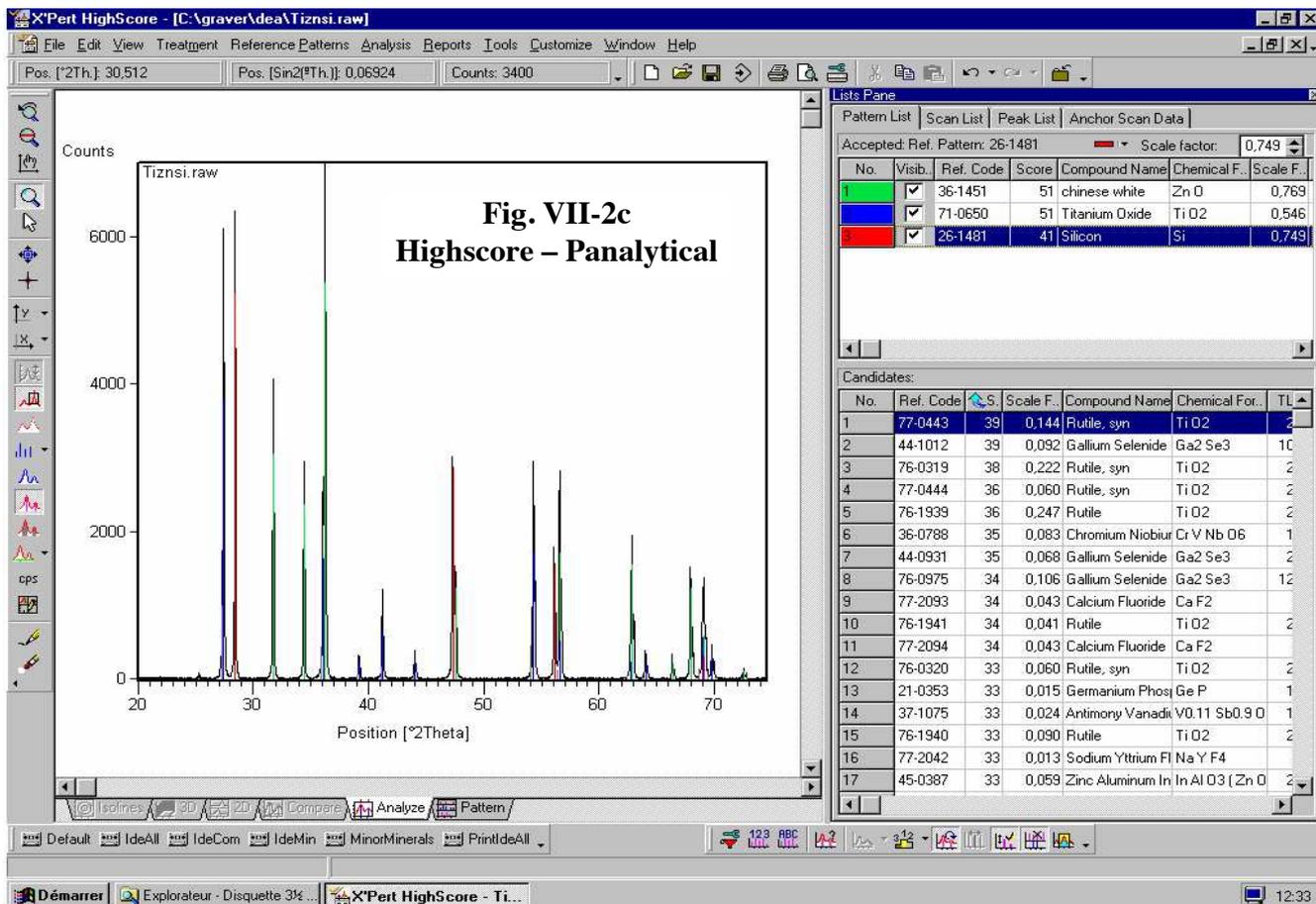
La **Figure VII-2** suivante donne l'exemple de l'analyse qualitative d'un mélange **ZnO – TiO₂ – Si** :

VII-2a : diffractogramme expérimental

VII-2b : obtention immédiate du bon résultat avec le logiciel **EVA** (BRUKER/SOCABIM)

VII-2c : obtention immédiate du bon résultat avec le logiciel **HIGHSCORE** (PANALYTICAL)...





De façon générale, les logiciels commerciaux de recherche de phases peuvent être trouvés auprès des divers "équipementiers" des services RX. **Tous ces programmes utilisent en particulier le fichier PDF-2 de l'ICDD, ce qui équivaut à un investissement global relativement important pour les laboratoires. Un nombre de plus en plus important d'entre eux utilise la base de données COD indiquée en VII-1-2 et les "bases personnalisées" qui peuvent s'en déduire. C'est par exemple le cas du logiciel EVA de Bruker/Socabim (depuis 2007), de HIGHSCORE PLUS de Panalytical (depuis 2010), du logiciel Rigaku (depuis 2011)...**

En résumé :

La diffraction des RX par les poudres est une méthode efficace et non destructive d'identification des phases cristallisées.

Elle ne permet pas (ou mal) de déceler la présence de "phases amorphes".

Enfin, il est évident que le "chercheur de phases" ne pourra trouver que celles qui sont présentes dans la base de données qu'il utilise, ce qui nécessite que cette dernière soit régulièrement actualisée.

VIII) ANALYSES QUANTITATIVES

L'analyse quantitative d'une poudre nécessite de connaître quelles sont les phases cristallisées en présence, le plus souvent par une analyse qualitative préalable (chap. VII).

Cette analyse quantitative des phases présentes dans une poudre peut-être obtenue à partir des données de diffraction de divers types de rayonnements : RX de laboratoire, synchrotron, neutrons. Nous nous limiterons ici à l'utilisation de diffractogrammes obtenus à partir de rayons X de laboratoire.

En fait la diffraction est la seule technique d'analyses quantitatives directes de phases. Les autres techniques d'analyses (chimiques, physiques ou physico-chimiques) conduisent à quantifier globalement les éléments présents dans l'ensemble des phases.

Bien que l'intensité diffractée soit proportionnelle au volume de poudre diffractant (cf. IV-4-2), nous verrons que les méthodes d'analyses quantitatives des phases basées sur l'utilisation de la diffraction des RX de laboratoire conduisent le plus souvent aux évaluations des fractions massiques W_i (% en masses) plutôt qu'à celles des fractions volumiques C_i (% en volumes).

Les méthodes présentées seront illustrées par :

- des exemples personnels :

- mélange TiO_2 , CeO_2 (3 compositions)
- mélange de Si , TiO_2 , ZnO
- mélange des phases α et β de $Cu(TiO)_2(PO_4)_2$

- des exemples empruntés au "Round Robin on Quantitative Phase analysis" organisé en 1996 par "International Union of Crystallography-Commission on Powder Diffraction" (IUCr-CPD-RR) :

- CPD-1 : mélange $\alpha-Al_2O_3$, CaF_2 , ZnO (8 compositions) [1]
- CPD-2 : mélange $\alpha-Al_2O_3$, CaF_2 , ZnO , $Mg(OH)_2$ (orientations préférentielles) [2]
- CPD-3 : mélange $\alpha-Al_2O_3$, CaF_2 , ZnO , SiO_2 amorphe [2]

VIII-1) Relations de base

VIII-1-1) Notations utilisées et relations élémentaires

$$k = (h \ k \ l)$$

λ : longueur d'onde utilisée

indice "m" : relatif au mélange de phases

indice "i" : relatif à la phase "i"

$C_i = \frac{V_i}{V}$: fraction volumique de la phase "i" (fraction du volume "V" du mélange occupé par la phase "i")

$W_i = \frac{m_i}{m}$: fraction massique de la phase "i" (fraction de la masse "m" du mélange occupée par la phase "i")

μ : coefficient d'absorption linéaire (μ_m pour le mélange , μ_i pour la phase "i")

ρ : masse volumique (ρ_m pour le mélange $\Rightarrow m = \rho_m V$; ρ_i pour la phase i $\Rightarrow m_i = \rho_i V_i$)

$$C_i = \frac{V_i}{V} = \left(\frac{m_i}{\rho_i} \right) \cdot \left(\frac{\rho_m}{m} \right) = \frac{m_i}{m} \cdot \frac{\rho_m}{\rho_i} \Rightarrow \boxed{C_i = W_i \cdot \frac{\rho_m}{\rho_i}}$$

$\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i$: coefficient d'absorption massique pour la phase i .

$$\left(\frac{\mu_m}{\rho_m} \right) = \sum_i W_i \left(\frac{\mu_i}{\rho_i} \right) : \text{coefficient d'absorption massique pour le mélange} \Rightarrow \boxed{\mu_m = \sum_i C_i \mu_i}$$

$I_{i,k}$: intensité de la réflexion (h k l) de la phase i .

VIII-1-2) Rappel de l'intensité d'une raie (hkl) d'un échantillon plan monophasé en géométrie Bragg-Brentano

L'expression suivante a été établie en V-1-3 :

$$\boxed{I_k = \left(\frac{C \alpha \lambda^3 \sigma}{2} \right) \left(\frac{(LP)_k Ts_k m_k Pr_k |F_k|^2}{V_M^2} \right) \cdot \frac{1}{\mu} = K_e \cdot K_k \cdot \frac{1}{\mu}}$$

Rappel sur les variables autres que celles définies en VIII-1-1 :

I_k : intensité de la réflexion (h k l)

C : constante qui fait intervenir l'intensité diffusée par un électron isolé et l'intensité I_0 du rayonnement incident

α : fraction (supposée constante) du volume ΔV pour laquelle les plans (hkl) sont en position de réflexion.

σ : section du faisceau de RX.

$(LP)_k$: facteur de Lorentz(L)-Polarisation(P)

$|F_k|$: module du facteur de structure (qui comprend le terme de déplacement atomique).

V_M : volume de la maille du réseau direct

Ts_k : facteur de transmission de la microabsorption de rugosité de surface (V-1-3-4).

m_k : facteur de multiplicité pour la famille de plans (hkl) (V-1-3-5).

Pr_k : terme correctif d'"orientations préférentielles" (V-1-3-6).

$$K_e = \frac{C \alpha \lambda^3 \sigma}{2} : \text{fait intervenir les caractéristiques du montage expérimental utilisé}$$

$$K_k = \frac{(LP)_k Ts_k m_k Pr_k |F_k|^2}{V_M^2} : \text{caractérise la raie "k" du composé étudié}$$

VIII-1-3) Intensité d'une raie (hkl) d'une phase "i" d'un échantillon plan polyphasé en géométrie Bragg-Brentano

Pour un échantillon polyphasé le volume total V est la somme des volumes partiels V_i occupés par les différentes phases. Si la poudre est toujours supposée idéale la fraction $V_{i,k}$ de V_i en position de réflexion pour la raie $(hkl)_i$ a la même probabilité α que précédemment :

$$\alpha = \frac{V_{i,k}}{V_i} = \frac{dV_{i,k}}{dV_i} = \frac{dV_{i,k}}{C_i dV} \quad \text{où } C_i \text{ est la fraction volumique de la phase "i"}$$

$dI_{i,k}$ est proportionnelle à $dV_{i,k} = \alpha \cdot C_i \cdot dV$. Après un calcul du coefficient de transmission en géométrie Bragg-Brentano du même type que celui vu en IV-4-2 (avec μ_m à la place de μ), et en tenant compte des différents termes vus en V-1-3, on aboutit à une formule comparable à celle de l'échantillon monophasé :

$$I_{i,k} = \left(\frac{C\alpha\lambda^3\sigma}{2} \right) \left(\frac{(LP)_{i,k} Ts_{i,k} m_{i,k} Pr_{i,k} |F_{i,k}|^2}{V_{i,M}^2} \right) \cdot \frac{C_i}{\mu_m} = K_e \cdot K_{i,k} \cdot \frac{C_i}{\mu_m}$$

L'expression en fonction de la fraction massique W_i est obtenue en remplaçant C_i par la relation indiquée en VIII-1-1 : $C_i = W_i \cdot \frac{\rho_m}{\rho_i}$

intensité de la raie k de la phase "i" en fonction de la fraction volumique C_i :

$$I_{i,k} = \left(\frac{C\alpha\lambda^3\sigma}{2} \right) \left(\frac{(LP)_{i,k} Ts_{i,k} m_{i,k} Pr_{i,k} |F_{i,k}|^2}{V_{i,M}^2} \right) \cdot \frac{C_i}{\mu_m} = K_e \cdot K_{i,k} \cdot \frac{C_i}{\mu_m}$$

intensité de la raie k de la phase "i" en fonction de la fraction massique W_i :

$$I_{i,k} = \left(\frac{C\alpha\lambda^3\sigma}{2} \right) \left(\frac{(LP)_{i,k} Ts_{i,k} m_{i,k} Pr_{i,k} |F_{i,k}|^2}{\rho_i V_{i,M}^2} \right) \cdot W_i \cdot \frac{\rho_m}{\mu_m} = K_e \cdot K'_{i,k} \cdot W_i \cdot \frac{\rho_m}{\mu_m}$$

VIII-2) Principales sources d'erreurs

VIII-2-1) Généralités

La fiabilité des principales méthodes d'analyses quantitatives de phases que nous allons voir par la suite repose essentiellement sur la validité des expressions précédentes des intensités diffractées $I_{i,k}$, et sur la qualité des mesures de leurs valeurs observées. **Les valeurs relatives $I_{i,k}$ observées sont assez souvent entachées d'erreurs à caractère systématique dont les causes principales sont :**

(1) d'éventuelles "orientations préférentielles" (coefficient " $Pr_{i,k}$ ")

Nous avons indiqué en IV-4-4 l'origine expérimentale de ce problème pour un échantillon plan en géométrie Bragg-Brentano, et en V-1-3-6 les possibilités d'introduction de termes correctifs lors d'un affinement de type Rietveld.

(2) une mauvaise correction de l'absorption massique (coefficient de transmission " T " supposé constant et proportionnel à $1/\mu_m$ pour un échantillon plan en géométrie Bragg-Brentano)

Nous avons vu en IV-4-2 que cette hypothèse est valable si :

- le faisceau RX n'éclaire que la poudre $\forall \theta$ (pas de débordement hors de la surface de l'empreinte du porte-échantillon).
- l'acquisition du diffractogramme est faite avec une optique fixe pour les faisceaux incident et diffracté (pas de fentes variables).
- la profondeur du porte-échantillon a été convenablement choisie de telle façon que μd soit suffisamment grand ($e^{-2\mu d} < 0,01$).

(3) une mauvaise correction de la microabsorption de rugosité de surface (coefficient " $Ts_{i,k}$ ")

Il faut soigner la préparation de la surface de l'échantillon pour éviter ce problème (compromis à trouver pour obtenir une bonne planéité en évitant les orientations préférentielles).

(4) la difficulté de prise en cause, pour un échantillon polyphasé, de la "microabsorption différentielle" interne à l'échantillon

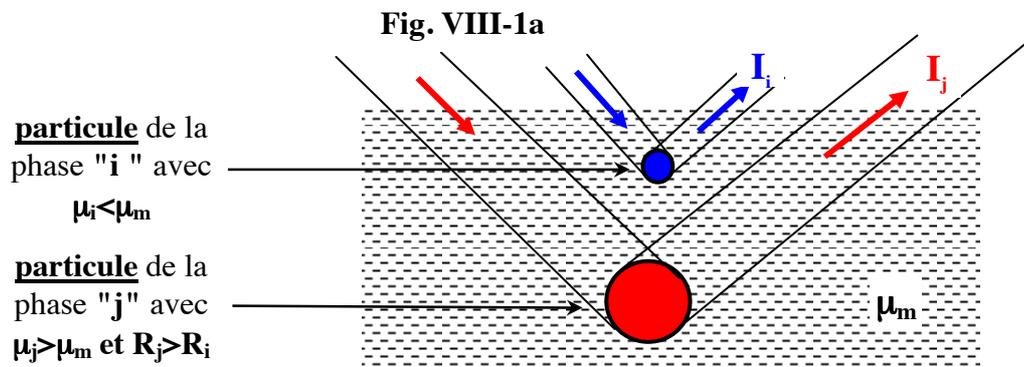
Cette source d'erreur systématique importante pour la fiabilité des résultats d'analyse quantitative n'a pas été évoquée précédemment. Nous lui consacrons le chapitre suivant.

VIII-2-2) La microabsorption différentielle : facteur de contraste de Brindley [3]

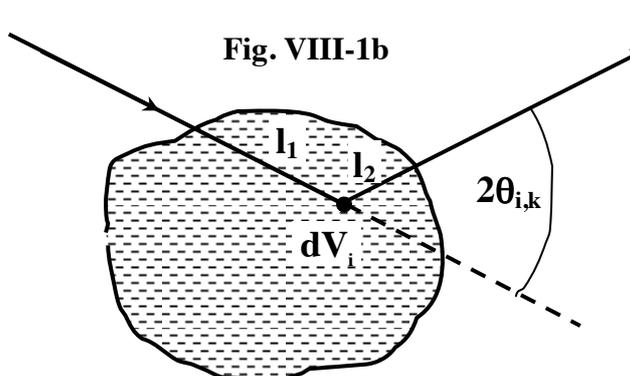
L'absorption massique globale est la conséquence d'interactions de type photoélectrique entre le rayonnement et la matière. L'atténuation du faisceau qui en résulte fait intervenir le terme " μ_m " utilisé précédemment pour le mélange. Dans le cas d'un mélange polyphasé hétérogène **cette approche globale ne tient pas compte du contraste local induit par les différents coefficients " μ_i " corrélés aux différences de tailles des particules (polycristallines) des divers constituants de la poudre. Dans la discussion suivante on fait l'hypothèse de particules sphériques de rayons " R_i ".**

- Dans le cas de **poudres fines** ($\mu_i R_i < 0,01$) le faisceau incident traverse un nombre important de particules, la diffraction reste un processus en volume et l'utilisation de μ_m est suffisante.
- Pour des poudres **moyennes ou plus grossières** la diffraction est alors intermédiaire entre diffraction de volume et diffraction de surface. Il convient alors de pouvoir distinguer les absorptions des différents types de particules. **Cette dernière approche porte le nom de microabsorption différentielle.**

Le schéma suivant de la **Figure VIII-1a** illustre le cas où la phase "j", plus absorbante que la phase "i", possède aussi les particules les plus grosses. Il en résulte une intensité " I_j " observée plus faible que la valeur calculée et une intensité " I_i " observée plus forte que la valeur calculée.



Pour des "poudres moyennes" ($0,01 < \mu R < 0,1$) Brindley [3] propose de corriger l'expression de l'intensité $I_{i,k}$ d'un "facteur de contraste" $\tau_{i,m}$ défini sur la Figure VIII-1b:



$$\tau_{i,m} = \frac{1}{V_i} \int_0^{V_i} e^{-(\mu_i - \mu_m)x} dV_i$$

avec $x = l_1 + l_2$

V_i : volume moyen d'une particule de la "phase i"

si $\mu_i > \mu_m \Rightarrow \tau_{i,m} < 1$ ($I_{i,k}$ plus faible)

si $\mu_i < \mu_m \Rightarrow \tau_{i,m} > 1$ ($I_{i,k}$ plus forte)

Pour des valeurs $-0,1 \leq (\mu_i - \mu_m)R_i \leq +0,1$:

- $\tau_{i,m}$ peut-être considéré indépendant de θ (valeur constante $\forall k$)
- une valeur approchée de $\tau_{i,m}$ peut-être obtenue par le développement [3]:

$$\tau_{i,m} = 1 - 1,450(\mu_i - \mu_m)R_i + 1,426 [(\mu_i - \mu_m)R_i]^2$$

Remarques sur cette expression du facteur de contraste $\tau_{i,m}$:

- La correction de microabsorption différentielle peut-être très importante.

Exemple avec le mélange $CeO_2 - TiO_2$ de fractions massiques égales à 50%.

Le calcul est fait avec une hypothèse plausible de taille commune de particules $R=3\mu m$.

pour le mélange : $\left(\frac{\mu_m}{\rho_m}\right) = \sum_i W_i \left(\frac{\mu_i}{\rho_i}\right) = 217 \text{ A g}^{-1} \text{ cm}^2$; $\rho_m = 5,35 \text{ g.cm}^{-3}$; $\mu_m = 0,1163 \mu m^{-1}$

	$\mu_i (\mu m^{-1})$	$\mu_i - \mu_m (\mu m^{-1})$	$R (\mu m)$	$\tau_{i,m}$
TiO_2	0,0529	-0,0634	3	1,33
CeO_2	0,2240	0,1077	3	0,68

Ces valeurs de $\tau_{i,m}$, avec des écarts importants par rapport à 1, illustrent clairement que les intensités relatives de TiO_2 vont être exaltées par rapport à celles de CeO_2 . Sans correction il va en résulter une estimation par défaut de la quantité de CeO_2 .

- La correction de microabsorption différentielle est très difficile à évaluer (l'approche de $\tau_{i,m}$ nécessite de connaître la valeur de " μ_m " et celles des rayons moyens " R_i " des particules des diverses phases). On cherchera donc plutôt à minimiser cette correction par un broyage fin de la poudre (diminution des " R_i ").
- Sauf pour quelques éléments l'effet de microabsorption est négligeable dans le cas de la diffraction de neutrons.

Les expressions récapitulatives de l'intensité d'une raie (hkl) d'une phase "i" doivent donc être corrigées du facteur de contraste $\tau_{i,m}$:

intensité de la raie k de la phase "i" en fonction de la fraction volumique C_i :

$$I_{i,k} = \left(\frac{C\alpha\lambda^3\sigma}{2} \right) \left(\frac{(LP)_{i,k} T_{s_{i,k}} m_{i,k} Pr_{i,k} |F_{i,k}|^2}{V_{i,M}^2} \right) \cdot C_i \frac{\tau_{i,m}}{\mu_m} = K_e \cdot K_{i,k} \cdot C_i \cdot \frac{\tau_{i,m}}{\mu_m}$$

intensité de la raie k de la phase "i" en fonction de la fraction massique W_i :

$$I_{i,k} = \left(\frac{C\alpha\lambda^3\sigma}{2} \right) \left(\frac{(LP)_{i,k} T_{s_{i,k}} m_{i,k} Pr_{i,k} |F_{i,k}|^2}{\rho_i V_{i,M}^2} \right) \cdot W_i \cdot \frac{\rho_m \cdot \tau_{i,m}}{\mu_m} = K_e \cdot K'_{i,k} \cdot W_i \cdot \frac{\rho_m \cdot \tau_{i,m}}{\mu_m}$$

VIII-3) Méthode "directe" d'analyse quantitative

Les formules précédentes indiquent que, pour un mélange donné de phases, les intensités $I_{i,k}$ ne sont pas directement proportionnelles à la fraction volumique C_i de la phase "i", pas plus qu'à sa fraction massique W_i . Avec C_i intervient le coefficient $1/\mu_m$, et avec W_i le coefficient μ_m/ρ_m . Or les valeurs de μ_m et ρ_m sont elles-mêmes fonctions de W_i (ou C_i).

Il n'y a donc pas d'analyse quantitative "directe" basée sur la simple observation de la variation de la valeur observée pour $I_{i,k}$.

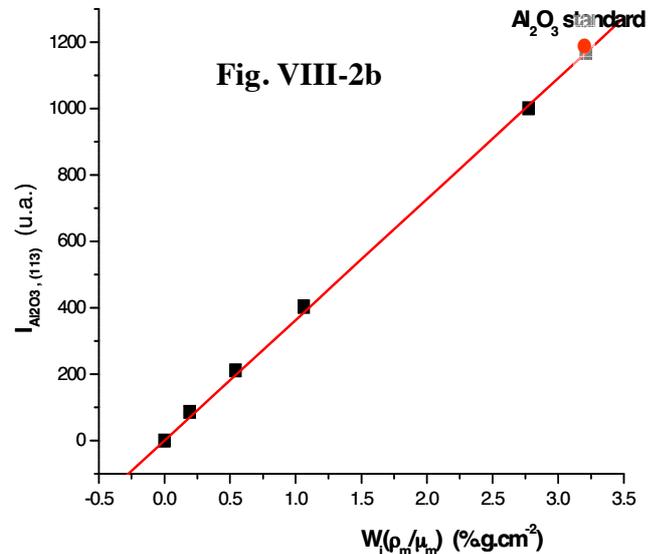
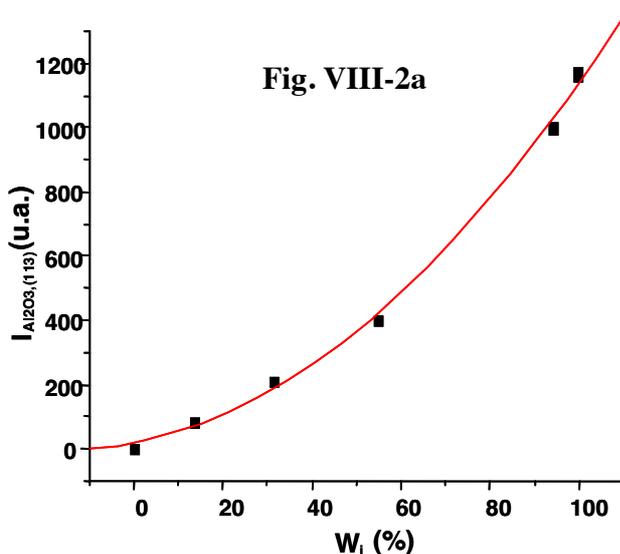
• **Illustration de la proportionnalité de $I_{i,k}$ avec $W_i \cdot (\rho_m/\mu_m)$**

Lors du "Round Robin on Quantitative Phase analysis" organisé en 1996 par "International Union of Crystallography-Commission on Powder Diffraction" (IUCr-CPD-RR) [1,2], l'échantillon référencé "CPD-1" concernait 8 compositions d'un mélange $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, CaF_2 , ZnO . Sachant qu'on disposait aussi du diffractogramme du composé $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ seul, nous utilisons cet exemple pour illustrer la formule de la variation de $I_{i,k}$ en fonction de W_i (avec $\tau_{i,m}=1 \forall i,m$) :

$$I_{i,k} = \left(\frac{C \alpha \lambda^3 \sigma}{2} \right) \left(\frac{(\text{LP})_{i,k} T_{s_{i,k}} m_{i,k} \text{Pr}_{i,k} |F_{i,k}|^2}{\rho_i V_{i,M}^2} \right) \cdot W_i \cdot \frac{\rho_m}{\mu_m} = K_e \cdot K'_{i,k} \cdot (W_i \cdot \frac{\rho_m}{\mu_m})$$

Nous avons donc suivi l'évolution de l'intensité de la réflexion (113) de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (\Rightarrow même coefficient $K'_{i,k}$) pour 5 valeurs différentes de la fraction massique W_i de la phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les diffractogrammes ont tous été enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales (\Rightarrow même coefficient K_e). Les valeurs de $I_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3,(113)}$ sont obtenues à l'aide du programme "Profile" distribué par Bruker-Socabim (cf. V-2-2).

Ref (IUCr-CPD-RR-1996)	CPD-1d	CPD-1g	CPD-1e	CPD-1b	Al_2O_3
$W_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (%)	13,53	31,37	55,12	94,31	100
$I_{\text{Al}_2\text{O}_3,(113)}$ (u.a.)	86,1	211	403,2	1000,6	1167
μ_m/ρ_m (g^{-1}cm^2)	69,72	57,66	51,89	33,99	31,13
$W_i \cdot \rho_m/\mu_m$ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)	0,194	0,544	1,062	2,774	3,212



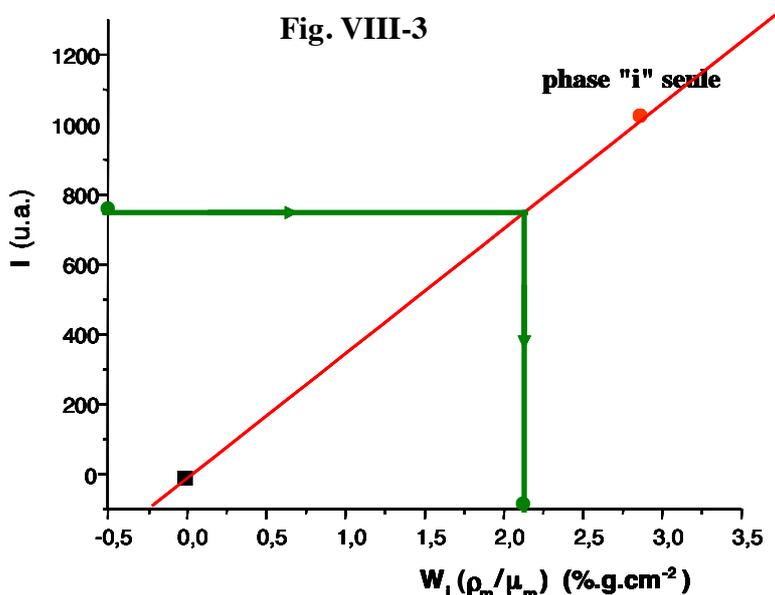
La Figure VIII-2a montre que l'intensité $I_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3,(113)}$ de la réflexion (113) de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ n'est pas une fonction linéaire de W_i . Par contre, la Figure VIII-2b vérifie une bonne proportionnalité de $I_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3,(113)}$ avec $W_i \cdot \rho_m / \mu_m$.

• **Principe d'une méthode "directe" d'analyse quantitative**

Du résultat précédent (Figure VIII-2b) on peut déduire une méthode de détermination de la fraction massique W_i d'une phase "i" présente dans un mélange de phases. Cette méthode nécessite de disposer des **deux diffractogrammes, mélange et phase "i" seule**, effectués dans les mêmes conditions expérimentales (même K_e).

La démarche à suivre est illustrée par la Figure VIII-3 :

- 1) **tracé de la droite d'étalonnage avec le "point zéro" et le point correspondant à la phase (i) seule (abscisse $100 \cdot \rho_i / \mu_i$)**
- 2) **mesure de $I_{i,k}$ pour la phase (i) du mélange : \Rightarrow détermination de $W_i(\rho_m / \mu_m)$**
- 3) **détermination de μ_m (par exemple par absorption des RX par une épaisseur connue du mélange) et de la masse volumique ρ_m du mélange : \Rightarrow détermination de W_i**



Cette méthode directe n'est pas aisée à mettre en œuvre, en particulier à cause des déterminations de μ_m et de ρ_m . Les "méthodes relatives" développées dans le chapitre suivant, qui permettent de s'affranchir du coefficient μ_m / ρ_m , seront préférables.

VIII-4) Analyse quantitative à l'aide des "RIR" ("Reference Intensity Ratio" ou "Rapport d'Intensité de Référence")

VIII-4-1) Principe général de l'utilisation des "RIR" [4]

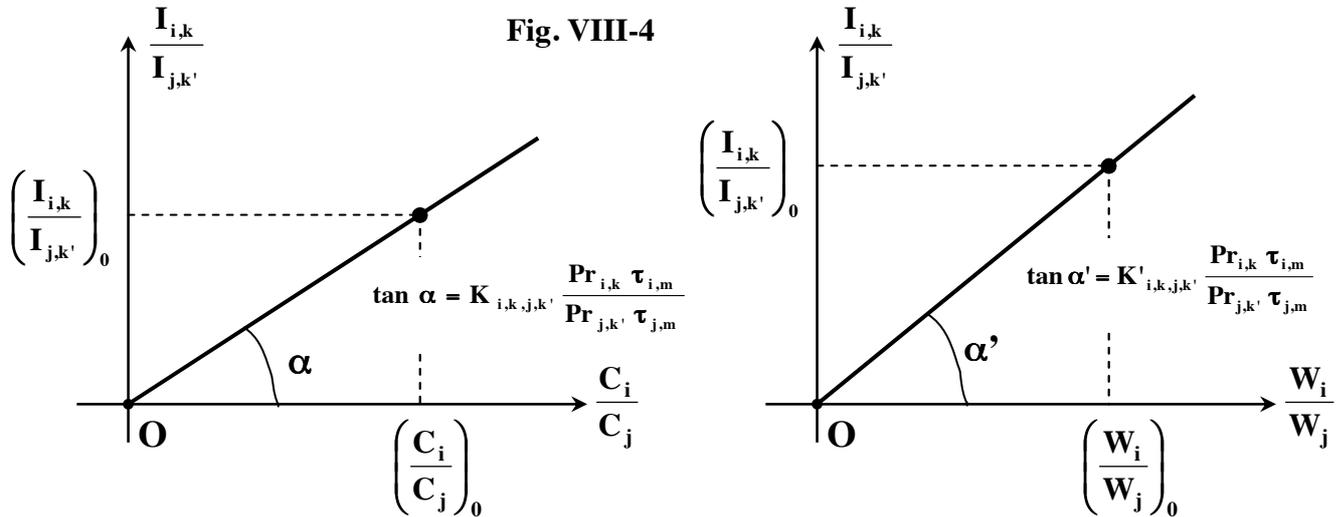
Dans le diffractogramme d'un mélange de poudre, si on considère la raie "k" de la phase "i" et la raie "k'" de la phase "j", le rapport de leurs intensités respectives se traduit par la disparition du coefficient μ_m / ρ_m . Si on souhaite maintenir apparentes les deux sources d'erreurs principales que sont les "orientations préférentielles" et le "facteur de contraste", ce rapport s'exprime par:

$$RIR_{i,k,j,k'} = \frac{I_{i,k}}{I_{j,k'}} = \frac{K_{i,k} Pr_{i,k} \tau_{i,m} C_i}{K_{j,k'} Pr_{j,k'} \tau_{j,m} C_j} = \frac{K'_{i,k} Pr_{i,k} \tau_{i,m} W_i}{K'_{j,k'} Pr_{j,k'} \tau_{j,m} W_j}$$

ou encore:

$$\mathbf{RIR}_{i,k,j,k'} = \frac{I_{i,k}}{I_{j,k'}} = K_{i,k,j,k'} \left(\frac{\mathbf{Pr}_{i,k} \tau_{i,m} C_i}{\mathbf{Pr}_{j,k'} \tau_{j,m} C_j} \right) = K'_{i,k,j,k'} \left(\frac{\mathbf{Pr}_{i,k} \tau_{i,m} W_i}{\mathbf{Pr}_{j,k'} \tau_{j,m} W_j} \right)$$

Si on néglige les variations possibles de "Pr" et de "τ" ($\mathbf{Pr}_{i,k} = \tau_{i,m} = 1 \forall i,k \text{ et } m$), le rapport $I_{i,k}/I_{j,k'}$ est alors proportionnel au rapport W_i/W_j (ou C_i/C_j) :



Toujours avec $\mathbf{Pr}_{i,k} = \tau_{i,m} = 1 \forall i,k \text{ et } m$, la pente ($\tan\alpha$) des droites d'étalonnage peut-être obtenue :

- par le calcul des coefficients K et K' (lourd et fastidieux)
- par au moins un point expérimental (o) déduit d'un mélange de composition connue des phases "i" et "j" traité dans les mêmes conditions expérimentales.

Avec cette méthode on peut accéder aux différents rapports indépendants des fractions massiques W_i/W_j (ou des fractions volumiques C_i/C_j) des phases observées, c'est-à-dire des phases cristallisées. Pour en déduire les valeurs individuelles W_i il faut distinguer les cas où toutes les phases sont cristallisées de ceux où la poudre comporte une fraction amorphe.

VIII-4-2) Cas d'un mélange de phases toutes cristallisées

Si la poudre comporte "n" phases toutes cristallisées, la méthode expérimentale la plus utilisée consiste à tracer "n-1" droites d'étalonnage indépendantes avec des points expérimentaux obtenus dans les mêmes conditions expérimentales à partir de mélanges de phases prises 2 à 2, de compositions connues (en général $W_i = W_j = 0,50$). On obtient ainsi "n-1" rapports W_i/W_j indépendants. Dans ce cas de "n" phases toutes cristallisées on a la relation complémentaire :

$$\sum_i W_i = 1 \quad (\text{ou} \quad \sum_i C_i = 1)$$

A partir de ces "n" relations on en déduit les différentes valeurs W_i (ou C_i).

VIII-4-2-1) \mathbf{RIR}_{ij} calculés avec une seule raie de chacune des phases

sources d'erreurs : les pentes K et K' font intervenir le rapport $\frac{\mathbf{Pr}_{i,k} \tau_{i,m}}{\mathbf{Pr}_{j,k'} \tau_{j,m}}$. La reproductibilité des

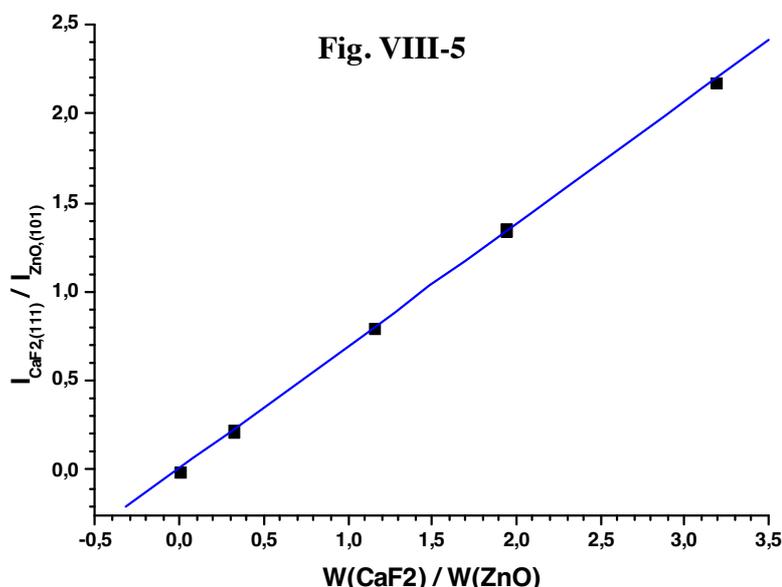
facteurs expérimentaux de Brindley (τ : lié à la taille des particules) et d'orientations préférentielles ($\mathbf{Pr}_{i,k}$: lié à la préparation de la poudre dans le porte-échantillon) est très difficile à assurer.

Vérification de la validité de la méthode avec l'exemple tiré de l'échantillon référencé CPD-1 de l'IUCr-CPD-RR [1,2] (mélange α -Al₂O₃, CaF₂, ZnO)

On peut, par exemple, suivre l'évolution du rapport de l'intensité de la réflexion (111) de CaF₂ sur celle de la réflexion (101) de ZnO, pour 4 valeurs différentes de rapports de fractions massiques, avec des diffractogrammes enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales. Les valeurs de $I_{\text{CaF}_2,(111)}$ et $I_{\text{ZnO},(101)}$ sont obtenues à l'aide du programme "Profile" (Bruker-Socabim).

Ref (IUCr-CPD-RR-1996)	CPD-1f	CPD-1h	CPD-1e	CPD-1b
$W_{\text{CaF}_2} / W_{\text{ZnO}}$	0,32	1,15	1,942	3,18
$I_{\text{CaF}_2,(111)}$ (u.a.)	422	722	675	156
$I_{\text{ZnO},(101)}$ (u.a.)	1857	903	497	71,4
$I_{\text{CaF}_2,(111)} / I_{\text{ZnO},(101)}$	0,227	0,800	1,358	2,185

La Figure VIII-5 vérifie la bonne proportionnalité du rapport $I_{\text{CaF}_2,(111)} / I_{\text{ZnO},(101)}$ avec le rapport $W_{\text{CaF}_2} / W_{\text{ZnO}}$:



Exemple d'utilisation de la méthode pour l'analyse quantitative du mélange TiO₂, ZnO et Si indiqué en VI-3-1-2

- Soit le mélange de 3 phases TiO₂(rutile), ZnO et Si. Les surfaces (u.a.) des "raies 100" des 3 phases observées sur le diffractogramme du mélange sont les suivantes:

$$I_{\text{TiO}_2,(110)}=132, I_{\text{ZnO},(101)}=135 \text{ et } I_{\text{Si},(111)}=102$$

- Sur le diffractogramme du mélange équimassique TiO₂-Si on observe:

$$I_{\text{TiO}_2,(110)}=137 \text{ et } I_{\text{Si},(111)}=178.$$

⇒ pente de la droite d'étalonnage $I_{\text{TiO}_2,(110)} / I_{\text{Si},(111)}$ en fonction de $W_{\text{TiO}_2} / W_{\text{Si}} = 137/118$

- Sur le diffractogramme du mélange équimassique ZnO-Si on observe:

$$I_{\text{ZnO},(101)}=222 \text{ et } I_{\text{Si},(111)}=182.$$

⇒ pente de la droite d'étalonnage $I_{\text{ZnO},(101)} / I_{\text{Si},(111)}$ en fonction de $W_{\text{ZnO}} / W_{\text{Si}} = 222/182$

Pour le mélange considéré des trois phases :

$$I_{TiO_2,(110)}/I_{Si,(111)} = 132/102 = 1,2941 \Rightarrow W_{TiO_2} / W_{Si} = 1,2941 \cdot (178/137) = 1,6841$$

$$I_{ZnO,(101)}/I_{Si,(111)} = 135/102 = 1,3235 \Rightarrow W_{ZnO} / W_{Si} = 1,3235 \cdot (182/222) = 1,0850$$

$$W_{Si}(1,6841 + 1,0850 + 1) = 1 \Rightarrow W_{Si} = 1/3,7664 = 0,265 \Rightarrow W_{TiO_2} = 0,446 \text{ et } W_{ZnO} = 0,288$$

$$\text{soit : } \underline{W_{Si} = 26,5\% ; W_{TiO_2} = 44,6\% ; W_{ZnO} = 28,8\%}$$

Remarque sur le résultat obtenu:

Les valeurs théoriques lors de la préparation sont $W_{Si} = 25\%$, $W_{TiO_2} = 45\%$ et $W_{ZnO} = 30\%$.

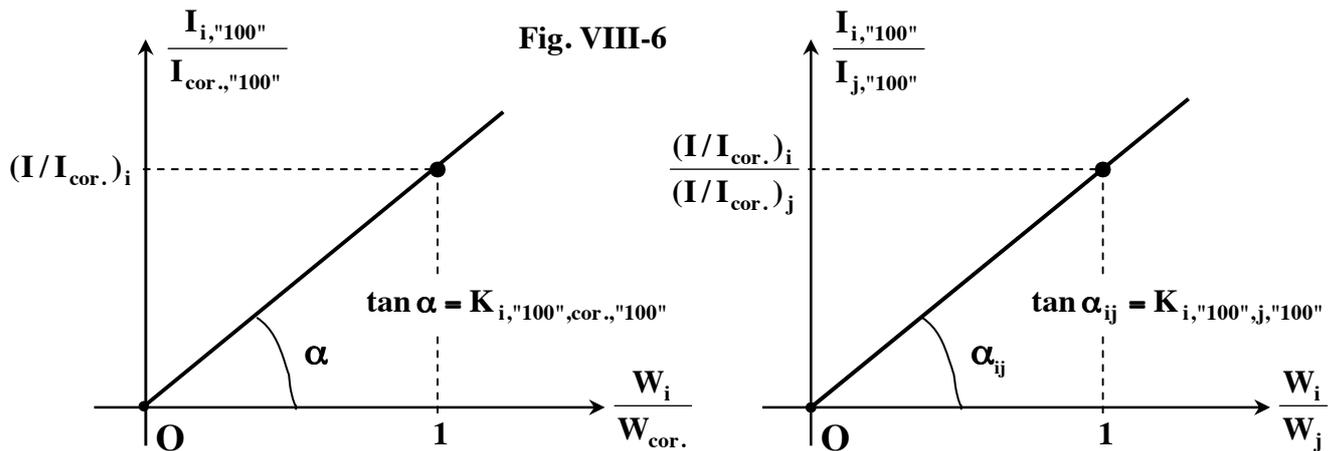
On observe que les valeurs obtenues sont par défaut pour ZnO et par excès pour Si, en bon accord avec le caractère systématique de l'erreur introduite par le "facteur de contraste" de Brindley (cf. VIII-2-2).

VIII-4-2-2) Cas particulier de l'utilisation des I/I_{cor.} des fiches PDF

La valeur de I/I_{cor.} indiquée sur les fiches PDF du "JCPDS-ICDD" (VII-1-1-3) est un cas particulier de RIR ($I/I_{cor.} = \frac{I_{i,raie100}}{I_{corindon,raie100}}$) pour un mélange équimassique de la phase "i" et

du corindon ($W_i = W_{corindon} = 50\%$).

La figure VIII-6 illustre le fait que, pour 2 phases "i" et "j", le rapport $(I/I_{cor.})_i / (I/I_{cor.})_j$ constitue la valeur de l'ordonnée de la droite d'étalonnage correspondant à $W_i / W_j = 1$.



Si donc on dispose des valeurs de I/I_{cor.} pour les "n" phases cristallisées présentes dans le mélange, on peut en déduire les "n-1" pentes des droites d'étalonnage indépendantes des mélanges de phases prises 2 à 2.

Exemple d'utilisation des I/I_{cor.} dans le cas du mélange TiO₂ , ZnO et Si précédent

Les valeurs de I/I_{cor.} trouvées sur les fiches PDF respectives des 3 phases TiO₂ , ZnO et Si sont:

$$3,61 ; 5,55 ; 4,70.$$

Rappel: les surfaces (u.a.) des "raies 100" des 3 phases observées sur le diffractogramme du mélange sont:

$$I_{TiO_2,(110)}=132, I_{ZnO,(101)}=135 \text{ et } I_{Si,(111)}=102.$$

$$I_{TiO_2,(110)}/I_{Si,(111)} = 132/102 = 1,2941 \Rightarrow W_{TiO_2} / W_{Si} = 1,2941 \cdot (4,70/3,61) = 1,6848$$

$$I_{ZnO,(101)}/I_{Si,(111)} = 135/102 = 1,3235 \Rightarrow W_{ZnO} / W_{Si} = 1,3235 \cdot (4,70/5,55) = 1,1208$$

$$W_{Si}(1,6848 + 1,1208 + 1) = 1 \Rightarrow W_{Si} = 1/3,8056 = 0,263 \Rightarrow W_{TiO_2} = 0,443 \text{ et } W_{ZnO} = 0,295$$

$$\text{soit pour le mélange considéré : } \underline{W_{Si} = 26,3\% ; W_{TiO_2} = 44,3\% ; W_{ZnO} = 29,5\%}$$

Avantage de l'utilisation des I/Icor. : C'est une **méthode rapide**. Il suffit de pouvoir mesurer les intensités des "raies 100" des phases présentes sur le diffractogramme du mélange.

Inconvénient : C'est une **méthode qui donne un ordre de grandeur relativement grossier**. En effet les valeurs de **I/Icor.** des fiches PDF (observées ou théoriques) sont obtenues avec des conditions expérimentales différentes de celles du diffractogramme étudié (l'exemple traité ci-dessus est un cas particulier plutôt favorable!..).

VIII-4-2-3) RIR_{ij} calculés avec un "paquet de raies" de chacune des phases

Au lieu de définir un "RIR" avec 1 seule raie choisie pour chaque phase, on peut choisir des "paquets de raies" relativement bien résolues pour chacune des phases. De la même façon, si on néglige les variations possibles de "Pr" et de "τ" ($Pr_{i,k} = \tau_{i,m} = 1 \quad \forall i,k \text{ et } m$), le rapport $\Sigma_1(I_i)/\Sigma_2(I_j)$ est proportionnel au rapport W_i/W_j (ou C_i/C_j) :

$$RIR_{i,j} = \frac{\sum_k I_{i,k}}{\sum_{k'} I_{j,k'}} = \frac{(\sum_k K_{i,k})C_i}{(\sum_{k'} K_{j,k'})C_j} = \frac{(\sum_k K'_{i,k})W_i}{(\sum_{k'} K'_{j,k'})W_j} = K_{\Sigma_1, j \Sigma_2} \left(\frac{C_i}{C_j} \right) = K'_{\Sigma_1, j \Sigma_2} \left(\frac{W_i}{W_j} \right)$$

Avec cette façon de faire, il est encore nécessaire de disposer des "**n-1**" droites d'étalonnage **indépendantes** avec des points expérimentaux obtenus **dans les mêmes conditions expérimentales**, à partir des mêmes "paquets de raies" pour des mélanges de phases prises 2 à 2, de compositions connues.

Dans le cas d'un **mélange qui présente une microabsorption différentielle importante** difficile à corriger, ces droites d'étalonnage sont elles mêmes affectées par les gros écarts entre facteurs de contraste τ_i . Il résulte de leur utilisation un **biais d'atténuation** de cette erreur systématique lors du calcul des W_i .

L'intérêt principal de l'utilisation de "paquets de raies" est de **minimiser l'erreur consécutive au problème des orientations préférentielles**.
Le recours aux droites d'étalonnage permet aussi d'atténuer l'erreur systématique induite par la microabsorption différentielle.

Exemple d'utilisation de la méthode pour l'analyse quantitative d'un mélange CeO₂ - TiO₂

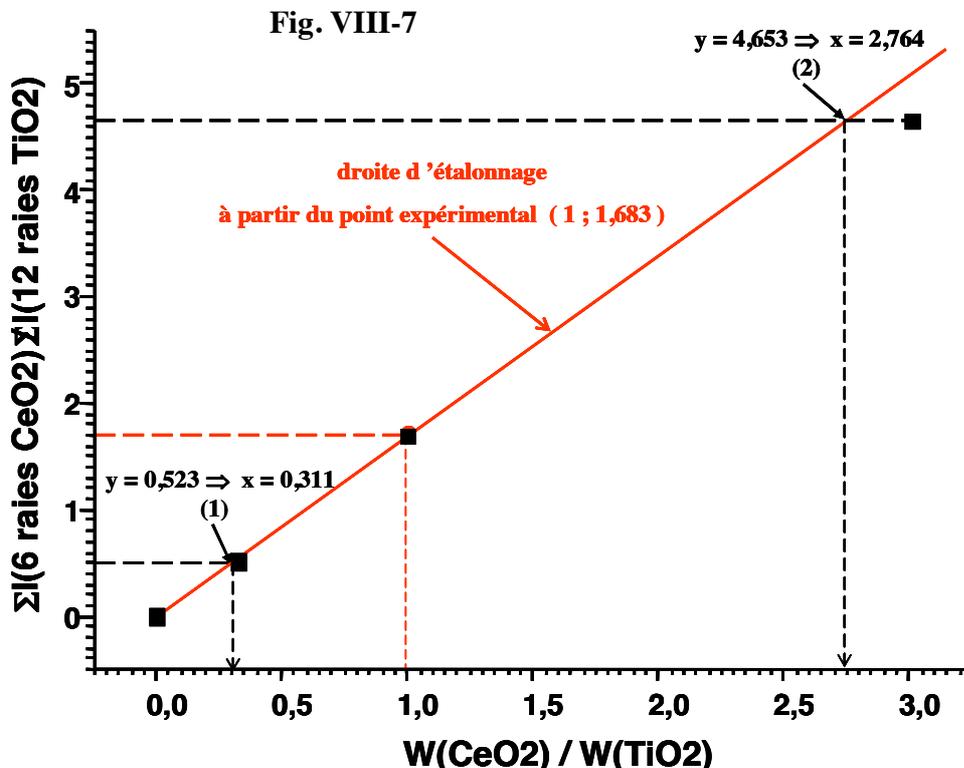
Le mélange de phases **CeO₂ - TiO₂** est un **exemple où la microabsorption différentielle joue un rôle très important** : $\mu_{TiO_2} = 0,0529\mu\text{m}^{-1} \ll \mu_{CeO_2} = 0,2240\mu\text{m}^{-1}$ pour $Cu-\lambda K\alpha$. Si aucune correction de "facteur de contraste" n'est faite (difficulté d'accès aux rayons moyens des particules), les résultats de l'analyse quantitative peuvent être fortement entachés d'erreur systématique. Nous pourrions le constater en VIII-5-2-5 lors du traitement de ce mélange par la méthode de Rietveld. **Pour cette raison, nous avons traité cet exemple avec l'utilisation de RIR calculés avec des "paquet de raies"**.

Trois mélanges **CeO₂ - TiO₂** ont été préparés avec des fractions massiques respectives : **25%-75%**, **50%-50%** et **75%-25%**. Nous avons suivi l'évolution du rapport de la **somme des intensités de 6 raies de CeO₂ sur celle de 12 raies de TiO₂**, pour ces 3 valeurs différentes de rapports de fractions massiques.

W_{CeO_2} / W_{TiO_2}	:	0,333	1,00	3,0
$\Sigma I(6 \text{ raies CeO}_2) / \Sigma I(12 \text{ raies TiO}_2)$:	0,523	1,683	4,653

Le graphe correspondant (Fig. VIII-7) montre une proportionnalité approchée. Cependant, si on considère le point ($y=1,683$; $W_{CeO_2} / W_{TiO_2}=1$) comme un point expérimental qui permet de tracer la droite d'étalonnage, et que les 2 autres valeurs $y_1=0,523$ et $y_2=4,653$ correspondent à des mélanges de compositions inconnues, les relevés conduisent à :

- pour le point (1) : $W_{CeO_2} / W_{TiO_2}=0,311 \Rightarrow W_{CeO_2}=0,24$; $W_{TiO_2}=0,76$ (au lieu de 25%-75%).
- pour le point (2) : $W_{CeO_2} / W_{TiO_2}=2,764 \Rightarrow W_{CeO_2}=0,73$; $W_{TiO_2}=0,27$ (au lieu de 75%-25%).



On observe que les valeurs obtenues sont par défaut pour CeO_2 et par excès pour TiO_2 , en bon accord avec le caractère systématique de l'erreur introduite par le "facteur de contraste" de Brindley.

Pour cet exemple de mélanges $CeO_2 - TiO_2$, et sans calculs des facteurs de contraste τ , le meilleur résultat d'analyse quantitative a été obtenu avec cette utilisation de RIR calculés avec des "paquet de raies".

VIII-4-3) Cas d'un mélange avec présence de phase(s) amorphe(s)

Dans le cas de présence d'une fraction amorphe dans le mélange, les relations $\sum_i W_i = 1$ (ou $\sum_i C_i = 1$) sur les fractions massiques (ou volumiques) des phases cristallisées, ne sont plus utilisables.

La solution consiste à introduire un étalon interne dans le mélange, avec une fraction massique W_e connue. A partir des rapports W_i/W_e déterminés par la méthode précédente, on en déduit les différentes valeurs des fractions massiques $W_{i,crist.}$ des phases "i" cristallisées.

La fraction massique de la partie amorphe peut alors être obtenue par :

$$W_{\text{amorphe}} = 1 - \sum_{i,crist.} W_{i,crist.}$$

VIII-5) Analyses quantitatives à l'aide de la méthode de Rietveld

Cette méthode, où l'analyse quantitative se déduit d'ajustements de type Rietveld, nécessite la connaissance des structures cristallines de toutes les phases cristallisées en présence.

VIII-5-1) Facteur d'échelle S_i de la phase "i" dans l'affinement Rietveld du mélange – relation entre S_i et W_i

En géométrie Bragg-Brentano, nous avons vu en VIII-2-2 que l'intensité de la raie k de la phase "i" s'écrit en fonction de la fraction massique W_i :

$$I_{i,k} = K_e \cdot \left(\frac{(LP)_{i,k} T_{s_{i,k}} m_{i,k} Pr_{i,k} |F_{i,k}|^2}{\rho_i V_{i,M}^2} \right) \cdot W_i \cdot \frac{\rho_m \cdot \tau_{i,m}}{\mu_m}$$

Dans les programmes d'affinement Rietveld cette même intensité $I_{i,k}$ est obtenue en fonction du facteur d'échelle S_i de la phase "i" par la relation (V-1-3) :

$$I_{i,k} = S_i \cdot (LP)_{i,k} \cdot T_{s_{i,k}} \cdot m_{i,k} \cdot Pr_{i,k} \cdot |F_{i,k}|^2$$

Par identification on en déduit

$$S_i = \frac{\tau_{i,m} W_i}{\rho_i V_{i,M}^2} \left(K_e \frac{\rho_m}{\mu_m} \right) = \frac{\tau_{i,m} W_i}{\rho_i V_{i,M}^2} K_m$$

où K_m est une **constante caractéristique du diffractogramme** faisant intervenir les conditions expérimentales et les caractéristiques ρ_m et μ_m du mélange.

On peut donc déduire la fraction massique W_i du facteur d'échelle S_i : $W_i = \frac{S_i \rho_i V_{i,M}^2}{\tau_{i,m} K_m}$

Avec $\rho_i = \frac{Z_i M_i}{N V_{i,M}}$ (N = nombre d'Avogadro) on obtient la relation de base :

$$W_i = \frac{S_i Z_i M_i V_{i,M}}{\tau_{i,m} N K_m}$$

VIII-5-2) Cas d'analyses Rietveld où toutes les phases du mélange sont cristallisées

VIII-5-2-1) Principe général de la méthode

Si toutes les phases présentes sont cristallisées : $\sum_{j=1}^n W_j = \frac{1}{N K_m} \sum_{j=1}^n \frac{S_j Z_j M_j V_{j,M}}{\tau_{j,m}} = 1$

et par conséquent :

$$\frac{1}{N K_m} = \frac{1}{\left(\sum_{j=1}^n \frac{S_j Z_j M_j V_{j,M}}{\tau_{j,m}} \right)}$$

\Rightarrow

$$W_i = \frac{\left(\frac{S_i Z_i M_i V_{i,M}}{\tau_{i,m}} \right)}{\left(\sum_{j=1}^n \frac{S_j Z_j M_j V_{j,M}}{\tau_{j,m}} \right)}$$

C'est cette formule qui est mise en jeu pour les analyses quantitatives dans de nombreux programmes d'affinement Rietved, et en particulier dans le programme FULLPROF. Ici aussi une difficulté importante réside dans l'évaluation, si nécessaire, des facteurs correctifs τ_i de Brindley.

Attention!! Les facteurs d'échelle S_i concernés supposent l'introduction de taux d'occupation des sites atomiques cohérents pour les différentes phases. Il est recommandé d'utiliser la définition indiquée en VI-3-1-1 :
nombre d'atomes dans le site / multiplicité du site général

VIII-5-2-2) Exemple de l'analyse quantitative du mélange TiO₂, ZnO et Si

L'affinement Rietveld de ce mélange a été pris comme exemple en VI-3-1-2: **TiO₂** en phase 1, **ZnO** en phase 2 et **Si** en phase 3. Nous reproduisons ci-après les dernières lignes du fichier final de FULLPROF (*.out). Pour chaque phase nous y voyons indiqués les facteurs d'échelle S_i ("scale factor"), les volumes des mailles $V_{i,M}$ ("Vol" en Å³) et les produits $Z_i M_i$ (facteurs "ATZ" : masse en grammes d'une mole de mailles cristallines). Les calculs de W_i sont faits avec des facteurs de Brindley $\tau_{i,m}=1$ V_i .

```

-----
=> Phase No. 1  TiO2 RUTILE                               P 42/M N M
=> overall scale factor :    0.008440470    0.000056219
-----
=> Phase No. 2  ZnO                                       P 63 M C
=> overall scale factor :    0.006895196    0.000041274
-----
=> Phase No. 3  Si                                       F D 3 M
=> overall scale factor :    0.001357542    0.000010022
-----
=> Global user-weigthed Chi2 (Bragg contrib.):  2.11
=> Phase:  1
=> Bragg R-factor:  2.79          Vol:  62.427 ( 0.001)  Fract(%):  45.15 ( 0.35)
=> Rf-factor= 2.43          ATZ:  159.800    Brindley:  1.0000
=> Phase:  2
=> Bragg R-factor:  3.75          Vol:  47.609 ( 0.001)  Fract(%):  28.65 ( 0.21)
=> Rf-factor= 2.20          ATZ:  162.760    Brindley:  1.0000
=> Phase:  3
=> Bragg R-factor:  8.45          Vol:  160.137 ( 0.002)  Fract(%):  26.20 ( 0.22)
=> Rf-factor= 4.45          ATZ:  224.720    Brindley:  1.0000

```

Les résultats de l'analyse quantitative ("Fract %") sont indiqués avec leurs écarts-types (qui seront discutés en fin de ce chapitre). Le tableau suivant détaille comment les différents pourcentages sont obtenus avec la formule établie en VIII-5-2-1 :

	TiO2	ZnO	Si	
SZMV	84,21	53,43	48,85	$\Sigma(\text{SZMV})=186,49$
SZMV/ $\Sigma(\text{SZMV})$	<u>0,4515</u>	<u>0,2865</u>	<u>0,2620</u>	

Ici aussi on observe que les valeurs obtenues sont par défaut pour ZnO (valeur théorique: 30%) et par excès pour Si (valeur théorique: 25%), en bon accord avec le caractère systématique de l'erreur introduite par le "facteur de contraste" de Brindley.

VIII-5-2-3) Application au calcul théorique de I/Icor. avec FULLPROF

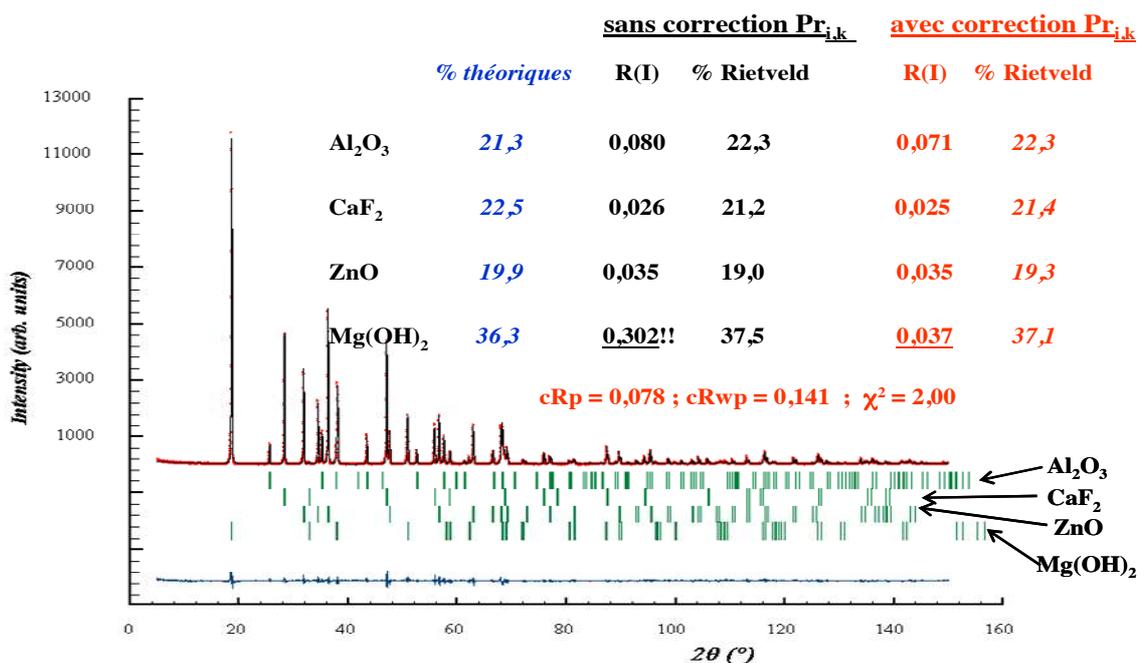
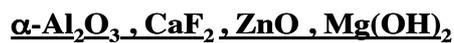
- On utilise l'option "simulation théorique" d'un diffractogramme de poudre à l'aide de FULLPROF (jobtyp=2)
- En "phase 1" on introduit Al_2O_3 avec un facteur d'échelle : $S_1=1$
 $\Rightarrow S_1 Z_1 M_1 V_1 = 155798 \text{ (g.}\text{\AA}^3)$
- En "phase 2" on introduit la phase étudiée pour laquelle on connaît Z_2 , M_2 et V_2 . La valeur à fixer pour le facteur d'échelle S_2 est : $S_2 = 155798 / (Z_2 M_2 V_2)$. On a alors :
 $S_1 Z_1 M_1 V_1 = S_2 Z_2 M_2 V_2 \Rightarrow W_1 = W_2 = 50\%$
- Il suffit alors de relever (dans le fichier *.out par exemple) les valeurs théoriques des intensités des "raies 100" de Al_2O_3 et de la phase 2 pour calculer la valeur de I/Icor.

VIII-5-2-4) Exemple de l'analyse quantitative d'un mélange avec une phase fortement affectée par des orientations préférentielles

Un des avantages de l'utilisation de la méthode de Rietveld pour les analyses quantitatives est que, via les facteurs d'échelle " S_i ", c'est la globalité du diffractogramme qui intervient et non quelques raies comme dans l'utilisation des "RIR". Les résultats obtenus sont donc ainsi moins sensibles aux problèmes éventuels d'orientations préférentielles que peuvent présenter certaines phases du mélange. Il est bien sûr nécessaire de corriger au mieux cette source d'erreurs (cf. VI-3-1-1), mais les gains sont souvent plus spectaculaires sur la qualité de l'ajustement global que sur la validité des résultats de l'analyse quantitative.

Nous pouvons illustrer cette remarque avec le "traitement Rietveld" de l'exemple CPD-2 de l'IUCr-CPD-RR-1996 [2]. Ce mélange comporte 4 phases : $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, CaF_2 , ZnO et Mg(OH)_2 . Cette dernière, de part sa structure lamellaire, est fortement affectée d'orientations préférentielles autour de l'axe "c" de son groupe d'espace trigonal $P\text{-}3m1$ (164).

Fig. VIII-8 : mélange CPD-2 de l'IUCr-CPD-RR-1996 [2]



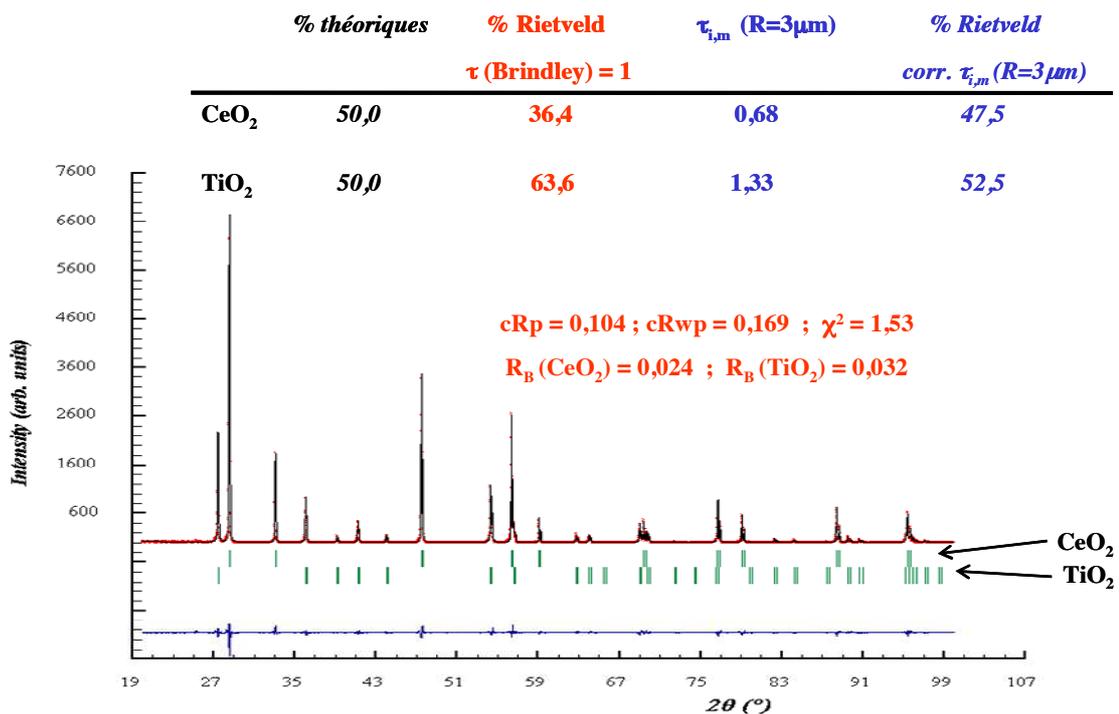
Les résultats indiqués sur la Figure VIII-8 montrent la nécessité d'introduire une correction de type Dollase (V-1-3-6) pour obtenir un affinement correct de la phase Mg(OH)_2 , alors que l'analyse quantitative est peu affectée. Comme prévisible avec le "facteur de contraste" de Brindley, les valeurs obtenues sont par défaut pour ZnO et CaF_2 , et par excès pour $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et Mg(OH)_2 .

VIII-5-2-5) Exemple de l'analyse quantitative d'un mélange avec une forte microabsorption différentielle

L'analyse quantitative par la méthode de Rietveld d'un mélange où apparaît une forte microabsorption différentielle peut être affectée d'erreurs systématiques importantes si aucune correction de "facteur de contraste" n'est faite.

Le mélange de phases CeO_2 - TiO_2 est un exemple où la microabsorption différentielle joue un rôle très important. Nous avons calculé en VIII-2-2 les valeurs du "facteur de contraste" $\tau_{i,m}$ pour le mélange 50%-50% en fractions massiques, avec l'hypothèse d'un rayon moyen des particules de $3\mu\text{m}$: $\tau_{\text{TiO}_2} = 1,33$ et $\tau_{\text{CeO}_2} = 0,68$. La Figure VIII-9 montre que malgré un ajustement de bonne qualité, sans correction des facteurs de contraste ($\tau=1$) les fractions massiques obtenues ne sont pas du tout satisfaisantes: valeur par défaut pour CeO_2 (36,4% au lieu de 50%), et par excès pour TiO_2 (63,6% au lieu de 50%)! La correction effectuée avec l'hypothèse d'un rayon moyen des particules de $3\mu\text{m}$ permet des évaluations plus pertinentes.

Fig. VIII-9 : Cas du mélange : CeO_2 , TiO_2



En pratique, la correction de microabsorption différentielle est très difficile à faire (problèmes d'évaluations de " μ_m " et des rayons moyens " R_i " des particules des diverses phases).

Rappel: Pour cet exemple de mélange CeO_2 - TiO_2 nous avons déjà indiqué en VIII-4-2-3 que le meilleur résultat d'analyse quantitative a été obtenu avec l'utilisation de RIR calculés avec des "paquet de raies".

VIII-5-2-6) Exemple d'un cas favorable d'analyse quantitative par la méthode de Rietveld - Etude thermique de la transition de phases $\alpha \rightarrow \beta$ du composé $\text{Cu}(\text{TiO})_2(\text{PO}_4)_2$ [5]

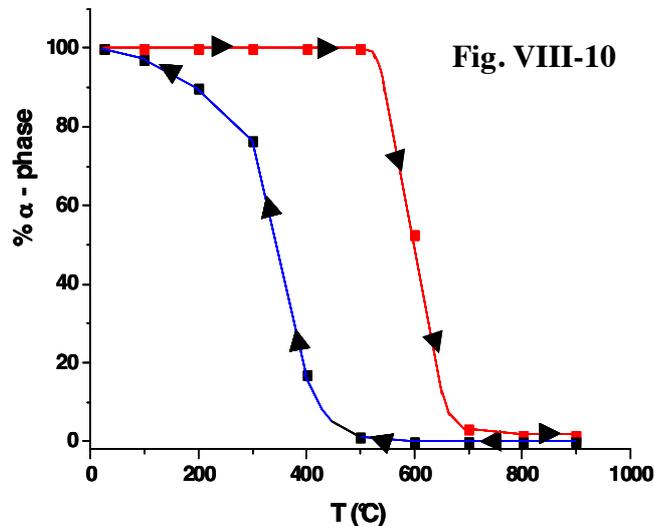
L'étude thermique du composé $\text{Cu}(\text{TiO})_2(\text{PO}_4)_2$ montre une transition de phases $\alpha \rightarrow \beta$. Les deux structures ont des descriptions voisines dans le même groupe d'espace $P2_1/c$. L'atome Cu y possède un environnement octaédrique centrosymétrique affecté par l'effet Jahn-Teller, avec deux distances Cu-O plus grandes que les quatre autres. La transition $\alpha \rightarrow \beta$ correspond à un basculement de cette direction d'élongation, quasi contenue dans le plan (a,c) pour la phase α , et quasi parallèle à l'axe b pour la phase β . Ce basculement s'accompagne d'une dilatation de la maille (de ≈ 339 à $\approx 350 \text{ \AA}^3$ à la température ambiante). L'évolution des diffractogrammes de poudre en fonction de la température a été suivie à l'aide d'un diffractomètre "PANALYTICAL X'PERT MPD" équipé de la chambre "HTK16 ANTON PAAR". Les affinements Rietveld des enregistrements effectués tous les 100°C ont permis d'observer les variations de compositions du mélange (α, β). La figure VIII-10 montre par exemple l'évolution de la fraction massique de la phase α (100% au départ) sur un cycle thermique. L'hystérésis observée est reproductible sur des cycles consécutifs.

Pourquoi est-ce un cas favorable d'analyse quantitative par la méthode de Rietveld?

Comme vu en II-3-2-3, le coefficient d'absorption massique du composé s'exprime en fonction des fractions massiques des éléments présents et il est donc commun aux deux phases α et β :

$$(\mu/\rho)_\alpha = (\mu/\rho)_\beta = (\mu/\rho)_{\text{Cu}} \cdot W_{\text{Cu}} + (\mu/\rho)_{\text{Ti}} \cdot W_{\text{Ti}} + (\mu/\rho)_{\text{P}} \cdot W_{\text{P}} + (\mu/\rho)_{\text{O}} \cdot W_{\text{O}}$$

Compte tenu de la faible variation de volume (donc de la masse volumique) lors de la transition $\alpha \rightarrow \beta$ on en déduit : $\mu_\alpha \approx \mu_\beta \approx \mu_m$. Par conséquent la correction de microabsorption différentielle peut être valablement négligée ($\tau_{\alpha,m} \approx \tau_{\beta,m} \approx 1$).



VIII-5-3) Introduction d'une phase étalon dans le mélange avec une fraction massique " W_e " – évaluation de la fraction amorphe

VIII-5-3-1) Intérêt et principe général de la méthode d'introduction d'une phase étalon

Comme dans le cas de l'utilisation des "RIR", l'introduction d'une phase étalon, avec une fraction massique connue " W_e ", peut être intéressante si il y a dans le mélange :

- quelques phases très minoritaires non identifiées.
- et/ou présence d'une partie amorphe de fraction massique " W_a " qui n'a pu être prise en compte lors de l'affinement Rietveld.

$$W_e = \frac{S_e Z_e M_e V_{e,M}}{\tau_{e,m} N K_m} \Rightarrow W_i = W_e \frac{\left(\frac{S_i Z_i M_i V_{i,M}}{\tau_{i,m}} \right)}{\left(\frac{S_e Z_e M_e V_{e,M}}{\tau_{e,m}} \right)}$$

A partir des facteurs d'échelle "S_i" obtenus, et de la connaissance de "W_e", la relation précédente permet d'en déduire les différentes valeurs des fractions massiques W_{i,crist.} des phases "i" cristallisées .

La fraction massique "W_a" de la partie amorphe peut alors être obtenue par :

$$W_a = 1 - \sum_{i,crist.} W_{i,crist.}$$

VIII-5-3-2) Utilisation pratique des résultats donnés par le programme d'affinement Rietveld dans le cas d'introduction d'une phase étalon

Avec le programme FULLPROF, les résultats calculés d'analyse quantitative "W_{i,calc.}", basés sur les résultats de l'affinement Rietveld, utilisent la relation $\sum_i W_{i,calc.} = 1$. On a :

$$W_{i,calc.} = \frac{\left(\frac{S_i Z_i M_i V_{i,c}}{\tau_{i,m}} \right)}{\left(\sum_{j=1}^n \frac{S_j Z_j M_j V_{j,c}}{\tau_{j,m}} \right)} \quad \text{et} \quad W_{e,calc.} = \frac{\left(\frac{S_e Z_e M_e V_{e,c}}{\tau_{e,m}} \right)}{\left(\sum_{j=1}^n \frac{S_j Z_j M_j V_{j,c}}{\tau_{j,m}} \right)}$$

Ces valeurs, lues dans les "fichiers de sorties", sont donc des valeurs par excès dans les cas de présence de fraction amorphe. Les "vraies" valeurs corrigées "W_{i,corr.}" sont obtenues en utilisant la valeur connue "W_e".

$$\text{Comme : } W_i = W_e \frac{\left(\frac{S_i Z_i M_i V_{i,M}}{\tau_{i,m}} \right)}{\left(\frac{S_e Z_e M_e V_{e,M}}{\tau_{e,m}} \right)} \Rightarrow \frac{W_{i,corr.}}{W_e} = \frac{W_{i,calc.}}{W_{e,calc.}}$$

$$\Rightarrow W_{i,corr.} = W_e \frac{W_{i,calc.}}{W_{e,calc.}}$$

La fraction amorphe "W_a" est alors accessible avec la relation : $W_a = 1 - \sum_i W_{i,corr.}$.

$$\sum_i W_{i,calc.} = 1 \Rightarrow W_a = 1 - W_e \frac{\sum_i W_{i,calc.}}{W_{e,calc.}} = 1 - \frac{W_e}{W_{e,calc.}}$$

Exemple d'utilisation de la méthode pour l'analyse quantitative du mélange CPD-3 de l'IUCr-CPD-RR-1996 [2].

Ce mélange comporte 4 phases : $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, CaF_2 , ZnO et une fraction amorphe SiO_2 .

La Figure VIII-10 montre que l'affinement Rietveld avec les seules 3 phases cristallisées $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, CaF_2 et ZnO , conduit à des fractions massiques fortement par excès.

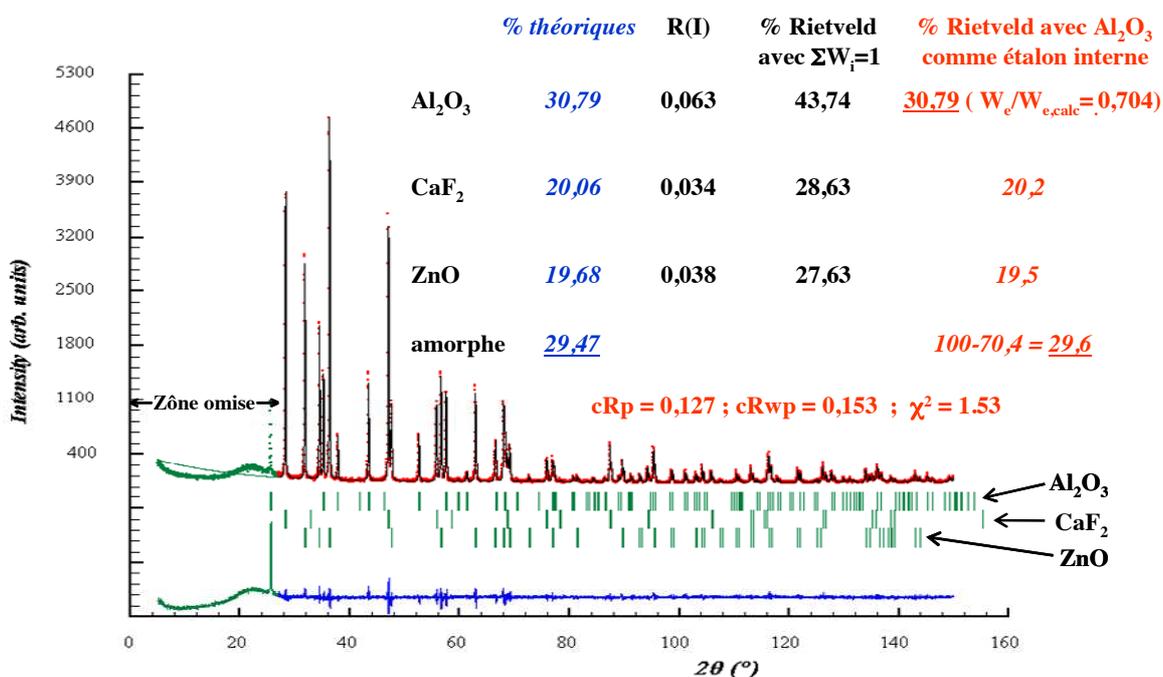
Si on considère que la phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a été introduite comme phase étalon dans le mélange, avec la fraction massique connue $W_e=30,79\%$, les valeurs obtenues pour CaF_2 et ZnO peuvent être alors corrigées du terme correctif : $\frac{W_e}{W_{e,\text{calc.}}} = 0,704$. On obtient ainsi des valeurs satisfaisantes,

légèrement par défaut pour ZnO (19,5% au lieu de 19,68%), et **légèrement par excès pour CaF_2** (20,2% au lieu de 20,06%), en bon accord avec le caractère systématique de l'erreur introduite par le "facteur de contraste" de Brindley.

La fraction " SiO_2 amorphe" est évaluée à $1-0,704=0,296$ (29,6% au lieu de 29,47%).

Fig. VIII-9 : mélange CPD-3 de l'IUCr-CPD-RR-1996 [2]

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, CaF_2 , ZnO , SiO_2 amorphe



Résumés et conclusions pratiques sur ce chapitre

⇒ préparation de l'échantillon

- broyage fin pour minimiser la microabsorption différentielle (faibles valeurs de R_i).
- chargement par la tranche ou tamisage (pour minimiser les orientations préférentielles).

⇒ utilisation des "RIR"

- nécessite un "point étalon" établi dans les mêmes conditions expérimentales.
- l'utilisation de "paquets de raies" constitue une bonne méthode dans le cas de fortes orientations préférentielles et/ou de forte microabsorption différentielle.

⇒ **utilisation de I/Icor. des fiches PDF**

- nécessite que les "raies 100" des différentes phases soient relativement bien résolues.
- problème parfois de la diversité des valeurs de I/Icor. annoncées pour un même composé (valeurs expérimentales sensibles aux orientations préférentielles).
- **cette méthode fournit un "ordre de grandeur" facile à calculer.**

⇒ **utilisation de la méthode Rietveld**

- nécessite la connaissance des structures cristallines et les bases de radiocristallographie nécessaires à une bonne utilisation des programmes d'affinement.
- les résultats apparaissent très sensibles au problème de la microabsorption différentielle dont la non correction introduit des erreurs à caractère systématique :

**pour les phases à "fort μ " ⇒ évaluation de Wi par défaut
pour les phases à "faible μ " ⇒ évaluation de Wi par excès**

⇒ **évaluation de la fraction amorphe**

- nécessite l'introduction d'une phase étalon.

⇒ **précision des résultats**

- difficile à évaluer
- les écarts-types (e.s.d.) issus de l'affinement Rietveld sont sous-évalués.
- les erreurs à caractère systématique sont souvent difficiles à corriger
- la précision peut-être accessible dans le cas de mesures de contrôle répétitives avec les mêmes produits (ex: analyses en ligne dans les cimenteries). Il est possible dans ce cas de préparer quelques mélanges de référence

Pour des cas favorables, et après avoir fait la chasse aux "erreurs systématiques", une incertitude relative $\Delta W_i / W_i$ de 1 à quelques % peut-être espérée. Le résultat final doit faire l'objet d'une analyse critique pour être présenté sans décimales "illusoires".

Bibliographie du chapitre VIII

- [1] MADSEN I. C., SCARLETT N. V. Y., CRANSWICK L. M. D. and LWIN T., J. Appl. Cryst. 34, 409-426 (2001)
- [2] SCARLETT N. V. Y., MADSEN I. C., CRANSWICK L. M. D., LWIN T., GROLEAU E., STEPHENSON G., AYLMORE M. and AGRON-OLSHINA N., J. Appl. Cryst. 35, 383-400 (2002)
- [3] BRINDLEY G. W., Philos. Mag. 36, 347 (1945)
- [4] SNYDER R. L., Powder Diffraction 7, 186-193 (1992)
- [5] GRAVEREAU P., BENMOKHTAR S., CHAMINADE J.P., EL JAZOULI A., LEBRAUD E. and DENUX D., Solid State Sciences 9, 258-266 (2007)

IX) ANALYSES MICROSTRUCTURALES TAILLES DES CRISTALLITES ET MICROCONTRAINTES

Comme indiqué en V-I-4 la forme des raies et leurs élargissements résultent du **produit de convolution de trois fonctions** :

- (1) une **fonction instrumentale** liée au système de diffraction utilisé (optique, monochromateur...)
- (2) une **fonction de taille des domaines cohérents**
- (3) une **fonction de microcontraintes** (fluctuations locales de distances réticulaires)

L'extraction des informations (2) et (3) à partir de l'élargissement observé des raies de diffraction fait l'objet de ce chapitre.

Rappels sur les caractéristiques d'élargissement :

La largeur des pics de diffraction est quantifiée (V-1-4-1) :

- soit par la **largeur à mi-hauteur H_k ou FWHM (Full Width at Half Maximum)**
- soit par la **largeur intégrale β_k** définie comme la largeur du rectangle de même hauteur y_{\max} et de même surface S que le pic : $\beta_k = S/y_{\max}$ avec $S = \int_{2\theta} y(2\theta) d(2\theta)$ (Fig. V-4). Dans la suite de ce chapitre nous verrons que c'est plutôt la "largeur intégrale β " qui intervient dans les expressions théoriques et que la "largeur à mi-hauteur H " est par contre plus facilement utilisée dans les études du profil global.
- dans le cas d'ajustement par la fonction pseudo-Voigt élémentaire (PV) nous avons indiqué (V-1-4-4) la relation de passage entre " β " et " H " en fonction du coefficient de mélange " η " :

$$\beta = \frac{(\pi H) / 2}{\eta + (1 - \eta) \sqrt{\pi \ln 2}}$$

Définitions préalables des termes utilisés par la suite:

- **monocristal = cristallite = grain** (utilisé en métallurgie)
- **polycristal = particule** de poudre : une **particule** est constituée d'un **agglomérat de monocristaux** – en métallurgie, une attaque chimique sur un échantillon polycristallin permet de visualiser les " **joints de grains** " (interfaces entre les monocristaux).
- **taille moyenne d'une "particule" : L_p**
- **domaine cohérent de diffraction** : volume interne du monocristal (hors "effets de bords") qui autorise l'obtention d'interférences constructives (volume voisin mais forcément inférieur à celui du monocristal). **Taille moyenne du "domaine cohérent" : L**

Remarque pratique : $L_p > L$

**diffractogramme R.X de poudre \Rightarrow taille moyenne $\langle L \rangle$ du "domaine cohérent"
images de microscopie à balayage (M.E.B.) \Rightarrow taille moyenne $\langle L_p \rangle$ des "particules" de poudre**

Généralités sur les notations utilisées par la suite :

- H_{obs} : FWHM observée ; H_{ins} : FWHM d'origine instrumentale ; H_{mat} : FWHM due au matériau étudié
- β_{obs} : largeur intégrale observée ; β_{ins} : largeur intégrale d'origine instrumentale ; β_{mat} : largeur intégrale due au matériau étudié
- $\langle L \rangle$: taille moyenne des cristallites
- $\langle \epsilon \rangle$: valeur moyenne des microcontraintes
- indice "L"** : contribution de la **taille** des cristallites ; **indice "d"** : contribution des **microcontraintes**
- indice "g"** : caractère **gaussien** ; **indice "l"** : caractère **lorentzien**

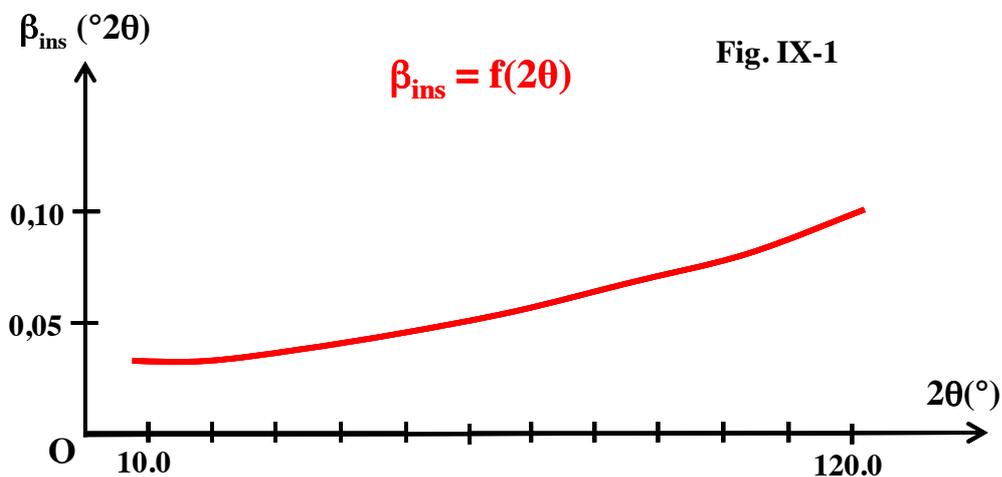
$H_{ins,g}$, $H_{ins,l}$: composantes respectives gaussienne et lorentzienne pour "**H**" instrumentale
 $\beta_{ins,g}$, $\beta_{ins,l}$: composantes respectives gaussienne et lorentzienne pour " **β** " instrumentale
 $H_{mat,g}$, $H_{mat,l}$: composantes respectives gaussienne et lorentzienne pour "**H**" dûe au matériau étudié
 $\beta_{mat,g}$, $\beta_{mat,l}$: composantes respectives gaussienne et lorentzienne pour " **β** " dûe au matériau étudié
 $H_{L,g}$: composante gaussienne ("**g**") de la contribution des tailles de cristallites ("**L**") pour "**H**"
 $H_{L,l}$: composante lorentzienne ("**l**") de la contribution des tailles de cristallites ("**L**") pour "**H**"
 $\beta_{L,g}$: composante gaussienne ("**g**") de la contribution des tailles de cristallites ("**L**") pour " **β** "
 $\beta_{L,l}$: composante lorentzienne ("**l**") de la contribution des tailles de cristallites ("**L**") pour " **β** "
 $H_{d,g}$: composante gaussienne ("**g**") de la contribution des microcontraintes ("**d**") pour "**H**"
 $H_{d,l}$: composante lorentzienne ("**l**") de la contribution des microcontraintes ("**d**") pour "**H**"
 $\beta_{d,g}$: composante gaussienne ("**g**") de la contribution des microcontraintes ("**d**") pour " **β** "
 $\beta_{d,l}$: composante lorentzienne ("**l**") de la contribution des microcontraintes ("**d**") pour " **β** "

IX-1) Elargissement des raies de diffraction : analyse des diverses contributions

IX-1-1) La fonction d'appareillage

L'élargissement dû à l'appareillage fait essentiellement intervenir la géométrie et l'optique du diffractomètre ainsi que la distribution de longueur d'onde de la source. Il est donc **spécifique des conditions expérimentales utilisées**.

La fonction instrumentale de l'appareillage concerné peut être appréhendée à partir de l'enregistrement du diffractogramme d'un **composé standard supposé très bien cristallisé** pour lequel les autres sources d'élargissement sont négligées. Citons les utilisations possibles de **Si** ou **LaB₆** [1]. Ce dernier composé présente l'avantage de raies individualisées bien réparties de 20° à 120°(2 θ) avec λ -Cu-K α (Fig. IX-2). Après traitements des différents pics et déterminations de leurs largeurs intégrales respectives on peut tracer la **courbe de résolution instrumentale** : $\beta_{ins} = f(2\theta)$.

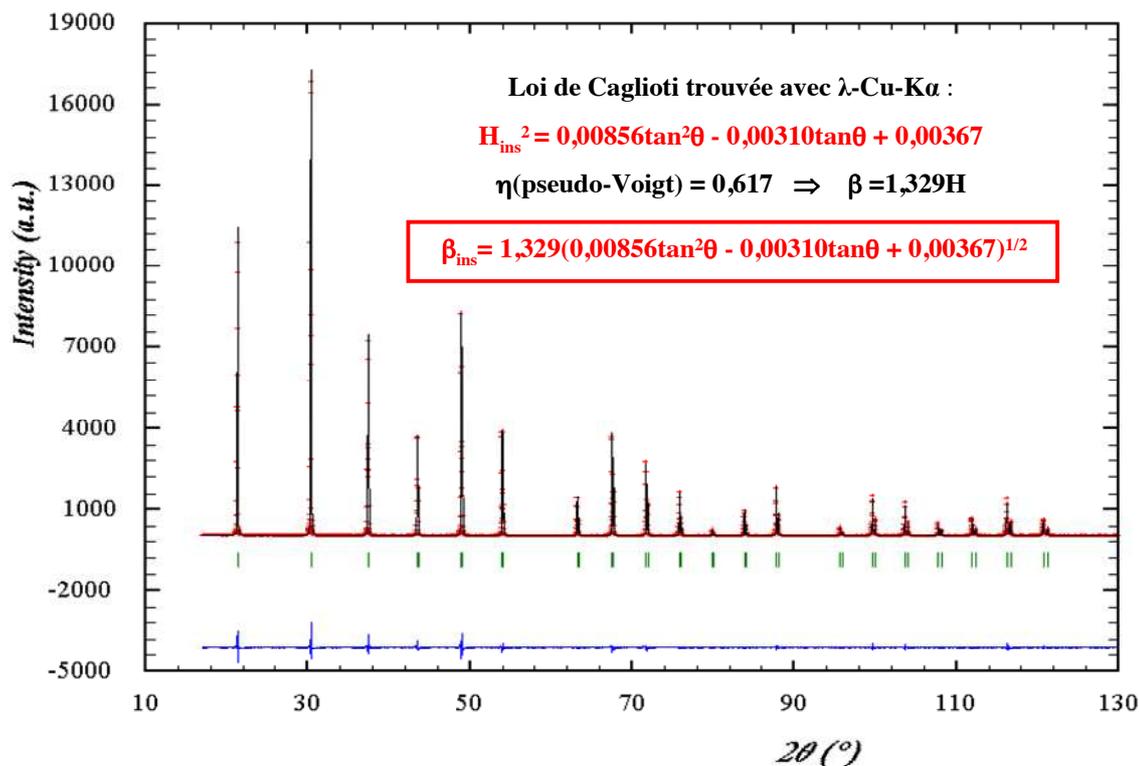


Il va de soi que l'étude microstructurale d'un composé ne peut être envisagée que si les raies de son diffractogramme présentent des élargissements assez nettement supérieurs à ceux de la fonction instrumentale.

Dans le cas de l'analyse microstructurale ultérieure du matériau étudié par ajustement du profil global à l'aide de la fonction pseudo-Voigt, il existe plusieurs façons d'évaluer la contribution instrumentale. Nous nous limiterons aux deux approches suivantes :

- sous réserve d'hypothèses simplificatrices on peut se limiter à un ajustement du triplet ($U_{ins}, V_{ins}, W_{ins}$) de la loi de Caglioti qui caractérise l'élargissement des raies sur le diffractogramme du standard utilisé (Fig. IX-2).

Fig. IX-2 : Exemple de loi de Caglioti instrumentale déduite du diffractogramme de LaB_6



- si par la suite, pour une approche plus "physique", on veut pouvoir distinguer les diverses contributions gaussiennes et lorentziennes, il est nécessaire d'avoir fait ce travail préalable pour la fonction instrumentale. En V-1-4-5 nous avons indiqué les relations empiriques suivantes pour la fonction pseudo-Voigt :

$$\eta = 1,36603(H_l/H) - 0,47719(H_l/H)^2 + 0,11116(H_l/H)^3$$

$$H^5 = H_g^5 + 2,69269.H_g^4.H_l + 2,42843.H_g^3.H_l^2 + 4,47163.H_g^2.H_l^3 + 0,07842.H_g.H_l^4 + H_l^5$$

L'inversion de ces deux relations conduit à :

$$H_l/H = 0,72928\eta + 0,19289\eta^2 + 0,07783\eta^3$$

$$H_g/H = (1 - 0,74417\eta - 0,24781\eta^2 - 0,00810\eta^3)^{1/2}$$

L'ajustement pic par pic (V-2-2), par exemple du diffractogramme de LaB_6 , à l'aide de la fonction pseudo-Voigt élémentaire "PV", permet de déterminer les couples (H, η) qui caractérisent chacune des raies ajustées. L'utilisation des deux relations précédentes conduit alors aux couples $(H_{ins,g}, H_{ins,l})$ des composantes respectives gaussienne et lorentzienne de chacune des raies. C'est ce travail qui est effectué lors de la création du fichier *.JRF (Instrumental Resolution Function-[2]) utilisé par FULLPROF (Fig. IX-3). Les valeurs des composantes instrumentales pour un angle 2θ précis sont déduites par interpolation des valeurs de ce fichier.

Fig. IX-3 : La fonction d'appareillage :
Exemple de fichier *JRF utilisé par FULLPROF
LaB₆ (NIST SRM660a) - Diffractomètre avec λ-Cu-K alpha1

2θ(°)	H _g (°)	H _i (°)	2θ(°)	H _g (°)	H _i (°)
21.360954	0.034520	0.005809	87.796021	0.053062	0.012565
30.388983	0.035159	0.004711	95.676300	0.050271	0.018417
37.445847	0.036530	0.004630	99.647331	0.056624	0.017600
43.510872	0.036044	0.005862	103.666176	0.056992	0.020184
48.962269	0.037528	0.005835	107.754601	0.056248	0.022584
53.993412	0.039671	0.005880	111.939240	0.064605	0.024930
63.223026	0.039473	0.008756	116.251648	0.064963	0.028418
67.551613	0.043911	0.008036	120.731285	0.069706	0.034556
71.749664	0.045774	0.008260	130.421188	0.087662	0.037963
75.847855	0.045402	0.010665	135.813339	0.094878	0.043328
79.873634	0.044171	0.012964	141.790955	0.106191	0.051383
83.849228	0.052818	0.009549	148.697266	0.126110	0.065169

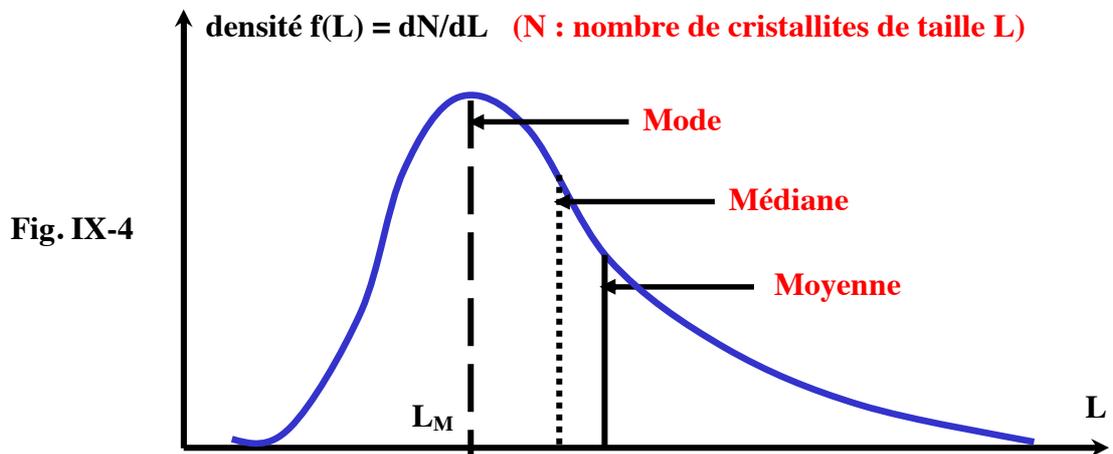
IX-1-2) Contribution de la taille moyenne <L> des domaines cohérents

La limitation de la triperiodicité (réseau limité dans un petit cristal) introduit un **relâchement des conditions de diffraction** et provoque un **élargissement des raies observées**. Le but de ce chapitre est de relier cette largeur expérimentale à la taille des cristallites.

Remarques préalables : qu'appelle-t-on " taille des cristallites" ?...

Dans la poudre issue d'une préparation il n'y a pas "une taille de cristallites" mais une **distribution de tailles** dont la modélisation peut être faite par un certain nombre de caractéristiques :

- paramètres d'une distribution



Mode: valeur L_M de L qui a la plus grande fréquence. L'exemple représenté Fig. IX-4 est **unimodal** (1 seul maximum de densité). Suivant les préparations une distribution de tailles de cristallites peut-être **multimodale** (bimodale, etc...).

Médiane: valeur de L qui partage la population des cristallites en deux quantités égales.

Moyenne: on peut définir plusieurs types de moyennes. La plus courante est la **moyenne arithmétique**: $\langle L \rangle = (\sum NL) / (\sum N)$. Cette moyenne correspond à l'**Espérance Mathématique** dans le cas d'une fonction de densité continue.

• **fonctions de distribution**

Les fonctions les plus souvent rencontrées sont:

la fonction de Gauss normale (V-1-4-2):

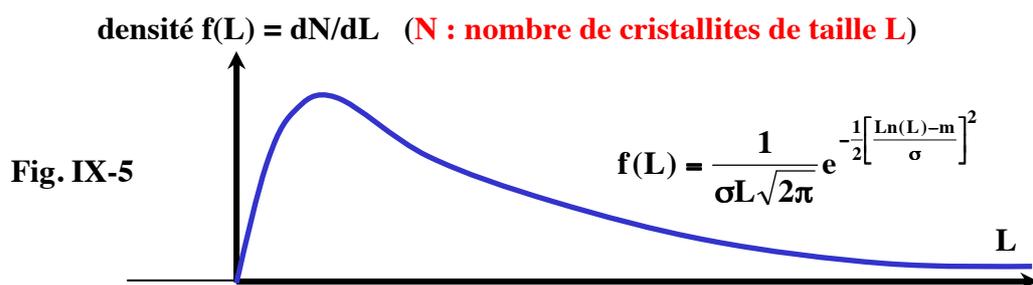
densité normalisée de paramètres L_M et σ :
$$f(L) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left[\frac{L-L_M}{\sigma}\right]^2}$$

espérance mathématique de $L = \langle L \rangle = L_M$; variance $(L) = \sigma^2$

la fonction Log-normale ou loi de Galton (Fig. IX-5):

Si la variable $x=L$ suit une loi Log-normale $f(x)$ de paramètres m et σ , la variable $X=\ln(L)$ suit une loi de Gauss normale $F(X)$ de mêmes paramètres m et σ :

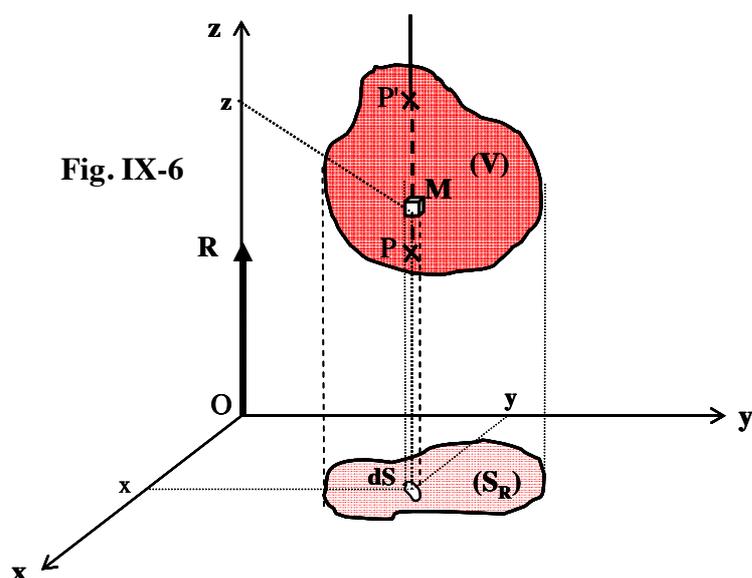
$(f(x)dx = F(X)dX)$.



espérance mathématique de $L = \langle L \rangle = e^{\frac{m+\sigma^2}{2}}$; variance $(L) = e^{(2m+\sigma^2)}(e^{\sigma^2} - 1)$

• **si "p" plans (hkl) équidistants de d_{hkl} sont perpendiculaires au vecteur de diffusion R_{hkl}** , la dimension de la cristallite dans cette direction est $\langle L_{hkl} \rangle = p \cdot d_{hkl}$. Si la forme des cristallites est quelconque, la valeur de L sera **anisotrope**, fonction de (hkl) .

• **il y a 2 définitions courantes de la taille moyenne $\langle L \rangle$ des colonnes de longueurs "t" parallèles au vecteur de diffusion \vec{R} suivant lesquelles on peut décomposer tout le volume du domaine cohérent** : la taille moyenne apparente $\langle L \rangle_v$ pondérée en volume, et la taille moyenne apparente $\langle L \rangle_s$ pondérée en surface.



$PP'=t$: épaisseur de la cristallite dans la direction passant par M parallèlement au vecteur diffusion \vec{R} .

S_R : surface projetée de la cristallite sur le plan perpendiculaire au vecteur diffusion \vec{R} .

$$\langle L \rangle_v = \frac{1}{V} \iiint_V t \cdot dV$$

$$\langle L \rangle_s = \frac{1}{S_R} \iint_{(S_R)} t \cdot dS$$

Exercice :

Dans le cas de **crystallites en forme de sphères de rayons R**, on démontre (en utilisant par exemple les coordonnées cylindriques pour $\langle L \rangle_V$ et les coordonnées polaires pour $\langle L \rangle_S$) que:

$$\langle L \rangle_V = 3R/2 \quad \text{et} \quad \langle L \rangle_S = 4R/3$$

- même dans le cas où ils ont des formes semblables, les domaines cohérents ont des tailles différentes et on ne peut au mieux qu'accéder à une valeur moyenne de la distribution des valeurs de L.

remarque : la valeur moyenne obtenue pour L est celle du conditionnement du produit utilisé pour la réalisation du diffractogramme. La taille moyenne des domaines cohérents après broyage au mortier n'est plus celle du produit au sortir de sa préparation!..

IX-1-2-1) Rappels du chapitre III-3 : fonction d'interférence, domaines de diffraction, représentation dans l'espace réciproque

Si les nombres de mailles N_1, N_2, N_3 suivant les 3 axes \mathbf{a}, \mathbf{b} et \mathbf{c} des cristallites ont des **valeurs faibles**, l'intensité diffractée est modulée par la **fonction d'interférence "G"** telle que :

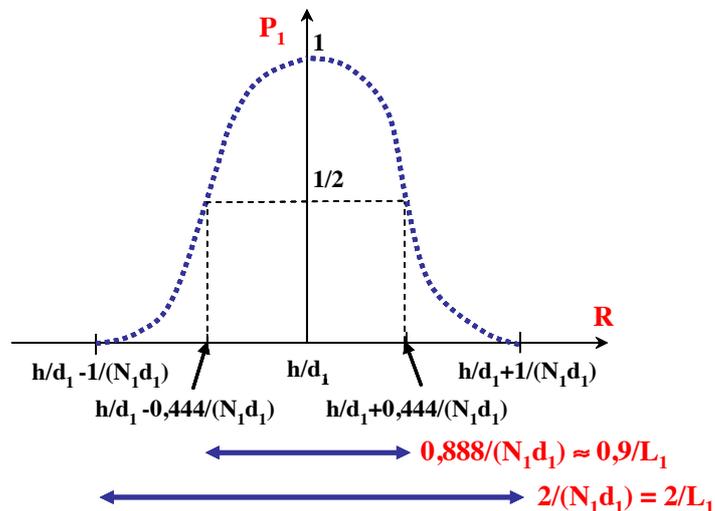
$$I_{hkl} = K |F_{hkl}|^2 \frac{G^2}{N_1^2 \cdot N_2^2 \cdot N_3^2} = K |F_{hkl}|^2 \frac{G_1^2 \cdot G_2^2 \cdot G_3^2}{N_1^2 \cdot N_2^2 \cdot N_3^2} = K |F_{hkl}|^2 P_1 \cdot P_2 \cdot P_3$$

G_1, G_2 et G_3 sont les fonctions d'interférence relatives aux axes \mathbf{a}, \mathbf{b} et \mathbf{c} : $G_1^2 = \frac{\sin^2 \pi \vec{R} \cdot N_1 \vec{a}}{\sin^2 \pi \vec{R} \cdot \mathbf{a}}$

(G_2^2 et G_3^2 sont obtenues par permutation circulaire)

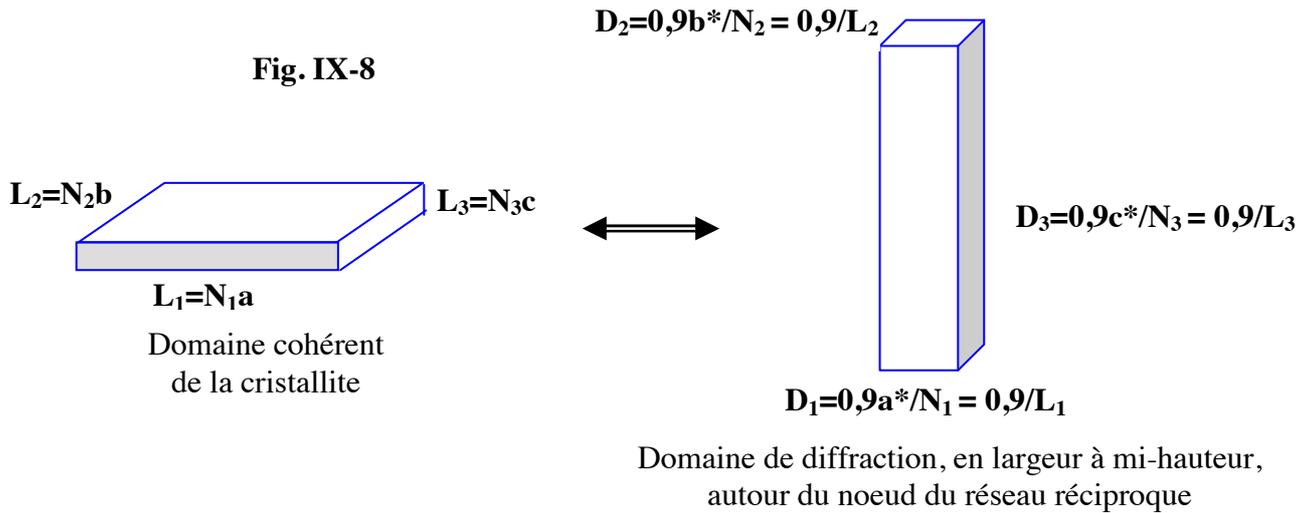
$$P_1 = \frac{G_1^2}{N_1^2} = \frac{\sin^2 \pi \vec{R} \cdot N_1 \vec{a}}{N_1^2 \cdot \sin^2 \pi \vec{R} \cdot \mathbf{a}} \quad \text{avec} \quad \vec{R} = h \vec{a}^* \quad \text{et} \quad |\vec{R}| = R_{(h00)} = \frac{1}{d_{(h00)}} = \frac{h}{d_{(100)}} = \frac{h}{d_1}$$

Fig. IX-7



- Seul le maximum principal est représenté. Il est entouré des maxima secondaires, de largeur moitié et d'intensités décroissantes (4,4% , 1,6% , 0,8%..).
- Deux largeurs du **domaine de diffraction** sont définies : la **largeur au pied de pic** et la **largeur à mi-hauteur**. Ces largeurs sont inversement proportionnelles à la taille $L_1 = N_1 d_1$ du domaine cohérent dans la direction de \vec{R} (ici de \vec{a}^*).

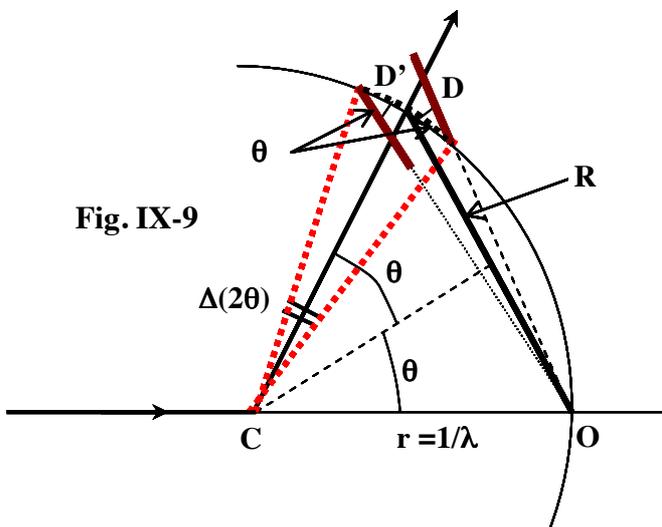
Pour tenir compte de la fonction d'interférence, au lieu de considérer le nœud du réseau réciproque comme un point, on lui attribue un petit volume de l'espace réciproque. Ce petit volume est le **domaine réciproque de diffraction**. On utilise souvent la définition de la dimension du domaine réciproque de diffraction à partir de la largeur à mi-hauteur (0,9/L) de la fonction d'interférence. La taille **D** du domaine de diffraction à mi-hauteur dans le réseau réciproque est indépendante du nœud considéré. En particulier elle ne varie pas avec le module de \vec{R} . Rappelons l'exemple associé à une cristallite en forme de plaquette ($c < a$ et b) :



IX-1-2-2) Formule de Scherrer [3]

La **construction d'Ewald**, associée à la définition précédente du "**domaine de diffraction**", permet de comprendre la relation entre la taille **L** des cristallites et l'élargissement $\Delta(2\theta)$ des raies :

- **de façon qualitative** : le nœud réciproque n'étant plus un point mais un domaine de diffraction qu'on peut caractériser par une largeur **D** à mi-hauteur, la "traversée de la sphère d'Ewald" par ce domaine ne correspond plus à une valeur précise de 2θ , mais à une dispersion $\Delta(2\theta)$ à mi-hauteur autour de 2θ .
- **de façon quantitative** \Rightarrow **formule de Scherrer** :



$$D' = \frac{D}{\cos \theta} = r \cdot \Delta(2\theta) = \frac{\Delta(2\theta)}{\lambda}$$

$$\text{d'où } \Delta(2\theta) = \frac{D \cdot \lambda}{\cos \theta}$$

et avec $D \approx \frac{0,9}{L}$ on obtient la

formule de Scherrer :

$$\Delta(2\theta)(\text{rad}) = \frac{0,9 \cdot \lambda}{L \cdot \cos \theta}$$

L étant la taille de la cristallite suivant la direction de \vec{R} .

Remarques sur la formule de Scherrer :

- la relation avec "L" montre que dans le cas de **crystallites "quasi-sphériques"** on a un **élargissement isotrope** (pour un θ donné, indépendant de (hkl)), mais que **dans les autres cas (plaquette, aiguille) cet élargissement est anisotrope** (dépendant de (hkl)).

Exemples:

- dans le cas de **plaquettes perpendiculaires à l'axe \vec{c}** les raies (00l) seront larges, les raies (hk0) seront fines et les raies d'indices mixtes auront des largeurs intermédiaires.
 - dans le cas d'**aiguilles allongées suivant \vec{b}** les raies (h0l) seront larges, les raies (0k0) seront fines et les raies d'indices mixtes auront des largeurs intermédiaires.
- pour des **reflexions correspondant à des ordres différents (harmoniques)** d'une même famille de plans réticulaires (hkl), les vecteurs \vec{R} ont même direction par rapport au cristal (perpendiculaire à (hkl)), et **la taille de cristallite "L" mise en jeu est donc la même**.
 - le facteur "0,9" du numérateur de la formule de Scherrer (arrondi de 0,888) a été obtenu à partir de la largeur à mi-hauteur **H** de la fonction de modulation **P**. Compte tenu des divers éléments de la chaîne de mesure mise en jeu dans la réalisation d'un diffractogramme, nous avons déjà indiqué que le profil d'une raie était plutôt du "type fonction de Voigt". Ces variations sur la fonction de forme font que la grandeur la plus caractéristique de l'élargissement d'un pic est sa largeur intégrale β plutôt que sa largeur à mi-hauteur **H** ($\beta > H$). En fait la formule de Scherrer ne peut fournir qu'un simple ordre de grandeur de "L". Pour toutes ces raisons son utilisation avec la largeur intégrale est souvent faite avec l'expression simplifiée :

$$\beta(\text{rad}) = \frac{\lambda}{L \cdot \cos\theta}$$

IX-1-3) Contribution des microcontraintes

Les microdéformations sont des variations locales des distances réticulaires **d**, entre **d- Δd** et **d+ Δd** , produites par des distorsions cristallines non uniformes. Ces distorsions peuvent être générées par des défauts cristallins (dislocations) ou par des fluctuations locales de composition (solutions solides).

On peut quantifier cette distorsion par le **paramètre constant** : $\epsilon = \frac{\Delta d}{d}$

$$\text{Comme } |\vec{R}| = \frac{1}{d} \Rightarrow \epsilon = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta R}{R} = \text{cste} \quad \text{et} \quad \Delta R = \epsilon \cdot R$$

Par conséquent, dans le cas de présence de microcontraintes, la taille du "domaine de diffraction" dans l'espace réciproque (2 ΔR entre R- ΔR et R+ ΔR) n'est plus constante mais croît avec la distance à l'origine (R).

La relation entre l'élargissement $\Delta(2\theta)$ des raies et le coefficient de distorsion ϵ peut-être obtenue avec la différentielle logarithmique de la loi de Bragg (**2.d.sin θ = λ = cste**) :

$$\frac{\delta d}{d} + \frac{\delta(\sin\theta)}{\sin\theta} = 0$$

$$\text{et avec } |\delta d| = 2 \cdot \Delta d \text{ pour le domaine de variation } \pm \Delta d \Rightarrow \frac{2 \cdot \Delta d}{d} = \cot \text{an}(\theta) \cdot \Delta\theta$$

$$\Delta\theta = 2 \cdot \tan(\theta) \cdot \frac{\Delta d}{d} = 2 \cdot \tan(\theta) \cdot \epsilon \Rightarrow \text{l'élargissement total de déformation est de :}$$

$$\Delta(2\theta)(\text{rad}) = 2\Delta\theta = \beta_d = 4 \cdot \tan(\theta) \cdot \epsilon$$

Remarques :

- il y a une distribution des déformations $\Delta d/d$ au sein des domaines cohérents, et la variable " ϵ " est ici aussi une valeur moyenne $\langle \epsilon \rangle$.
- ϵ peut aussi être anisotrope et à l' "anisotropie de taille" s'ajoute alors l' "anisotropie de déformation".

IX-1-4) Problématique de l'extraction des diverses contributions

La séparation des différentes contributions peut être effectuée par de nombreuses techniques d'analyse des élargissements de raies. Les techniques actuellement les plus utilisées sont :

- celles qui font appel à la **décomposition du pic en série de Fourier**. Les différentes informations sont alors contenues dans les coefficients de la série de Fourier et on peut ainsi accéder à :

$$\langle L \rangle_s \quad \text{et} \quad \langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$$

- celles qui utilisent une **fonction analytique pour simuler la raie de diffraction**. Dans ce cas l'analyse peut être effectuée sur une ou quelques raies sélectionnées (par exemple des harmoniques), ou sur le profil global du diffractogramme et les différentes informations permettent d'accéder à :

$$\langle L \rangle_v \quad \text{et} \quad \text{valeur maximum de } \langle \epsilon \rangle$$

Nous nous limiterons ici à ce dernier type d'analyses, et plus particulièrement au cas de l'utilisation de la fonction pseudo-Voigt et de son taux de mélange " η " (cf. V-1-4).

La largeur observée (β_{obs}) d'une raie est la convolution d'un élargissement d'origine instrumentale (β_{ins}) et d'un élargissement lié au matériau (β_{mat}) :

$$\beta_{\text{obs}} = \beta_{\text{ins}} * \beta_{\text{mat}} \quad \text{avec} \quad \beta_{\text{mat}} = \beta_L * \beta_d$$

Pour obtenir $\langle L \rangle$ et $\langle \epsilon \rangle$ il faut extraire les contributions β_L et β_d de l'observation expérimentale β_{obs} .

On peut illustrer la difficulté de ce problème avec l'exemple de deux sources (1) et (2) de contributions à l'élargissement d'une raie. On a le produit de convolution:

$$\beta_{\text{obs}} = \beta_1 * \beta_2 .$$

- si les 2 contributions sont de **type lorentziennes**, alors : $\beta_{\text{obs}} = \beta_1 + \beta_2$
- si les 2 contributions sont de **type gaussiennes**, alors : $\beta_{\text{obs}}^2 = \beta_1^2 + \beta_2^2$

Or, dans le cas général, les diverses contributions ont toujours un **caractère intermédiaire entre le type lorentzien (l) et le type gaussien (g)**. On distingue ainsi :

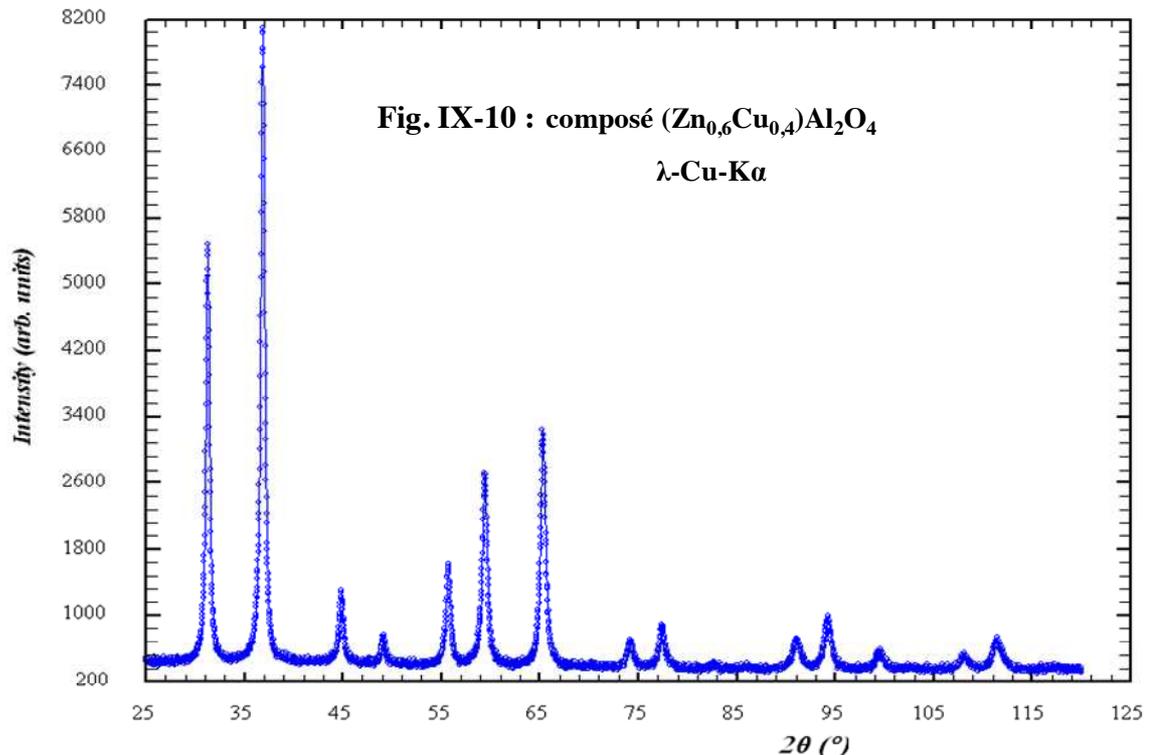
$$\beta_{\text{obs,l}} \text{ et } \beta_{\text{obs,g}} \text{ pour } \beta_{\text{obs}} \quad ; \quad \beta_{\text{ins,l}} \text{ et } \beta_{\text{ins,g}} \text{ pour } \beta_{\text{ins}} \quad ; \quad \beta_{\text{mat,l}} \text{ et } \beta_{\text{mat,g}} \text{ pour } \beta_{\text{mat}}$$
$$\beta_{L,l} \text{ et } \beta_{L,g} \text{ pour } \beta_L \quad ; \quad \beta_{d,l} \text{ et } \beta_{d,g} \text{ pour } \beta_d$$

Pour séparer ces composantes il faudra faire appel à un certain nombre de **relations empiriques entre les diverses largeurs intégrales**. D'autre part, **suivant le niveau d'analyse souhaité**, on peut souvent être amené à utiliser des hypothèses simplificatrices, suffisantes pour l'obtention d'un "bon ordre de grandeur".

Les hypothèses les plus généralement admises sont :

- **contribution gaussienne dominante pour β_{inst}**
- **contribution lorentzienne dominante pour β_L**
- **contribution gaussienne dominante pour β_d**

Dans le chapitre suivant, consacré à l'extraction des informations microstructurales par ajustement des pics avec la fonction pseudo-Voigt, les **diverses approches présentées sont illustrées avec l'exemple du traitement du diffractogramme du composé $(Zn_{0,6}Cu_{0,4})Al_2O_4$** (structure de type "spinelle") [4].



IX-2) Etude microstructurale par utilisation d'une fonction de profil

IX-2-1) Méthode basique par simple utilisation de la loi de Scherrer

Lorsqu'on s'intéresse à la simple évaluation de l'ordre de grandeur de la taille moyenne des cristallites, on peut se contenter d'une application sommaire de la loi de Scherrer:

$$\beta(\text{rad}) = \frac{\lambda}{L \cdot \cos\theta}$$

L'ajustement du profil d'une raie bien individualisée, par exemple par une fonction pseudo-Voigt, permet d'accéder à sa largeur intégrale " β " (ne pas oublier de convertir les ($^{\circ}2\theta$) en radians).

Avec les hypothèses simplificatrices suivantes:

- toutes les contributions sont lorentziennes (hypothèse 1.1.) : $\beta_{\text{mat}} = \beta_{\text{obs}} - \beta_{\text{ins}}$
- l'élargissement β_{mat} est essentiellement d'origine "tailles des cristallites" :

$$\Rightarrow L = \frac{\lambda}{\beta_{\text{mat}} \cdot \cos\theta} \quad (\text{mêmes unités pour "L" et "\lambda"})$$

IX-2-2) Diagrammes de Williamson-Hall [5]

Le diagramme de Williamson-Hall constitue un outil simple qui permet une première approche pour répondre aux questions importantes suivantes :

- les deux sources d'élargissement sont-elles présentes (tailles des cristallites et microcontraintes) ou bien y-en-a-t'il une de prépondérante?
- cet élargissement est-il isotrope ou est-il fonction des indices (hkl) ?

L'hypothèse simplificatrice à la base du diagramme de Williamson-Hall consiste à considérer que toutes les contributions ont un caractère lorentzien (hypothèse l.l.l.), et donc :

$$\beta_{\text{mat}} = \beta_{\text{obs}} - \beta_{\text{ins}} \quad \text{et} \quad \beta_{\text{mat}} = \beta_L + \beta_d \quad \text{soit:}$$

$$\beta_{\text{mat}} = \lambda/L \cos\theta + 4(\tan\theta)\epsilon \quad \text{ou:}$$

$$\beta_{\text{mat}} \cos\theta = A + B \sin\theta \quad \text{avec} \quad A = \lambda/L \quad \text{et} \quad B = 4\epsilon$$

Il suffit de tracer $\beta_{\text{mat}} \cos\theta = f(\sin\theta)$ pour obtenir directement le taux de microdéformation $\langle \epsilon \rangle$ (à partir de la pente B) et la taille moyenne des cristallites $\langle L \rangle$ (à partir de l'ordonnée à l'origine A).

Différents cas possibles de diagrammes de Williamson-Hall :

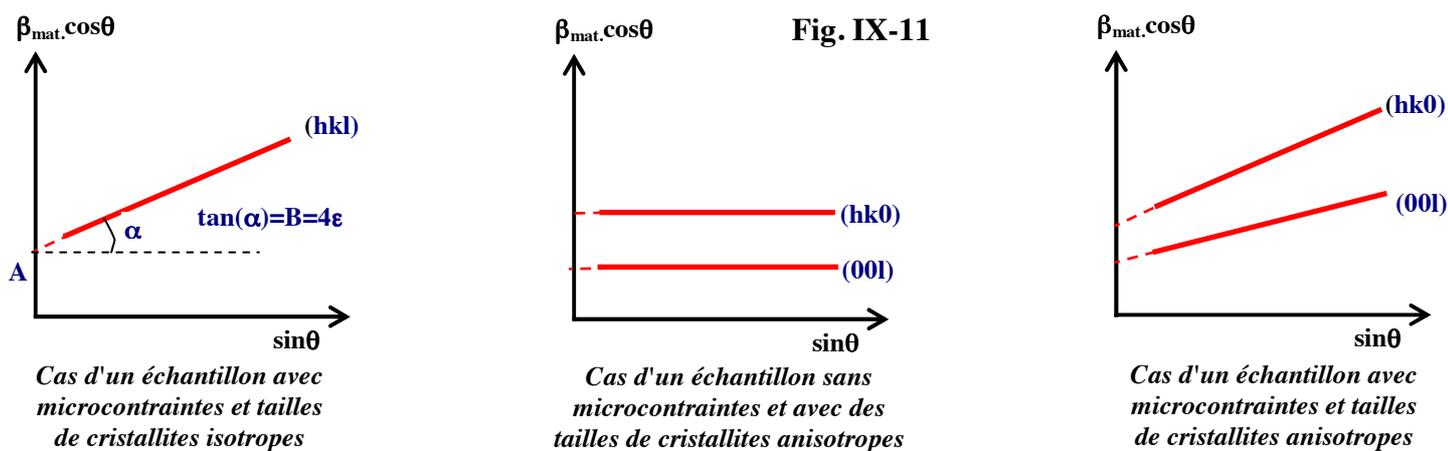
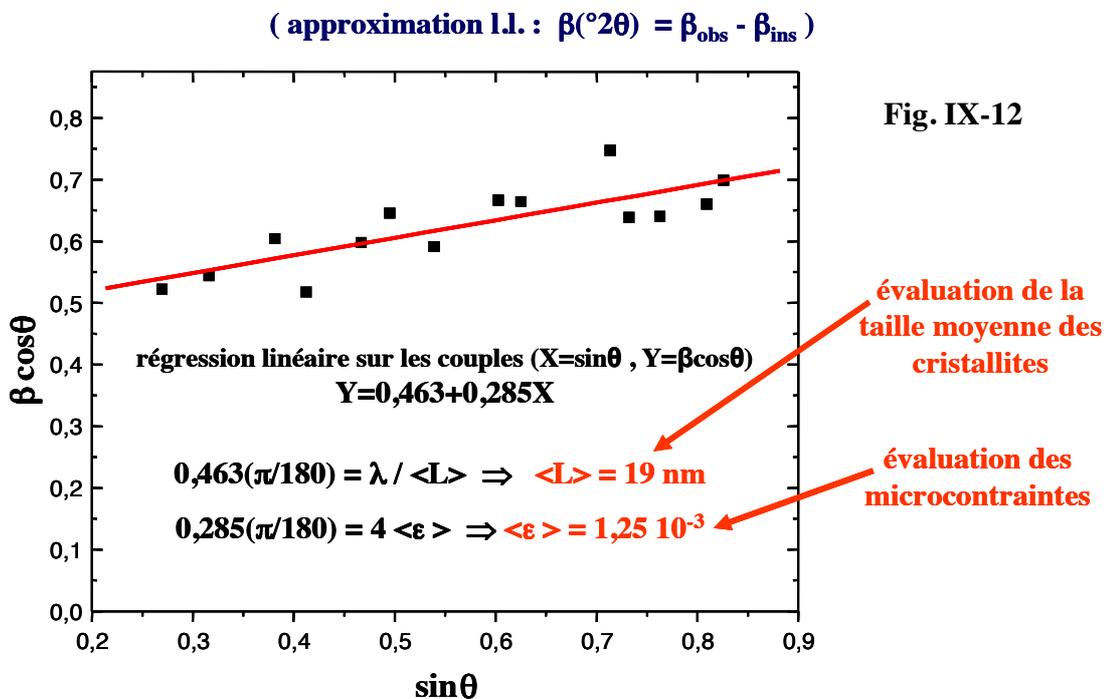


Diagramme de Williamson-Hall obtenu pour le composé $(\text{Zn}_{0,6}\text{Cu}_{0,4})\text{Al}_2\text{O}_4$ [4]:



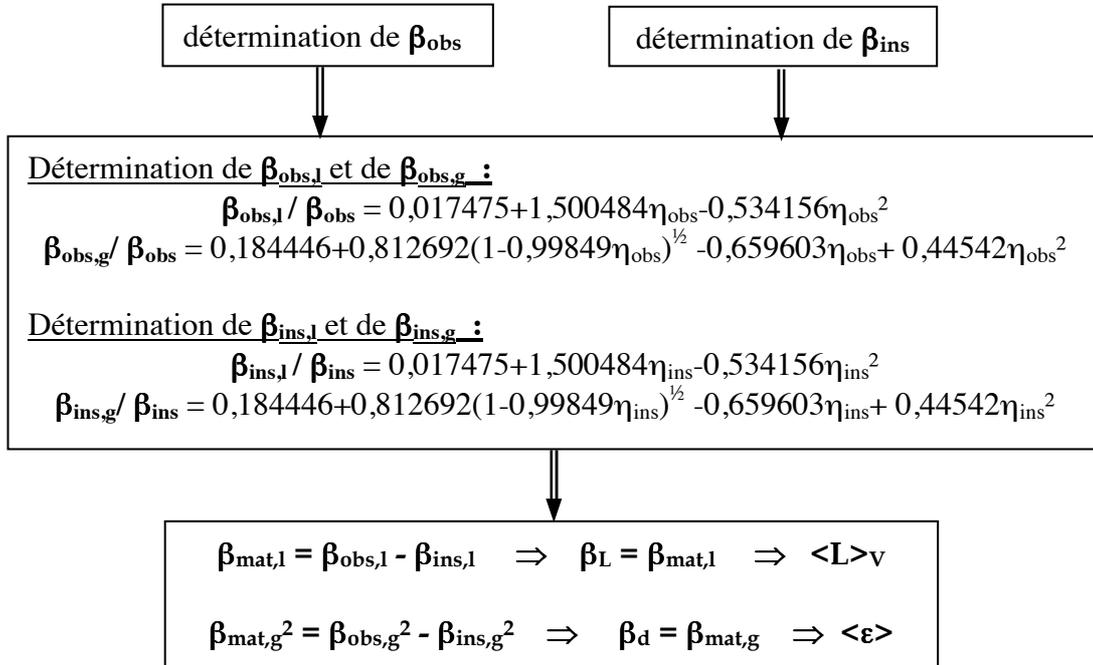
La taille moyenne des cristallites et l'évaluation des microcontraintes sont respectivement obtenues à partir de l'ordonnée à l'origine ($Y(0) = 0,463 (^{\circ}2\theta)$) et de la pente ($\Delta Y/\Delta X = 0,285 (^{\circ}2\theta)$) de la droite de régression linéaire sur les couples (X,Y).

IX-2-3) Méthode basée sur l'analyse d'une seule raie de diffraction

Pour cette approche, les hypothèses (dites **hypothèses l.g.**) sont :

- **contribution lorentzienne (l.) des tailles de cristallites (β_L)**
- **contribution gaussienne (g.) des microcontraintes (β_d)**

Après avoir déterminé les couples (β_{obs}, η_{obs}) et (β_{ins}, η_{ins}), respectivement pour la raie étudiée et pour la contribution instrumentale, la démarche à suivre est celle indiquée dans le tableau suivant ;



Les formules empiriques [6] utilisées dans ce tableau sont les équivalentes pour " β " de celles indiquées pour " H " en IX-1-1.

IX-2-4) Méthode basée sur l'analyse du profil global du diffractogramme

On a vu en V-2-3 les possibilités d'ajuster le profil global du diffractogramme, sans contraintes structurales (méthode de Le Bail) ou avec contraintes structurales (méthode de Rietveld).

Pour extraire de l'observation de l'élargissement des raies des informations relatives aux tailles des cristallites et aux microcontraintes, l'approche "sans contraintes structurales" est suffisante.

Nous nous limiterons aux possibilités offertes par l'utilisation de la fonction pseudo-Voigt.

IX-2-4-1) Utilisation de la fonction pseudo-Voigt élémentaire (PV) et de la loi de Caglioti

Dans ce cas la relation qui donne l'évolution de la largeur à mi-hauteur " H " en fonction de l'angle de Bragg " θ " revient à considérer **3 contributions gaussiennes isotropes (approximation g.g.g.)**:

$$H^2 = (U_{ins} + U_{mat})\tan^2\theta + V_{ins}\tan\theta + W_{ins} + Z_{mat}/\cos^2\theta = H_{ins}^2 + H_L^2 + H_d^2$$

Remarque: cette approximation gaussienne est, dans le cas général, démentie par le fait de trouver une valeur de $\eta \neq 0$ pour la fonction pseudo-Voigt.

- contribution instrumentale donnée par la loi de Caglioti :

$$H_{ins}^2 = U_{ins}\tan^2\theta + V_{ins}\tan\theta + W_{ins}$$

Les valeurs du triplet (U_{ins} , V_{ins} , W_{ins}) sont celles obtenues par affinement d'un diffractogramme d'un composé de référence, réalisé dans les mêmes conditions expérimentales (IX-1-1).

- contribution due à la taille des cristallites :

$$H_L^2 = Z_{mat}/\cos^2\theta \Rightarrow H_L \text{ (rad)} = \left(\frac{\sqrt{Z_{mat}}}{\cos \theta} \right) \left(\frac{\pi}{180} \right)$$

$$\text{or : } \beta_L \text{ (rad)} = \left(\frac{\pi H_L \text{ (rad)} / 2}{\eta + (1 - \eta)\sqrt{\pi \ln 2}} \right) = \frac{\lambda}{\langle L \rangle \cos \theta}$$

$$\Rightarrow \langle L \rangle = \left(\frac{180}{\pi} \right) \left(\frac{\lambda}{\sqrt{Z_{mat}}} \right) \left(\frac{2[\eta + (1 - \eta)\sqrt{\pi \ln 2}]}{\pi} \right)$$

(<L> même unité que λ)

- contribution due aux microcontraintes :

$$H_d^2 = U_{mat}\tan^2\theta \Rightarrow \beta_d \text{ (rad)} = \left(\frac{\pi/2}{\eta + (1 - \eta)\sqrt{\pi \ln 2}} \right) \left(\sqrt{U_{mat}} \right) (\tan \theta) \left(\frac{\pi}{180} \right) = 4(\tan \theta) < \varepsilon >$$

$$\text{soit } \langle \varepsilon \rangle \approx \left(\frac{\pi}{180} \right) \left(\frac{\sqrt{U_{mat}}}{4} \right) \left(\frac{\pi/2}{\eta + (1 - \eta)\sqrt{\pi \ln 2}} \right)$$

- **exemple:** traitement correspondant (avec la fonction 5 de FULLPROF) pour le composé $(Zn_{0,6}Cu_{0,4})Al_2O_4$

fichier *.pcr de l'affinement de "type Le Bail" utilisé par FULLPROF :

<pre> COMM Zn0.6Cu0.4Al2O4 Fd-3m ! Current global Chi2 (Bragg contrib.)= 1.195 ! Files => DAT-file: whalp5, PCR-file: whalp5 ! Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut 0 5 1 0 0 0 0 1 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 ! ! Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana 0 0 1 0 1 0 0 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 1 ! ! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz ->Patt# 1 1.540560 1.544390 0.4700 70.000 30.0000 0.7998 0.0000 40.00 0.0000 ! ! NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0 10 0.00 0.80 0.80 0.80 0.80 25.0000 0.0200 120.0000 0.000 0.000 ! ! 13 !Number of refined parameters ! ! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1 -0.05123 11.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0 ! Background coefficients/codes for Pattern# 1 369.69 -130.98 96.410 199.43 -133.32 -112.53 21.000 31.000 41.000 51.000 61.000 71.000 </pre>	<pre> !----- ! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 1.09 !----- Zn0.6Cu0.4Al2O4 ! ! Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More 0 0 0 0.0 0.0 1.0 2 2 0 0 0 0.00 0 5 0 ! ! FD 3 M <-Space group symbol !-----> Profile Parameters for Pattern # 1 ! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model 1.0000 0.84042 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0 0.00000 111.000 0.000 0.000 0.000 0.000 ! U V W X Y GauSiz LorSiz S-Model 0.274407 -0.003100 0.003670 0.000000 0.000000 0.147144 0.000000 0 91.000 0.000 0.000 0.000 0.000 101.000 0.000 ! a b c alpha beta gamma 8.075090 8.075090 8.075090 90.000000 90.000000 90.000000 81.00000 81.00000 81.00000 0.00000 0.00000 0.00000 ! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 0.00000 0.00000 -0.00895 0.00517 0.00000 0.00000 0.00 0.00 121.00 131.00 0.00 0.00 </pre>
---	---

Le graphique final correspondant est indiqué Fig. IX-13.

valeurs de départ :

$$U_{ins} = 0,00856 ; V_{ins} = -0,00310 ; W_{ins} = 0,00367 \text{ (loi Caglioti avec LaB}_6 \text{ (IX-1-1))}$$

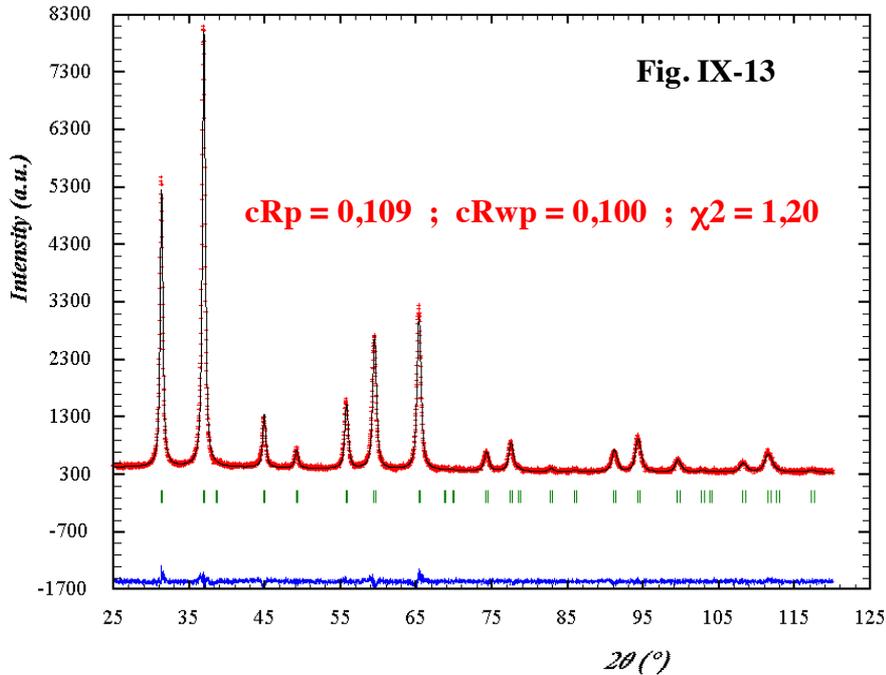
$$U_{mat} = 0,0 ; Z_{mat} = 0,21$$

(la valeur de Z_{mat} est trouvée par le calcul à partir de l'observation $H=0,55$ ($^{\circ}2\theta$) pour $\theta = 33^{\circ}$)

valeurs finales trouvées : $\eta = 0,84 ; U_{mat} = 0,2637 ; Z_{mat} = 0,1475$

$$\langle L \rangle = \left(\frac{180}{\pi} \right) \left(\frac{\lambda}{\sqrt{Z_{\text{mat}}}} \right) \left(\frac{2[\eta + (1-\eta)\sqrt{\pi \ln 2}]}{\pi} \right) = 157 \text{ \AA} \quad (\text{sphères de rayon moyen } \langle R \rangle \approx 100 \text{ \AA})$$

$$\langle \varepsilon \rangle \approx \left(\frac{\pi}{180} \right) \left(\frac{\sqrt{U_{\text{mat}}}}{4} \right) \left(\frac{\pi/2}{\eta + (1-\eta)\sqrt{\pi \ln 2}} \right) = 3,3 \cdot 10^{-3} \quad (\text{valeur maximale de } \langle \varepsilon \rangle)$$



IX-2-4-2) Utilisation de la fonction TCH-Z dans le cas de contributions isotropes

Comme indiqué en V-1-4-5, la fonction Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt modifiée TCH-Z (fonction n°7 de FULLPROF) est aussi une fonction de type pseudo-Voigt ($PV = \eta L + (1-\eta)G$), mais qui utilise comme variables **les contributions gaussiennes et lorentziennes aussi bien pour la taille des cristallites que pour les microcontraintes**. Les valeurs de H et de η se déduisent de ces variables à l'aide de développements polynomiaux.

-) Les relations utilisées sont :

$$H_g^2 = H_{\text{ins},g}^2 + U_{d,g} \cdot \tan^2\theta + Z_{L,g} / \cos^2\theta$$

$$H_l = H_{\text{ins},l} + X_{d,l} \cdot \tan\theta + Y_{L,l} / \cos\theta$$

Dans ces expressions on considère :

- les contributions instrumentales **gaussienne** $H_{\text{ins},g}$ et **lorentzienne** $H_{\text{ins},l}$, dont les valeurs ont été obtenues à partir d'un diffractogramme d'un composé de référence bien cristallisé, réalisé dans les mêmes conditions expérimentales (fichier *.IRF de FULLPROF indiqué en IX-1-1).

- la contribution **gaussienne** de la taille des cristallites :

$$H_{L,g}^2 = Z_{L,g} / \cos^2\theta$$

- la contribution **lorentzienne** de la taille des cristallites :

$$H_{L,l} = Y_{L,l} / \cos\theta$$

- la contribution **gaussienne** des microcontraintes :

$$H_{d,g} = \sqrt{U_{d,g}} \cdot \tan \theta$$

- la contribution **lorentzienne** des microcontraintes :

$$H_{d,l} = X_{d,l} \cdot \tan \theta$$

-) **Traitement simplifié avec l'hypothèse lg.** : contribution uniquement **lorentzienne** de la taille des cristallites ($Z_{L,g} = 0$) ; contribution uniquement **gaussienne** des microcontraintes ($X_{d,l} = 0$) .

$$H_L = \frac{Y_{L,l}}{\cos \theta} \quad \text{et compte tenu du facteur de forme lorentzien (exercice V-2) :}$$

$$\beta_L = \frac{\pi H_L}{2} = \frac{\pi Y_{L,l}}{2 \cos \theta}$$

Si Y est trouvé en ($^\circ 2\theta$) il faut faire la conversion en "rad" pour appliquer la loi de Scherrer :

$$\beta_L \text{ (rad)} = \left(\frac{\pi}{180} \right) \left(\frac{\pi Y_{L,l}}{2 \cos \theta} \right) = \frac{\lambda}{\langle L \rangle \cos \theta} \Rightarrow \langle L \rangle = \left(\frac{360}{\pi^2} \right) \left(\frac{\lambda}{Y_{L,l}} \right) \quad (\langle L \rangle \text{ même unité que } \lambda)$$

$$H_d = \sqrt{U_{d,g}} \cdot \tan \theta \quad \text{et compte tenu du facteur de forme gaussien (exercice V-1)}$$

$$\beta_d = \frac{H_d}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} = \frac{\sqrt{U_{d,g}} \cdot \tan \theta}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}$$

Si $U_{d,g}$ est trouvé en ($^\circ 2\theta$)² il faut faire la conversion en "rad" pour appliquer la relation des microcontraintes:

$$\beta_d = \left(\frac{\sqrt{U_{d,g}} \cdot \tan \theta}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \right) \left(\frac{\pi}{180} \right) = (4 \tan \theta) \cdot \langle \epsilon \rangle \Rightarrow \langle \epsilon \rangle = \left(\frac{\pi}{180} \right) \left(\frac{\sqrt{U_{d,g}}}{8} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \right)$$

- **exemple:** traitement correspondant (avec la fonction 7 de FULLPROF) pour le composé $(Zn_{0,6}Cu_{0,4})Al_2O_4$

fichier *.pcr de l'affinement de "type Le Bail" utilisé par FULLPROF :

<pre> COMM Zn0.6Cu0.4Al2O4 Fd-3m ! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 1.195 ! Files => DAT-file: whalp5, PCR-file: whalp5 ! Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut 0 7 1 0 0 0 0 1 0 0 1 4 0 0 0 0 0 0 ! ! Resolution file for Pattern# 1 LaB6labo_PF.IRF ! Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana 0 0 1 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 1 ! ! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz -> Patt# 1 1.540560 1.544390 0.4700 70.0000 30.0000 0.7998 0.0000 40.00 0.0000 ! ! NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0 10 0.00 0.80 0.80 0.80 0.80 25.0000 0.0200 120.0000 0.000 0.000 ! ! 12 !Number of refined parameters ! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda Code MORE -> Patt# 1 -0.0501 11.00 0.0000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0 ! Background coefficients/codes for Pattern# 1 369.69 -130.98 96.410 199.43 -133.32 -112.53 21.000 31.000 41.000 51.000 61.000 71.000 </pre>	<pre> !----- ! Data for PHASE number: 1 => Current R_Bragg for Pattern# 1: 1.06 !----- Zn0.6Cu0.4Al2O4 ! ! Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More 0 0 0 0.0 0.0 1.0 2 2 0 0 0 0.00 0 7 0 ! F D 3 M <-Space group symbol !-----> Profile Parameters for Pattern # 1 ! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model 1.0000 0.0000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0 0.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 ! U V W X Y GauSiz LorSiz S-Model 0.22992 0.00000 0.000000 0.000000 0.34714 0.0000 0.000000 0 91.000 0.000 0.000 0.000 101.000 0.000 0.000 ! a b c alpha beta gamma 8.075195 8.075195 8.075195 90.000000 90.000000 90.000000 81.00000 81.00000 81.00000 0.00000 0.00000 0.00000 ! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 0.00000 0.00000 -0.00895 0.00517 0.00000 0.00000 0.00 0.00 121.00 111.00 0.00 0.00 </pre>
--	--

valeurs de départ :

$H_{ins,g}$ et $H_{ins,l}$ lues dans le fichier *.IRF correspondant.

$U_{d,g}^{1/2} = 0,510$; $Y_{L,l} = 0,384$ (valeurs trouvées avec la fonction (PV) élémentaire)

valeurs finales trouvées : $U_{d,g} = 0,22992 \Rightarrow U_{d,g}^{1/2} = 0,4795$; $Y_{L,l} = 0,3471$

$$\langle L \rangle = \left(\frac{360}{\pi^2} \right) \left(\frac{\lambda}{Y_{L,l}} \right) = 162 \text{ \AA} \quad (\text{sphères de rayon moyen } \langle R \rangle \approx 110 \text{ \AA})$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \left(\frac{\pi}{180} \right) \left(\frac{\sqrt{U_{d,g}}}{8} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \right) = 2,2 \cdot 10^{-3} \quad (\text{valeur maximale de } \langle \varepsilon \rangle)$$

-) Traitement général dans le cas de contributions isotropes

On utilise les relations indiquées en V-1-4-5.

• pour le calcul de $\langle L \rangle$:

A partir des valeurs trouvées pour $Z_{L,g}$ et $Y_{L,l}$ on détermine les paramètres $H_L \cos \theta$ et η_L qui caractérise la fonction de Voigt correspondant à la taille des cristallites :

$$(H_L \cos \theta)^5 = Z_{L,g}^{5/2} + 2.69269 \cdot Z_{L,g}^2 \cdot Y_{L,l} + 2.42843 \cdot Z_{L,g}^{3/2} \cdot Y_{L,l}^2 + 4.47163 \cdot Z_{L,g} \cdot Y_{L,l}^3 + 0.07842 \cdot Z_{L,g}^{1/2} \cdot Y_{L,l}^4 + Y_{L,l}^5$$

$$\eta_L = 1.36603 \left(\frac{Y_{L,l}}{H_L \cos \theta} \right) - 0.47719 \left(\frac{Y_{L,l}}{H_L \cos \theta} \right)^2 + 0.11116 \left(\frac{Y_{L,l}}{H_L \cos \theta} \right)^3$$

et avec la relation de passage entre " β " et " H " en fonction du coefficient de mélange " η " vue en V-1-4-4 :

$$\beta_L \text{ (rad)} = \left(\frac{(\pi H_L) / 2}{\eta_L + (1 - \eta_L) \sqrt{\pi \ln 2}} \right) \left(\frac{\pi}{180} \right) = \frac{\lambda}{\langle L \rangle \cos \theta}$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle L \rangle = \lambda \left(\frac{\eta_L + (1 - \eta_L) \sqrt{\pi \ln 2}}{H_L \cos \theta} \right) \left(\frac{360}{\pi^2} \right)}$$

Remarque : on peut vérifier qu'à partir de cette expression on retrouve la formule du cas simplifié l.g. précédent avec $Z_{L,g} = 0$.

• pour le calcul de $\langle \varepsilon \rangle$:

A partir des valeurs trouvées pour $U_{d,g}$ et $X_{d,l}$ on détermine les paramètres $H_d / \tan \theta$ et η_d qui caractérise la fonction de Voigt correspondant aux microcontraintes :

$$\left(\frac{H_d}{\tan \theta} \right)^5 = U_{d,g}^{5/2} + 2.69269 \cdot U_{d,g}^2 \cdot X_{d,l} + 2.42843 \cdot U_{d,g}^{3/2} \cdot X_{d,l}^2 + 4.47163 \cdot U_{d,g} \cdot X_{d,l}^3 + 0.07842 \cdot U_{d,g}^{1/2} \cdot X_{d,l}^4 + X_{d,l}^5$$

$$\eta_d = 1.36603 \left(\frac{X_{d,l} \cdot \tan \theta}{H_d} \right) - 0.47719 \left(\frac{X_{d,l} \cdot \tan \theta}{H_d} \right)^2 + 0.11116 \left(\frac{X_{d,l} \cdot \tan \theta}{H_d} \right)^3$$

et avec la relation de passage entre " β " et " H " en fonction du coefficient de mélange " η " vue en V-1-4-4 :

$$\beta_d (\text{rad}) = \left(\frac{(\pi H_d) / 2}{\eta_d + (1 - \eta_d) \sqrt{\pi \ln 2}} \right) \left(\frac{\pi}{180} \right) = (4 \cdot \tan \theta) \langle \varepsilon \rangle$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle \varepsilon \rangle = \left(\frac{(\pi/8) \cdot (H_d / \tan \theta)}{\eta_d + (1 - \eta_d) \sqrt{\pi \ln 2}} \right) \left(\frac{\pi}{180} \right)}$$

Remarque : on peut vérifier qu'à partir de cette expression on retrouve la formule du cas simplifié l.g. précédent avec $X_{d,l} = 0$.

IX-2-4-3) Utilisation de la fonction TCH-Z dans le cas de contributions anisotropes

-) Dans le cas de contributions anisotropes, mises en évidence par exemple par des tracés de diagrammes de Williamson-Hall, les relations sont en général modifiées de la façon suivante :

$$H_g^2 = H_{\text{ins},g}^2 + U_{d,g}(\text{hkl}) \cdot \tan^2 \theta + Z_{L,g} / \cos^2 \theta$$

$$H_l = H_{\text{ins},l} + X_{d,l} \cdot \tan \theta + [Y_{L,l} + F_{L,l}(\text{hkl})] / \cos \theta$$

- Pour l'élargissement anisotrope des raies dû à la taille "L" des cristallites, seule la contribution lorentzienne "l", considérée majoritaire, est prise en compte via la fonction $F_{L,l}(\text{hkl})$, qui peut prendre diverses expressions suivant les vecteurs diffusion "R" envisagés.

Par exemples avec FULLPROF, pour les formes limites simples de types "pastilles" ou "cylindres allongés" (Fig. IX-14), la fonction $F_{L,l}(\text{hkl})$ prend les expressions respectives suivantes:

$$F_{L,l}(\text{hkl}) = A_{L,l} \cdot \cos \varphi \quad \text{pour les "pastilles"}$$

$$F_{L,l}(\text{hkl}) = A_{L,l} \cdot \sin \varphi \quad \text{pour les "cylindres allongés"}$$

" φ " angle aigu entre **R** et l'axe cristallographique privilégié (axe "c" sur la Fig. IX-14)

" $A_{L,l}$ " est une variable affuable

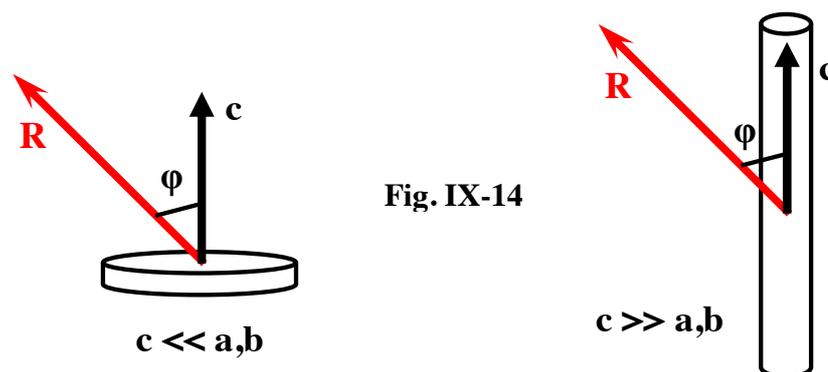


Fig. IX-14

- Pour l'élargissement anisotrope des raies dû aux microcontraintes, seule la contribution gaussienne, considérée majoritaire, est prise en compte via la fonction $U_{d,g}(\text{hkl})$. Cette fonction prend des valeurs différentes suivant l'orientation du vecteurs diffusion "R" envisagé par rapport aux directions identifiées pour les microcontraintes. Avec FULLPROF le nombre de variables affinales varie suivant le système cristallin concerné : 1 seule variable pour les systèmes cristallins avec des microcontraintes uniaxes, 8 variables pour une anisotropie générale dans le système monoclinique...

-) **Remarque:** lorsqu'une anisotropie relativement forte est observée et que les corrélations entre élargissements des raies et indices de Miller sont clairement établies, même si l'extraction des informations microstructurales n'est pas l'objectif premier, **les relations précédentes peuvent être utilisées dans le but d'améliorer la qualité d'un ajustement de type Le Bail ou Rietveld.**

Exemple : traitement par FULLPROF de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocristallisée [7]

Le groupe d'espace **R-3c** de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est vérifié sur le diffractogramme observé réalisé avec $\lambda\text{K}\alpha\text{-Co}$.

Les largeurs intégrales individuelles des différents pics sont déterminées par ajustements à l'aide d'une fonction pseudo-Voigt. Le diagramme de Williamson-Hall ($\beta\cos\theta = f(\sin\theta)$) correspondant permet de considérer que **l'élargissement est anisotrope**. Les points expérimentaux se répartissent autour de deux droites suivant les valeurs particulières des indices de Miller (hkl) :

- **une première droite avec des largeurs intégrales " β " plus faibles pour les réflexions (hk0) (ou (hkl) avec $h,k \gg l$).**
- **une deuxième droite avec des largeurs intégrales " β " plus fortes pour les réflexions (00l) (ou (hkl) avec $h,k \ll l$).**

Ces observations indiquent une **dimension de cristallites plus faible suivant l'axe "c" que celles parallèles au plan (a,b).**

Les deux droites sont quasi parallèles à l'axe des abscisses. On peut donc négliger l'influence des microcontraintes.

La Fig. IX-15 montre le résultat de l'affinement Le Bail avec la **fonction 7 de FULLPROF**, dans le cas de **l'hypothèse isotrope**, avec les contributions des microcontraintes négligées ($U_{d,g}=X_{d,l}=0$) et la seule contribution lorentzienne des "tailles de cristallites" prise en compte ($Z_{L,g}=0$) : $H_{mat} = Y_{L,l} / \cos\theta$.

Le "zoom" de la figure montre que pour la réflexion (104) ($h,k < l$) on a bien $H_{obs} > H_{cal}$, alors que pour la réflexion (110) ($h,k > l$) $H_{obs} < H_{cal}$.

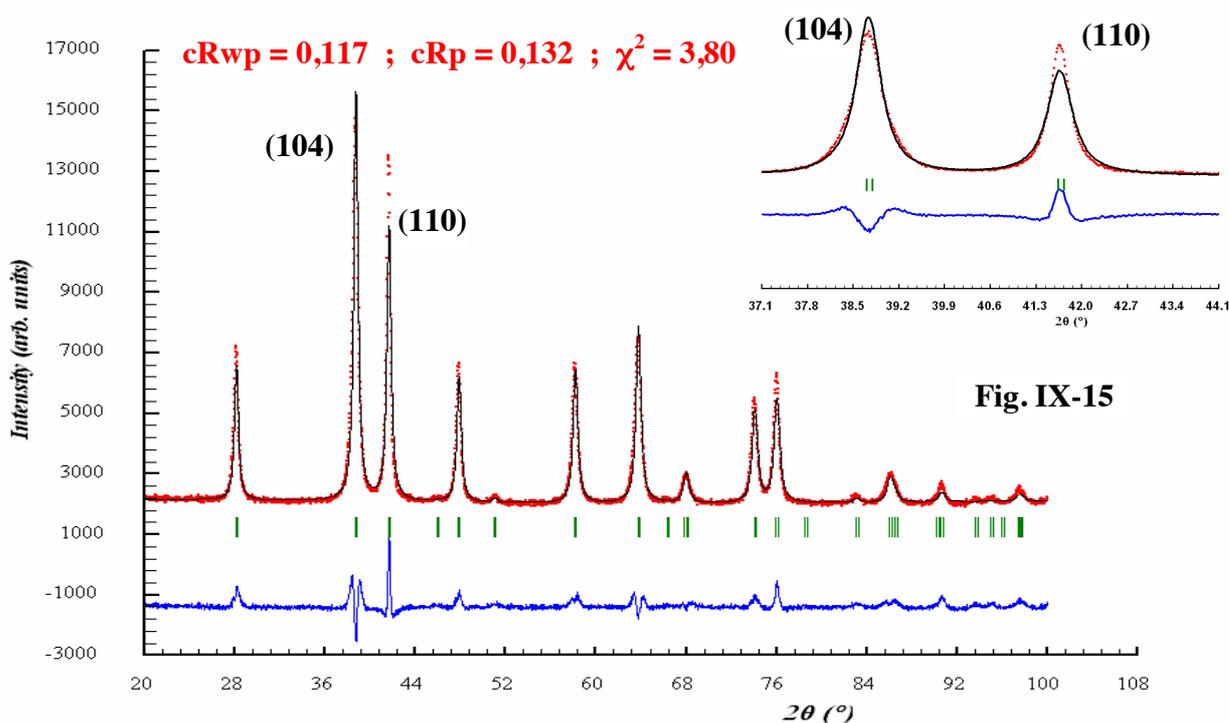


Fig. IX-15

On peut donc formuler l'hypothèse de **crystallites anisotropes de type pastilles cylindriques aplaties suivant l'axe "c"**, toujours avec les contributions des microcontraintes négligées ($U_{d,g}=X_{d,l}=0$) et la seule contribution anisotrope lorentzienne des "tailles de cristallites" prise en compte ($Z_{L,g}=0$) :

$$H_{mat} = [Y_{L,l} + F_{L,l}(hkl)]/\cos\theta \quad \text{avec ici} \quad F_{L,l}(hkl) = A_{L,l} \cdot \cos\phi \quad (\text{Fig. IX-14})$$

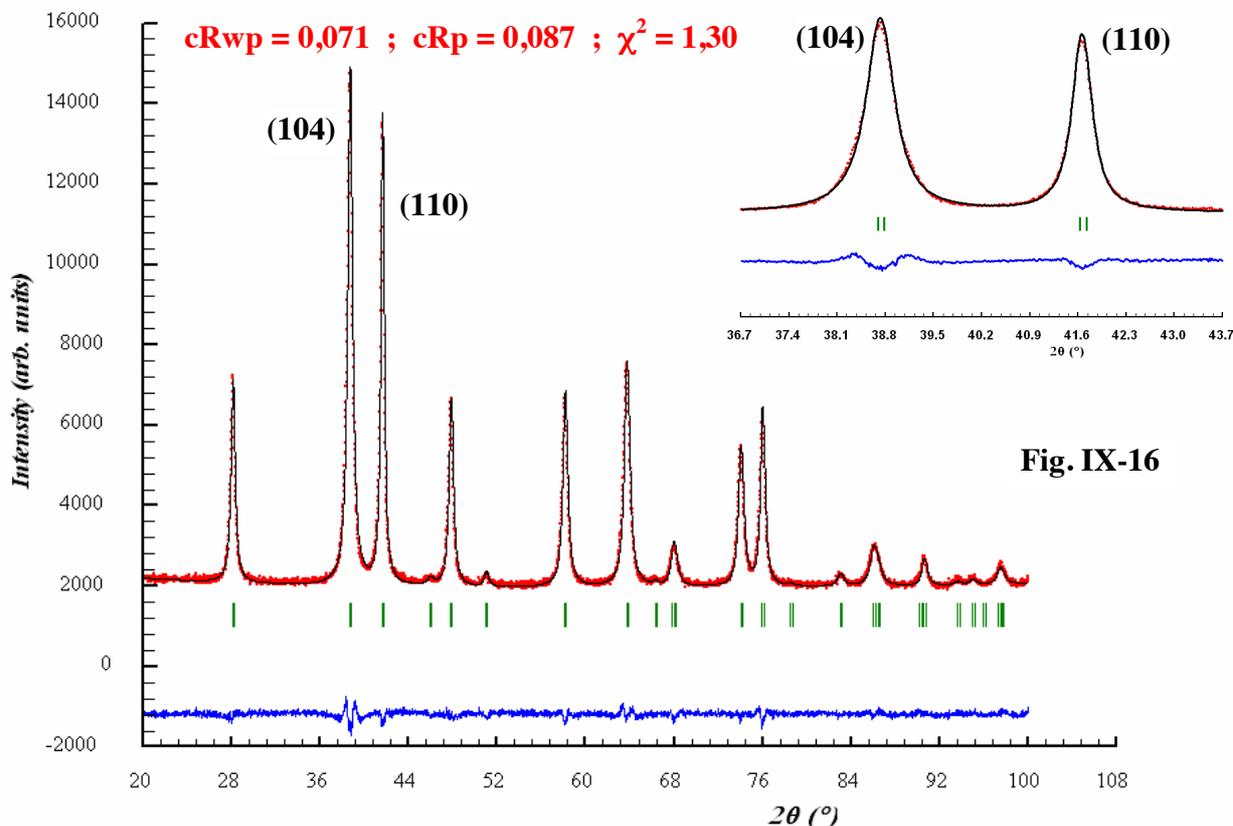
fichier *.pcr de l'affinement de "type Le Bail" utilisé par FULLPROF :

```

COMM alpha-Fe2O3 R-3C
! Current global Chi2 (Bragg contrib.)= 1.397
! Files => DAT-file: 14arieco, PCR-file: 14ariecoplaq
! Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  0 7 1 0 0 0 0 1 0 0 1 4 0 0 0 0 0 0 0 0
!
! Resolution file for Pattern# 1
LAB6INSCO_PF_IRF ← fichier *.IRF (Hins,g et Hins,l)
! Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0 0 1 0 2 0 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 1
!
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz ->Patt# 1
  1.789010 1.792900 0.5000 70.000 16.0000 0.7998 0.0000 50.00 0.0000
!
! NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
  10 0.30 0.80 0.80 0.80 0.80 20.0175 0.017000 99.9855 0.000 0.000
!
  14 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
  -0.04995 11.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0
! Background coefficients/codes for Pattern# 1
  1975.9 14.673 124.99 231.96 1153.7 247.68
  21.000 31.000 41.000 51.000 61.000 71.000
  
```

```

-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 0.14
-----
Fe2O3-aniso
!
! Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
  0 0 0 0.0 0.0 1.0 2 2 0 0 0 0.000 0 7 1
!
! Jvi Jdi Hel Sol Mom Ter Brind RMua RMub RMuc Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift
  0 0 0 0 0 0 1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0 0 0
!
R-3 C <-Space group symbol
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
  1.0000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
  0.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y Z
  0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.263225 0.000000 3.074000 1
  0.000 0.000 0.000 120.000 101.000 101.000 0.000 111.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
  5.034526 5.034526 13.753055 90.000000 90.000000 120.000000
  81.00000 81.00000 91.00000 0.00000 0.00000 81.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 S_L D_L
  0.00000 0.00000 0.01000 0.00500 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 131.00 141.00 0.00 0.00 0.00 0.00
  0.0000 0.0000 1.0000 Platelet-Needle vector (Size) ← "plaquettes"
  
```



La Fig. IX-16 montre le résultat de l'affinement Le Bail obtenu avec la fonction 7 de FULLPROF dans ces conditions. **La prise en compte de l'anisotropie d'élargissement des raies peut être observée sur le "zoom" de cette figure** (par comparaison avec celui de la figure IX-15), **et elle se traduit par une amélioration très sensible des indices de qualité.** Les valeurs des variables affinées indiquent une "pastille moyenne" de $\approx 24\text{nm}$ de diamètre et de $\approx 14\text{nm}$ d'épaisseur suivant "c".

Résumés et conclusions pratiques sur ce chapitre

- ⇒ **une étude microstructurale d'un composé ne peut être valablement envisagée que si les raies de son diffractogramme présentent des élargissements assez nettement supérieurs à ceux de la fonction instrumentale.** Cette fonction instrumentale est obtenue à partir du diffractogramme d'un composé de référence bien cristallisé, réalisé dans les **mêmes conditions expérimentales.**
- ⇒ **que signifie une valeur annoncée de "taille des cristallites" déduite de la diffraction des RX?**
- c'est au mieux une **valeur moyenne de la taille des domaines cohérents** d'une distribution supposée **unimodale** de cristallites.
 - la valeur moyenne obtenue est celle du conditionnement du produit utilisé pour la réalisation du diffractogramme. **La taille moyenne des domaines cohérents après broyage au mortier n'est plus celle du produit au sortir de sa préparation!**
 - il est anormal d'annoncer une taille moyenne des "particules" de poudre (déduite par exemple d'images de microscopie électronique à balayage) inférieure à celle des domaines cohérents obtenue à partir de cette même poudre!
 - que ce soit pour des valeurs déduites de l'étude du profil global du diffractogramme observé, et à fortiori de la simple utilisation de la "loi de Scherrer", il faut avoir conscience des hypothèses mises en jeu et utiliser les "arrondis" nécessaires. Une estimation de la précision espérée est souvent difficile (elle peut être abordée par la comparaison de plusieurs résultats), mais **il faut essayer de se limiter à une présentation raisonnable et éviter les chiffres non significatifs.**
- ⇒ **études basées sur l'analyse du profil global du diffractogramme**
- dans le cas d'utilisation d'une fonction analytique pour simuler la raie de diffraction l'analyse permet d'accéder à $\langle L \rangle_V$ et à la valeur maximum de $\langle \epsilon \rangle$.
 - le tracé du diagramme de Williamson-Hall (**hypothèse l.l.l.**) constitue un outil simple qui permet de discuter la présence des deux sources d'élargissement (tailles des cristallites et microcontraintes) et de voir si cet élargissement est isotrope ou anisotrope (fonction des indices (hkl)).
 - pour extraire de l'observation de l'élargissement des raies des informations relatives aux tailles des cristallites et aux microcontraintes, l'approche "sans contraintes structurales" (ajustement Le Bail) est suffisant.
 - **le traitement simplifié, isotrope ou anisotrope avec l'hypothèse l.g.** (contribution uniquement lorentzienne de la taille des cristallites ; contribution uniquement gaussienne des microcontraintes), **est souvent une approche pertinente suffisante.**

Bibliographie du chapitre IX

- [1] LaB₆ SRM 660a, NIST, Gaithersburg, MD 20899, Etats-Unis
- [2] ROISNEL T. and RODRIGUEZ-CARVAJAL J., Proceedings of EPDIC 7, 118-123 (2000)
- [3] SCHERRER P., Nach. Gesell. Wissens. Gott. Math. Phys., 1-2, 96-100 (1918)
- [4] LE NESTOUR A., GAUDON M., VILLENEUVE G., DATURI M., ANDRIESEN and DEMOURGUES A., Inorg. Chem., 46, 4067-4078 (2007)
- [5] WILLIAMSON G.K. and HALL W.H., Acta Metallurg., 1, 22-23 (1953)
- [6] DE KEIJSER T.H., LANGFORD J.I., MITTEMEIJER E.J. and VOGELS A.B.P., J. Appl. Cryst., 15, 308-314 (1982)
- [7] PAILHE N., MAJIMEL J., PECHEV S., GRAVEREAU P., GAUDON M. and DEMOURGUES A., J. Phys. Chem. C, 112, 19217-19223 (2008)

Annexe 1 : Sur le codage des variables utilisé dans le programme FULLPROF

A1-I : Codage des variables affinées

Le codage des variables , défini à partir du nombre entier "m" et du nombre décimal algébrique "p" est du type :

$$\text{(signe de p)(} 10m + |p| \text{)} \quad (\text{ex : } -40.5 \text{ avec } m=4 \text{ et } p=-0,50)$$

"m" est le numéro de la variable

"p" intervient dans le calcul de l'incrément de la variable lors des cycles d'affinement successifs :

$$x_i' = x_i + k \cdot \delta(x_i)$$

avec $k = f \times p$

f : freins spécifiques définis sur la ligne 5 du fichier *.pcr, suivant les types de variables (coordonnées réduites, taux d'occupation des sites, paramètres de déplacements atomiques isotropes ou anisotropes, paramètres de maille, fond continu, etc...)

p : valeur définie dans le codage de la variable

A1-II : Exemples de codage

type :	x	-x	z	
valeurs de départ :	0.137	-0.137	0.530	
codages :	41.0	-41.0	51.0	
ou	40.2	-40.2	50.6	etc...

type :	x	2x	z	
valeurs de départ :	0.230	0.460	0.889	
codages :	31.0	32.0	41.0	
ou	30.2	30.4	41.0	etc...

Exemple de la répartition de 2 types d'atomes Sr et K , dans la proportion 2Sr pour 1K , sur 2 sites différents (1) et (2) dont les taux d'occupation maximum relatifs sont $\tau_1=0,25$ et $\tau_2=0,50$:

site occupé	type d'atomes	τ	codage
1	Sr1	0.230	71.0
1	K1	0.020	-71.0
2	Sr2	0.270	-71.0
2	K2	0.230	71.0

avec ces codages de la seule variable 7, pour les cycles successifs d'affinement : $\Sigma\tau$ sur site (1) reste égal à 0.25 ; $\Sigma\tau$ sur site (2) reste égal à 0.50 ; $\Sigma\tau_{Sr}$ reste égal à 0.50 ; $\Sigma\tau_K$ reste égal à 0.25 .

A1-III : Remarque sur le codage des paramètres de maille

L'utilisateur débutant non averti est assez souvent troublé par le codage qui accompagne l'indication des valeurs des paramètres de la maille hexagonale. Un exemple peut être trouvé dans le fichier *.pcr de l'hématite α -Fe₂O₃ donné en IX-2-4-3 :

a	b	c	alpha	beta	gamma #Cell info
5.034526	5.034526	13.753055	90.000	90.000	120.000
81.000	81.000	91.000	0.000	0.000	81.000

Le codage de l'angle $\gamma = 120^\circ$ avec le même numéro de variable que pour **a** et **b** (ici le n°8) paraît souvent insolite! En fait ce codage ne concerne pas les valeurs de **a**, **b**, **c**, **α** , **β** et **γ** mais celles des coefficients **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F** et **G** du développement de $1/d^2$ en fonction des indices de Miller :

$$1/d^2 = |R|^2 = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dkl + Elh + Fhk$$

où **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F** sont des produits scalaires entre les vecteurs de base du réseau réciproque:

$$A = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a}^* = a^{*2}, B = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b}^* = b^{*2}, C = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c}^* = c^{*2}, D = 2(\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c}^*), E = 2(\mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a}^*), F = 2(\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^*)$$

Pour les 7 métriques de mailles P (I-4) on a donc :

$$\text{triclinique : } A \neq B \neq C \neq D \neq E \neq F$$

$$\text{monoclinique : } A \neq B \neq C \neq E ; D = F = 0$$

$$\text{orthorhombique : } A \neq B \neq C ; D = E = F = 0$$

$$\text{rhomboédrique : } A = B = C ; D = E = F$$

$$\text{quadratique : } A = B \neq C ; D = E = F = 0$$

$$\text{hexagonal : } A = B = F \neq C ; D = E = 0 \quad (F = 2\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* \cos(60^\circ) = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* = A = B)$$

$$\text{cubique : } A = B = C ; D = E = F = 0$$

Annexe 2 : Sur la précision des résultats

En général la précision sur un résultat peut être indiquée par une "incertitude" ou un "écart-type". Par exemple on peut trouver la valeur d'un paramètre de maille "a" donnée par l'expression :

$$a = 4,2571 \pm 0,0003 \text{ \AA} \text{ ou } a = (42571 \pm 3)10^{-4} \text{ \AA}$$

ou par l'expression : $a = 4,2571(3) \text{ \AA}$

La première écriture (avec \pm) correspond à l'évaluation d'une incertitude et à la définition d'un intervalle où on a 100% de chances de trouver la vraie valeur de "a". La deuxième écriture utilise un écart-type (valeur entre parenthèses) qui permet de définir des intervalles associés à des probabilités de présence de la vraie valeur de "a". Cette annexe présente une introduction succincte sur l'origine et l'évaluation de ces deux types de présentations.

A2-I : Erreurs et incertitudes

Mesures (ou évaluations) directes ou indirectes

Une mesure directe de la valeur "g" de la grandeur "G" peut être obtenue par lecture d'un "appareil de mesure", ou à partir d'un enregistrement étalonné, etc...

Une mesure indirecte est déduite d'une ou plusieurs autres grandeurs qui ont fait l'objet d'évaluations directes. Elle fait donc intervenir une "relation" entre ces différentes grandeurs.

Exemple 1 : une distance réticulaire d_{hkl} peut être déduite, à l'aide de la relation de Bragg, de la lecture de "2 θ " sur un diffractogramme, et de la connaissance de la longueur d'onde " λ " utilisée:

$$d_{hkl} = \lambda / (2 \cdot \sin\theta)$$

Exemple 2 : la distance L_{AB} entre deux atomes "A" et "B" de coordonnées réduites x_A et x_B sur l'axe **a** (paramètre **a**) est obtenue par la relation:

$$L_{AB} = x_B a - x_A a$$

Classification des erreurs

- **erreurs systématiques** : pour une série de mesures du même type ces erreurs se produisent toujours dans le même sens. Exemple : un "zéro" mécanique mal réglé d'un diffractomètre produira des lectures d'angles de Bragg systématiquement par excès (ou par défaut).

En pratique, les sources de ce type d'erreurs doivent être recherchées et corrigées.

- **erreurs accidentelles (ou fortuites)** : le sens de ces erreurs, imputables aux conditions expérimentales et/ou à l'opérateur, est aléatoire et donc inconnu.

- **erreur absolue** : l'erreur absolue sur une grandeur "g" est la différence entre la valeur " g_a " adoptée comme résultat et la valeur réelle " g_e " : $\delta g = g_a - g_e$. Le nombre relatif δg s'exprime dans la même unité que g.

- **erreur relative** : c'est le rapport de l'erreur absolue δg à la valeur réelle " g_e " : $\delta g/g_e$. C'est un nombre relatif sans dimension qu'on exprime en général en pourcentage.

Incertitudes

- généralement la valeur exacte " g_e " est inconnue et par conséquent δg , valeur et signe, aussi.

- **incertitude absolue** : c'est une valeur positive Δg qui permet de définir, autour de la valeur g_a adoptée comme résultat, un intervalle ($g_a - \Delta g$, $g_a + \Delta g$) où la probabilité de présence de g_e est pratiquement égale à 1.

- **incertitude relative** : c'est la valeur positive sans dimension $\Delta g/g_a$.

Evaluations des incertitudes

- cas d'une mesure directe :

La méthode d'évaluation de l'incertitude absolue est le plus souvent au cas par cas:

-utilisation d'un appareil de mesure : Δg est donnée par la classe de l'appareil.

-mesure répétitive g_i de g : g_a est la moyenne des valeurs obtenues et Δg la moyenne des valeurs absolues des écarts $|g_i - g_a|$.

-observation d'un diffractogramme de poudre : l'évaluation de $\Delta(2\theta)$ sur la position d'un pic dépend de la technique de localisation utilisée et...de l'expérimentateur!

-etc...

- cas d'une mesure indirecte :

" g_a " est obtenue de façon indirecte, par une fonction " f ", à partir de mesures directes de grandeurs " a ", " b ", " c ", .. ($g = f(a,b,c,...)$) pour lesquelles on dispose des incertitudes absolues $\Delta a, \Delta b, \Delta c...$

Principes du calcul des incertitudes sur une mesure indirecte

Sachant que $g = f(a,b,c,...)$ et que les incertitudes absolues sur les variables $a,b,c,...$ sont $\Delta a, \Delta b, \Delta c...$, comment en déduire l'incertitude Δg ?

Le principe du calcul repose sur l'idée que les incertitudes relatives sont faibles et que les " Δ " peuvent être assimilés à des éléments différentiels.

étape 1 : calculs de différentielles

- différentielle totale exacte " δf " qui conduira à l'expression de l'incertitude absolue. Les cas favorables sont les expressions de " f " où les variables interviennent de façon séparées dans des sommes ou des différences.

- différentielle logarithmique " $\delta f/f$ " qui conduira à l'expression de l'incertitude relative. Les cas favorables sont les expressions de " f " où les variables interviennent dans des produits ou des rapports.

étape 2 : séparation des variables indépendantes

Il faut regrouper les termes correspondants aux différentes variables indépendantes de façon à bien définir les coefficients de " δa ", " δb ", " δc " ...

étape 3 : erreur maximum possible

L'expression précédente est une expression algébrique (δx peut être >0 , <0 ou nul) où les différentes sources d'erreurs sont séparées. L'erreur maximum possible correspond au cas (peu probable) où toutes les sources d'erreurs sont dans le même sens. Elle est obtenue en faisant la somme des valeurs absolues des différents termes où on a remplacé les " δ " par les " Δ " positifs. Les signes présents dans les coefficients des différents terme d'erreurs doivent par contre être conservés. Ils sont sûrs (probabilité = 1) et traduisent des phénomènes de "compensations" ou "d'aggravations" d'erreurs induits par la variable concernée dans l'expression de " f ".

Exemple 1 : $d_{hkl} = \lambda/(2 \cdot \sin\theta)$ - incertitude sur " d " ?

étape 1 : cas favorable au passage par les différentielles logarithmiques.

$$\frac{\delta d}{d} = \frac{\delta \lambda}{\lambda} - \frac{\cos \theta \cdot \delta \theta}{\sin \theta} = \frac{\delta \lambda}{\lambda} - \cot \theta \cdot \delta \theta$$

étape 2 : inutile - la séparation des variables est faite

étape 3 :

$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} + \cot \theta \cdot \Delta \theta \quad (\Delta \theta \text{ en radians}) \quad \dots(1)$

Exemple 2 : $L_{AB} = x_B a - x_A a$ - incertitude sur " L_{AB} "?

étape 1 : $\delta L_{AB} = a \cdot \delta x_B + x_B \cdot \delta a - a \cdot \delta x_A - x_A \cdot \delta a$

étape 2 : $\delta L_{AB} = a \cdot \delta x_B - a \cdot \delta x_A + (x_B - x_A) \cdot \delta a$

étape 3 : $\Delta L_{AB} = a \cdot \Delta x_B + a \cdot \Delta x_A + |x_B - x_A| \cdot \Delta a \dots(2)$

Présentation des résultats

La calculatrice donne, pour l'évaluation adoptée de la mesure indirecte " g_a ", un nombre surabondant de chiffres. **Il ne faut conserver que ceux susceptibles d'être "significatifs"**.

L'incertitude absolue " Δg_a " correspond au cas peu probable de l'erreur maximum envisageable. Il est donc absurde de l'établir avec une trop grande précision et certains proposent de l'arrondir en majorant avec un seul chiffre. Pour notre part **nous proposons de présenter cet arrondi avec un nombre de 2 chiffres multiple de 5. " g_a " doit alors être présenté en conservant les chiffres jusqu'au rang sur lequel porte l'incertitude arrondie.**

Les valeurs non arrondies de " g_a " et de " Δg_a " définissent un intervalle initial où la probabilité de présence de la valeur exacte " g_e " est pratiquement égale à 1. **Le nouvel intervalle obtenu avec les valeurs arrondies majorées doit inclure cet intervalle initial.**

Exemple :

Un calcul de paramètre " a " de maille cristalline conduit à : $a = 5,018732... \text{Å}$

L'estimation de l'incertitude absolue est : $\Delta a = 0,002947... \text{Å}$, ce qui définit un intervalle :
 $5,015785... < a (\text{Å}) < 5,021679...$

Avec un arrondi à 2 chiffres multiple de 5 pour Δa , on ne retient que 4 décimales pour a :

$$a = 5,0185 \text{ Å}$$

Pour Δa il faut adopter $\Delta a = 0,0035 \text{ Å}$ (et non $\Delta a = 0,0030 \text{ Å}$) pour que le nouvel intervalle ainsi arrondi ($5,0150 < a (\text{Å}) < 5,0220$) englobe l'intervalle initial.

Écriture du résultat final:

La présentation du résultat final doit être homogène. On préférera :

$$a = (5,0185 \pm 0,0035) \text{ Å} \text{ ou } a = (0,50185 \pm 0,00035) \text{ nm (S.I.)}$$

plutôt que par exemple $a = (5,0185 \pm 35 \cdot 10^{-4}) \text{ Å}$.

Remarque :

La présentation d'un résultat doit être consécutive à une bonne analyse, non seulement des erreurs systématiques de mesure mais aussi aux différentes causes possibles de variations de ce résultat. Par exemple **l'annonce d'une valeur de paramètre de maille doit tenir compte d'une éventuelle dilatométrie et être accompagnée de la précision de la température à laquelle la mesure est faite.** Pour des composés minéraux il n'est pas rare (MgO, Al₂O₃...) d'observer des variations relatives $\Delta a/a \approx 10^{-5}$ pour 1K à partir de la température ambiante. Soit pour $a \approx 10 \text{ Å}$ une variation possible $\Delta a \approx 0,0001 \text{ Å}$ pour 1K. **Il sera donc anormal de donner ce paramètre avec plus de 4 décimales sans être précis sur la température!**

A2-II : Ecart-types

Caractérisation d'une variable aléatoire continue

- densité de probabilité $f(x)$

Une variable aléatoire continue X qui prend toutes les valeurs de l'intervalle $[a, b[$ est caractérisée par sa densité de probabilité $f(x)$ telle que : $\text{Pr ob}(a \leq X < b) = \int_a^b f(x) dx$

- moyenne théorique (ou Espérance Mathématique)

La **moyenne théorique** ou **Espérance Mathématique** $E(X)$ de X est un nombre autour duquel se répartissent les valeurs possibles de X . C'est un paramètre de "position" défini par :

$$E(X) = \int_a^b x.f(x)dx$$

- variance – écart-type

La **variance de X** ($\text{var}(X)$) est un paramètre de "dispersion" noté $V(X)$ défini par :

$$\text{var}(X) = V(X) = E[(X - E(X))^2] = \int_a^b (x - E(X))^2 f(x)dx$$

propriété : $V(X) = E(X^2) - (E(X))^2$

L'écart-type σ est la racine carrée de la variance :

$$\sigma = [V(X)]^{1/2}$$

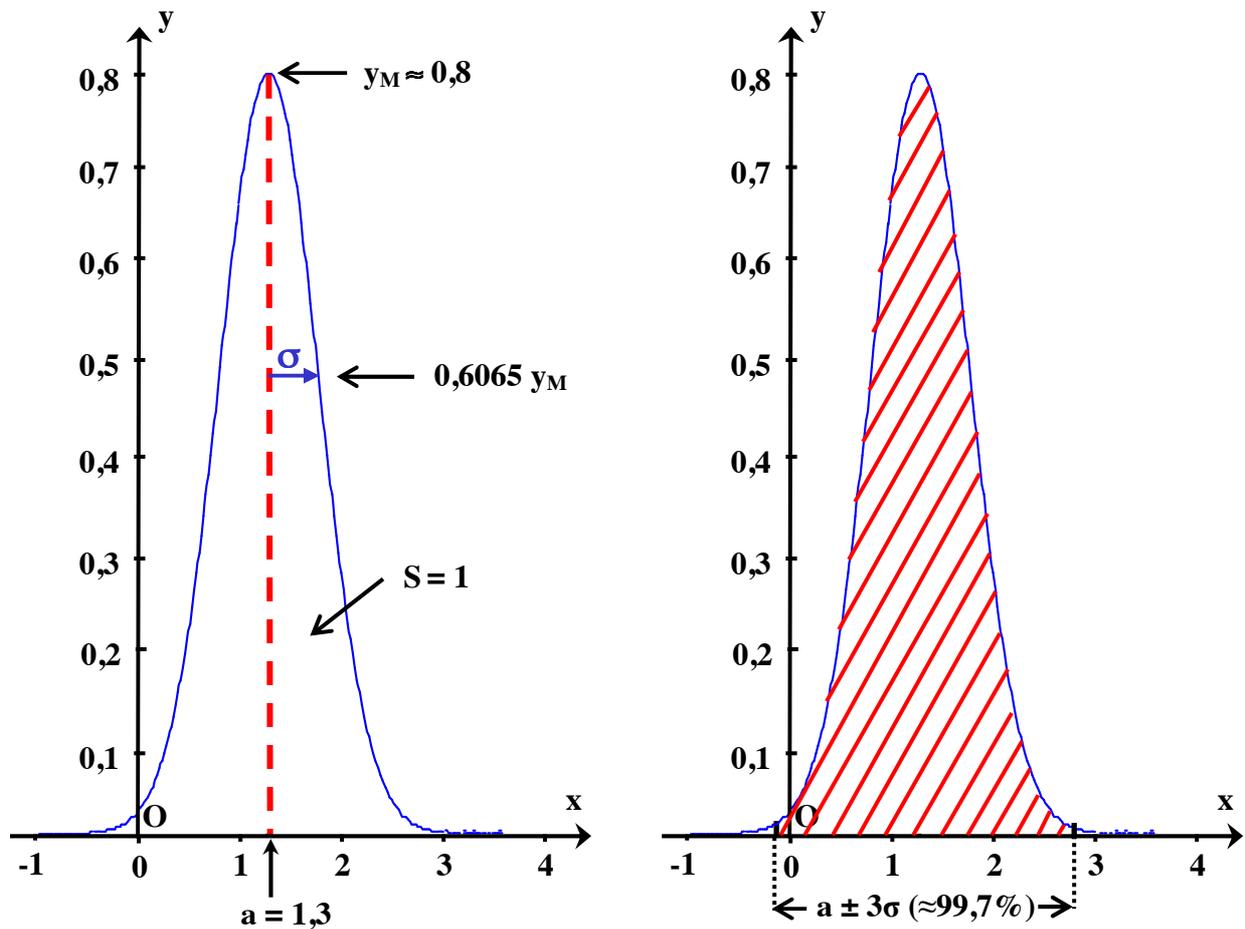
En anglais les écarts-types sont souvent notés "e.s.d." (estimated standard deviation)

- variance et écart-type dans le cas de la loi de distribution normale ou loi de Gauss (V-1-4-2)

Une loi de distribution gaussienne normalisée (surface $S=1$) est caractérisée par sa valeur centrale "a" (espérance mathématique $E(X)=a$), et son écart type " σ " (variance $V(X)=\sigma^2$) :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-a}{\sigma}\right)^2}$$

Dans le cas de la figure ci-dessous : $a = 1,3$ et $\sigma = 0,5$.



Avec la loi de distribution normale la probabilité est de :

- ≈68,3% pour que la valeur soit comprise entre $a-\sigma$ et $a+\sigma$
- ≈95,4% pour que la valeur soit comprise entre $a-2\sigma$ et $a+2\sigma$
- ≈99,7% pour que la valeur soit comprise entre $a-3\sigma$ et $a+3\sigma$

En pratique on peut donc considérer que l'incertitude absolue " Δa " sur la grandeur " a " équivaut à 3 écarts-types : $\Delta a \approx 3\sigma$.

Exemple :

$$a = 4,2571(3) \text{ \AA} \leftrightarrow a = 4,257 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

- covariance est corrélation

Quand deux variables X et Y ne sont pas indépendantes elles sont dites "corrélées". La covariance de X et Y est définie par :

$$\text{cov}(X, Y) = E[(X - E(X)) \cdot (Y - E(Y))] = E(XY) - E(X) \cdot E(Y)$$

remarque : $\text{var}(X) = \text{cov}(X, X)$

Le "coefficient de corrélation $r(X, Y)$ " des deux variables X et Y est défini par :

$$r(X, Y) = \frac{\text{cov}(X, Y)}{\sigma(X) \cdot \sigma(Y)}$$

Formule de propagation des erreurs

Si les variances et covariances d'un jeu de variables ($x_1, \dots, x_i, \dots, x_n$) sont connues, on peut calculer les variances et covariances de deux fonctions "f" et "g" de ces variables avec l'équation :

$$\text{cov}(f, g) = \sum \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial g}{\partial x_j} \cdot \text{cov}(x_i, x_j) \quad (\text{sommation sur tous les couples } (i, j))$$

- remarque

Si $f \equiv g$:

$$\text{cov}(f, f) = \text{var}(f) = \sigma^2(f) = \sum \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial f}{\partial x_j} \cdot \text{cov}(x_i, x_j)$$

Si de plus les variables " x_i " sont indépendantes $\Rightarrow \text{cov}(x_i, x_j) = 0$ quand $i \neq j$ et :

$$\sigma^2(f) = \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot \text{cov}(x_i, x_i) = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 \cdot \sigma^2(x_i)$$

- combinaison linéaire de variables aléatoires indépendantes : **théorème de l'addition des variables**

$$f = a_1 x_1 + a_2 x_2 + \dots + a_n x_n$$

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = a_i \Rightarrow \sigma^2(f) = \sum_i a_i^2 \cdot \sigma^2(x_i)$$

- exemples d'applications de la formule de propagation des erreurs

On se limitera à des exemples de calculs d'écarts-types sur des évaluations indirectes à partir de variables aléatoires indépendantes donc telles que $\text{cov}(x_i, x_j) = 0$ si $i \neq j$.

Exemple 1 : $d = \lambda/(2 \cdot \sin\theta) \Rightarrow f = \ln(d) = \ln(\lambda) - \ln(2 \sin\theta)$

$$\sigma^2(f) = \frac{\sigma^2(d)}{d^2} = \left(\frac{\partial f}{\partial \lambda}\right)^2 \cdot \sigma^2(\lambda) + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)^2 \cdot \sigma^2(\theta)$$

$$\boxed{\frac{\sigma^2(d)}{d^2} = \frac{\sigma^2(\lambda)}{\lambda^2} + (\cot \text{an}\theta)^2 \cdot \sigma^2(\theta) \quad (\sigma(\theta) \text{ en radians})} \dots(3)$$

Exemple 2 : $f = L = x_{BA} - x_{Aa}$

$$\sigma^2(L) = \left(\frac{\partial L}{\partial a}\right)^2 \cdot \sigma^2(a) + \left(\frac{\partial L}{\partial x_B}\right)^2 \cdot \sigma^2(x_B) + \left(\frac{\partial L}{\partial x_A}\right)^2 \cdot \sigma^2(x_A)$$

$$\boxed{\sigma^2(L) = (x_B - x_A)^2 \cdot \sigma^2(a) + a^2 \cdot \sigma^2(x_B) + a^2 \cdot \sigma^2(x_A)} \dots(4)$$

Exemple 3 : volume "V" d'une maille hexagonale de paramètres $a=b, c, 90^\circ, 90^\circ, 120^\circ$:

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \Rightarrow f = \ln V = \ln \frac{\sqrt{3}}{2} + 2 \ln a + \ln c$$

$$\sigma^2(f) = \frac{\sigma^2(V)}{V^2} = \left(\frac{\partial f}{\partial a}\right)^2 \cdot \sigma^2(a) + \left(\frac{\partial f}{\partial c}\right)^2 \cdot \sigma^2(c)$$

$$\boxed{\frac{\sigma^2(V)}{V^2} = 4 \frac{\sigma^2(a)}{a^2} + \frac{\sigma^2(c)}{c^2}}$$

remarque : les formes quadratiques obtenues pour les variances dans les relations (3) et (4) peuvent être comparées aux formes linéaires des relations correspondantes (1) et (2) pour les incertitudes.

A2-III : Ecart-types déduits de la méthode des moindres carrés

Rappel du principe de la méthode – obtention du système d'équations normales (V-2-1)

Dans le cas de l'ajustement de diffractogrammes la fonction de coût minimisée est :

$$S = \sum_{i=1}^n \omega_i (y_{i,\text{obs}} - y_{i,c})^2 \quad \text{avec} \quad \omega_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$$

n : nombre d'observations

i : numéro du pas de mesure (il lui correspond la valeur $(2\theta)_i$; i varie de 1 à n)

$y_{i,\text{obs}}$: nombre de coups observé au pas "i"

$y_{i,c}$: nombre de coups total calculé au pas "i"

σ_i : écart type sur y_i (en statistique de comptage, la variance σ_i^2 est égale à y_i)

Les valeurs retenues pour les **m** variables x_j (j de 1 à m) sont celles qui conduisent au minimum de S

défini par les **m** équations du type $\frac{\partial S}{\partial x_j} = 0$.

$$S = \sum_{i=1}^n \omega_i (y_{i,obs} - y_{i,c})^2 \quad \text{avec} \quad y_{i,c} = y_{i,c}(x_1, x_2, \dots, x_m)$$

$$\frac{\partial S}{\partial x_j} = \sum_i -2\omega_i (y_{i,obs} - y_{i,c}) \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_j} = 0$$

A partir d'une hypothèse proche de la solution finale on procède à une linéarisation du système à l'aide d'un développement de Taylor au 1^{er} ordre. Si pour un cycle donné de l'affinement par moindres carrés \hat{x}_j constitue l'approche de la variable x_j et $\hat{y}_{i,c}$ celle de la valeur correspondante de $y_{i,c}$, calculée avec l'ensemble des variables \hat{x}_j , pour le cycle suivant de moindres carrés on utilise :

$$x_j = \hat{x}_j + \delta x_j \quad \text{et} \quad \Delta y_i = y_{i,obs} - \hat{y}_{i,c}$$

Les m inconnues du système d'"équations normales" sont alors les variations δx_j ($\delta x_1, \dots, \delta x_j, \dots, \delta x_m$) sur les valeurs des variables :

$$1^{\text{ère}} \text{ ligne } (\delta S / \delta x_1 = 0) : \sum_{j=1}^m \left[\sum_{i=1}^n \omega_i \cdot \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_1} \cdot \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_j} \right] \cdot \delta x_j = \sum_{i=1}^n \omega_i \cdot \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_1} \cdot \Delta y_i$$

$$k^{\text{ème}} \text{ ligne } (\delta S / \delta x_k = 0) : \sum_{j=1}^m \left[\sum_{i=1}^n \omega_i \cdot \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_j} \right] \cdot \delta x_j = \sum_{i=1}^n \omega_i \cdot \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_k} \cdot \Delta y_i$$

$$m^{\text{ème}} \text{ ligne } (\delta S / \delta x_m = 0) : \sum_{j=1}^m \left[\sum_{i=1}^n \omega_i \cdot \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_m} \cdot \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_j} \right] \cdot \delta x_j = \sum_{i=1}^n \omega_i \cdot \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_m} \cdot \Delta y_i$$

Ce système peut s'écrire sous forme matricielle : $A_{kj} \cdot \vec{\delta x} = \vec{V}$

$$A_{kj} : \text{matrice carrée symétrique avec } a_{k,j} = \sum_{i=1}^n \omega_i \cdot \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_j} = a_{j,k}$$

$\vec{\delta x}$: vecteur colonne de composantes δx_j

$$\vec{V} : \text{vecteur colonne de composantes } V_k = \sum_{i=1}^n \omega_i \cdot \frac{\partial y_{i,c}}{\partial x_k} \cdot \Delta y_i$$

Matrice des variances et covariances

La matrice "C" des variances et covariances est donnée par :

$$C = A^{-1} \cdot \frac{1}{n-m} \left(\sum_{i=1}^n \omega_i \cdot \Delta y_i^2 \right)$$

où A^{-1} est la matrice inverse de la matrice A du système d'équations normales.

On a alors :

$$\text{cov}(x_i, x_j) = c_{ij} \Rightarrow \sigma^2(x_k) = c_{kk} = (A^{-1})_{kk} \cdot \frac{1}{n-m} \left(\sum_{i=1}^n \omega_i \cdot \Delta y_i^2 \right)$$

Les termes extradiagonaux " a_{ij} " de la matrice A, constitués de sommes de produits de dérivées qui peuvent être positives ou négatives, sont souvent négligés par rapport aux termes diagonaux. Cette approximation revient à négliger les corrélations entre les différentes variables affiniées :

$$\text{cov}(x_i, x_j) = c_{ij} = 0 \quad \text{si } i \neq j$$

Sous-estimation des écarts-types sur les valeurs des variables issues de l'utilisation des méthodes d'ajustement du profil global d'un diffractogramme

Depuis le début de l'application de la méthode de Rietveld à la diffraction des rayons X (après la diffraction des neutrons), la **validité des écarts-types sur les valeurs des variables affinées a été mise en doute. Leur sous-estimation a été soulignée par de nombreux auteurs.** Comme déjà signalée ci-dessus, les termes de covariance c_{ij} ($i \neq j$) entre les différentes variables sont négligés bien que certaines corrélations sont parfois loin d'être négligeables (exemple: les paramètres de déplacement atomiques et les taux d'occupation des sites). La principale cause de "sous-estimation" mise en avant dans ce cas d'utilisation de la méthode des "moindres carrés" sur le profil global des diffractogrammes, repose sur **la non indépendance des observations expérimentales.**

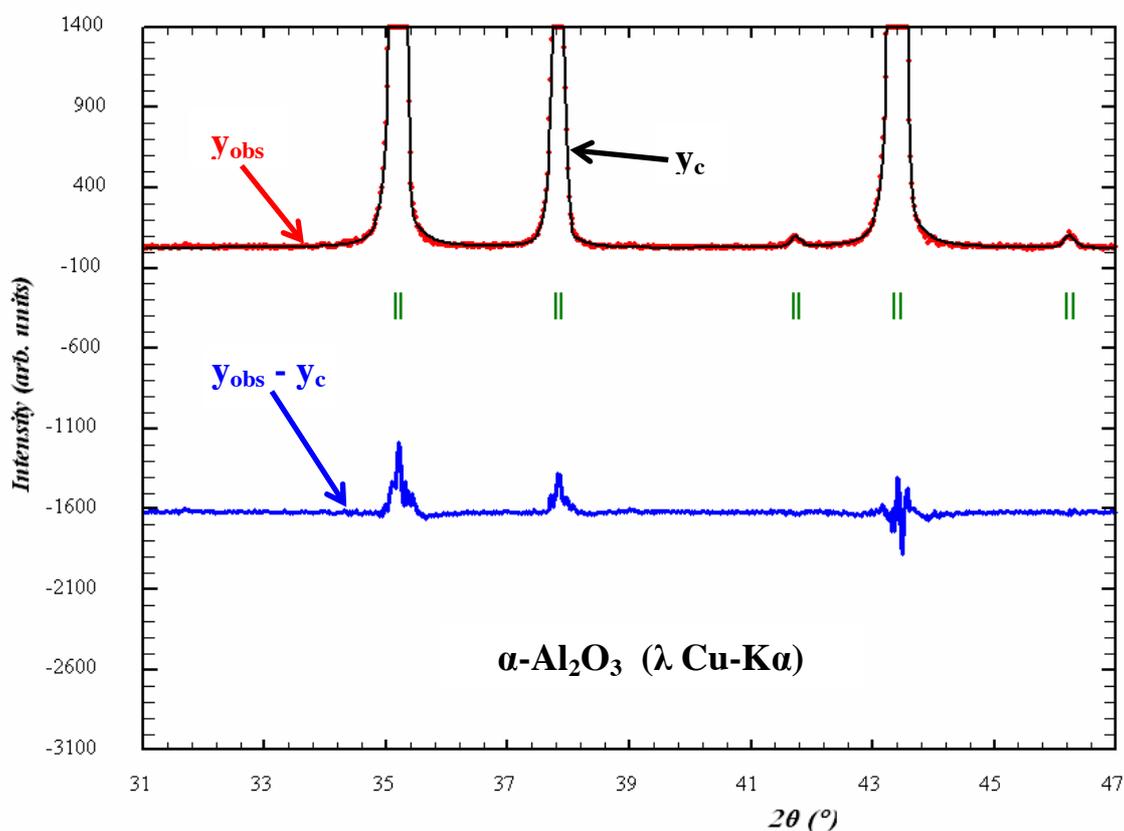
En effet, si les facteurs de structure (intensités des raies) peuvent être considérés comme "indépendants", ce qui est le cas des intensités observées mesurées pour les déterminations structurales à partir de monocristaux, il n'en est pas de même des points de collecte sur le profil global d'un diffractogramme de poudre. Or dans l'expression de la variance de la variable " x_k " la sommation sur les résidus (" i " de 1 à n) est effectuée sur l'ensemble de ces points de collecte "non indépendants" :

$$\sigma^2(x_k) = c_{kk} = (A^{-1})_{kk} \cdot \frac{1}{n-m} \left(\sum_{i=1}^n \omega_i \cdot \Delta y_i^2 \right) \text{ avec } \Delta y_i = y_{i,obs} - \hat{y}_{i,c}$$

Plusieurs biais de corrections de cette "sous-évaluation" ont été formulés. Nous nous limiterons au facteur multiplicatif proposé par J.-F. BERAR et P. LELANN (J. Appl. Cryst., 24, 1-5, 1991), dont le calcul a été introduit dans FULLPROF.

Facteur correctif de BERAR et LELANN :

L'idée de BERAR et LELANN est de définir des zones de "corrélations" entre observations à partir de la courbe de la fonction différence $\Delta y = y_{obs} - y_c$. Cette courbe est observable sur tous les graphiques de fin d'ajustement d'un diffractogramme expérimental avec un diffractogramme simulé. C'est par exemple **la courbe bleue du zoom ci-dessous de l'affinement Rietveld réalisé pour l'alumine alpha.**



$$S = \sum_{i=1}^n \omega_i \cdot \Delta y_i^2 = \sum_{i=1}^n e_i^2 \quad \text{avec} \quad e_i = \omega_i^{1/2} \cdot \Delta y_i$$

Dans la sommation de S les résidus e_i sont additionnés de façon quadratique **ce qui n'est pas correct s'ils ne sont pas indépendants**. Dans les zones de "corrélations" de la courbe de la fonction différence $\Delta y = y_{\text{obs}} - y_c$, les auteurs proposent que les résidus e_i ne soient plus additionnés de façon quadratique, mais de façon linéaire. Les zones de "corrélations" sont définies à partir des produits de termes résiduels e_i consécutifs. Si un tel produit est positif (les résidus consécutifs sont de même signe) et supérieur à un certain seuil, les observations correspondantes sont dites "corrélées". Cette distinction de "zones d'observations indépendantes" et de "zones d'observations corrélées", permet de définir une nouvelle somme S' :

$$S' = \left(\sum_j e_j^2 \right) + \left[\sum_l \left(\sum_m e_m \right)^2 \right] > S$$

j : indice de sommation pour les "zones d'observations indépendantes"

l : indice courant pour le nombre de "zones de corrélations"

m : nombre de résidus dans la zone " l " de corrélations

La valeur corrigée $\sigma'^2(x_k)$ de la variance $\sigma^2(x_k)$ est alors obtenue par la relation :

$$\sigma'^2(x_k) = \sigma^2(x_k) \cdot \frac{S'}{S} \Rightarrow \sigma'(x_k) = \sigma(x_k) \cdot f_c \quad \text{avec} \quad f_c = \sqrt{\frac{S'}{S}}$$

" f_c " est le **facteur correctif de BERAR et LELANN**. Si on adopte l'approche proposée, les écarts-types issus de l'affinement doivent être multipliés par f_c . La valeur de f_c , issue de la fonction différence " $y_{\text{obs}} - y_c$ ", sera d'autant plus faible que l'ajustement des profils observé et calculé sera de bonne qualité. Une valeur de " f_c " de l'ordre de 3 est couramment observée pour des ajustements de qualité moyenne.

Remarque : pour les valeurs issues de calculs indirects, les écarts-types sur les variables utilisées doivent être au préalable corrigées du facteur " f_c ". *Exemple :* avant le calcul des distances et angles interatomiques, il faut corriger les écarts-types sur les coordonnées réduites et les paramètres de maille.