

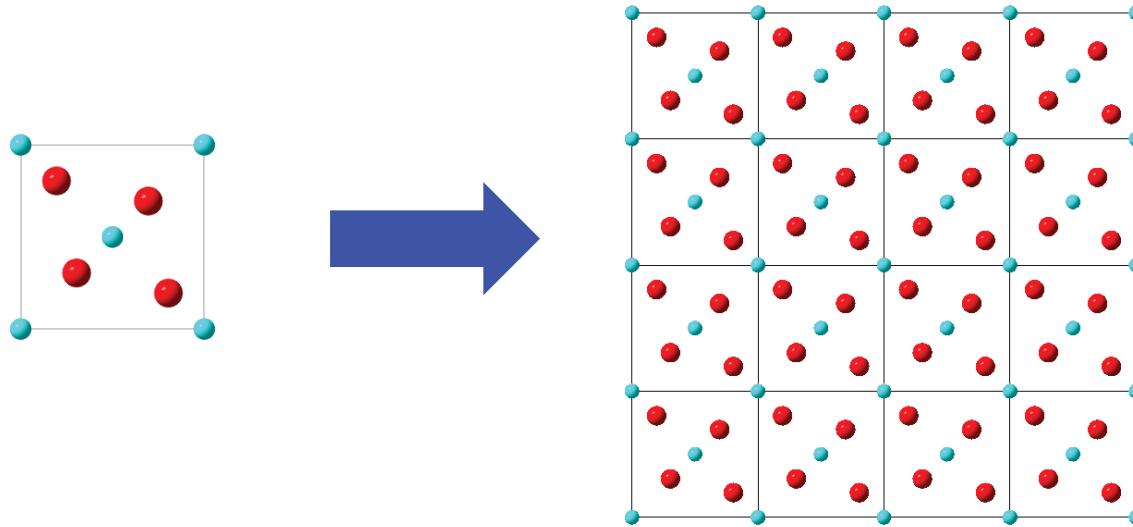
# Analyse PDF pour l'étude structurale des matériaux

**Pierre BORDET**

*Institut Néel,  
CNRS-UGA Grenoble  
pierre.bordet@neel.cnrs.fr*



La cristallographie étudie et «utilise » les cristaux pour comprendre la structure des matériaux



Les cristaux sont périodiques et symétriques  
c'est pourquoi la diffraction (RX, etc...) est si efficace pour les étudier

# On sait (en général) déterminer la structure d'un monocristal

Or, tous les matériaux ne sont pas naturellement monocrystallins

On veut connaître leur structure

=> **idée 1** = en faire des monocristaux  
(ex : chimie du solide, petites molécules, bio structurale...)

**Mais,**

ça ne marche pas toujours,  
on veut connaître la structure du matériau « réel » (désordre, poudre, nano...)  
on veut l'étudier « in situ », «in operando », etc...

=> **idée 2** = méthodes d'étude structurale de matériaux non monocrystallins  
=> poudres, amorphes, désordre, multiphasés.....

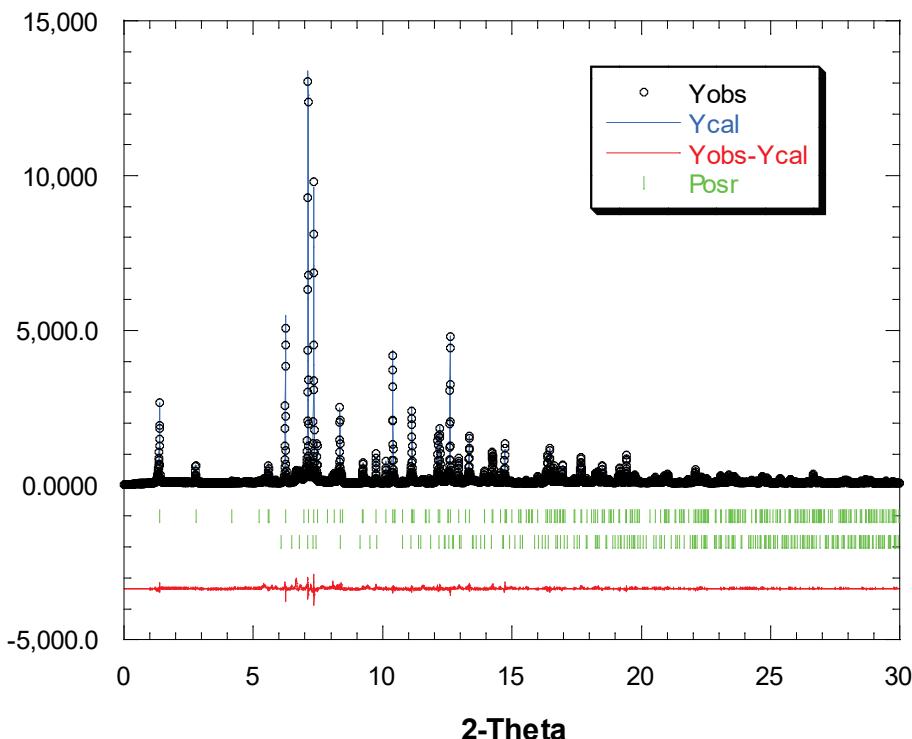
Diffraction, spectroscopies (IR, Raman, RMN), microscopie électronique , SAXS, EXAFS...

*Analyse de la diffusion totale par la fonction de distribution de paires*

# Diffraction de poudres : méthode de Rietveld

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\Phi=1}^N S_{\Phi} \sum_{k=k1}^{k2} j_{\Phi k} \cdot Lp_{\Phi k} \cdot O_{\Phi k} \cdot M \cdot |F_{\Phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\Phi k}$$

$$F_{hkl} = \sum_{j \in cell} f_j T_j \exp(2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j))$$



On ne s'intéresse qu'aux pics de Bragg  
= aspect cristallin ordonné.

Tous ce qui est non-cristallin :  
« bruit de fond »  
« diffusion diffuse »

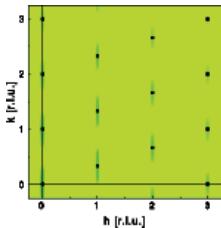
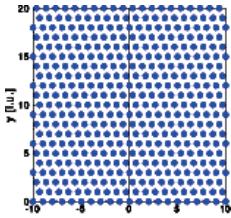
Pour étudier le matériau réel :  
modéliser la diffusion totale

# Défauts dans les cristaux=> diffusion diffuse

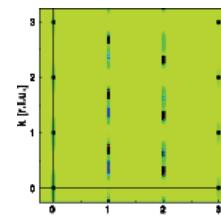
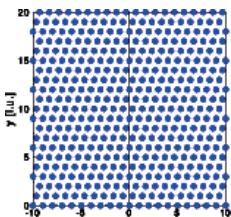
Exemple : fautes d'empilement dans un empilement compact

*Interactive Tutorial about Diffraction*, Neder, R.B. & Proffen, Tj. *J. Appl. Cryst.* (1996), **29**, 727-735  
<http://www.pa.msu.edu/cmp/billinge-group/teaching/teaching.html>

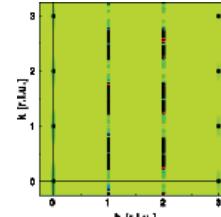
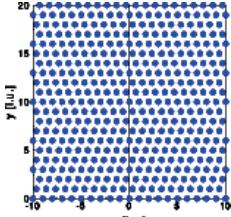
ALPHA probability of "ab" followed by "a"  
1 - ALPHA probability of "ab" followed by "c"  
BETA probability of "ba" followed by "b"  
1 - BETA probability of "ba" followed by "c"



ALPHA=BETA=0.00

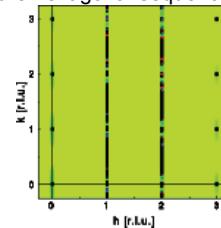
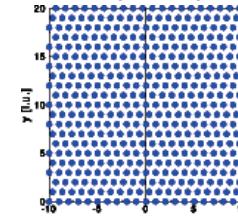


ALPHA=BETA=0.05

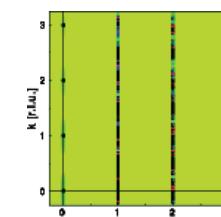
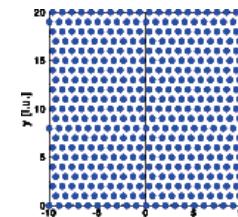


ALPHA=BETA=0.2

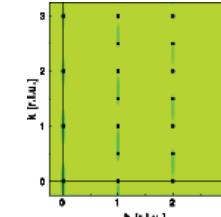
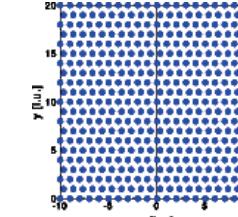
ALPHA BETA resulting structure  
0.0 0.0 pure cubic sequence  
0.05 0.05 Sequence of cubic twins  
0.5 0.5 random stacking  
1.0 1.0 pure hexagonal sequence



ALPHA=BETA=0.5



ALPHA=BETA=0.8



ALPHA=BETA=0.1

Pour décrire la structure de composés mal ordonnés, il faut utiliser tout l'espace réciproque i.e. **Diffusion Totale (Total Scattering)**

# Expériences de diffraction avec un “mauvais” cristal ??

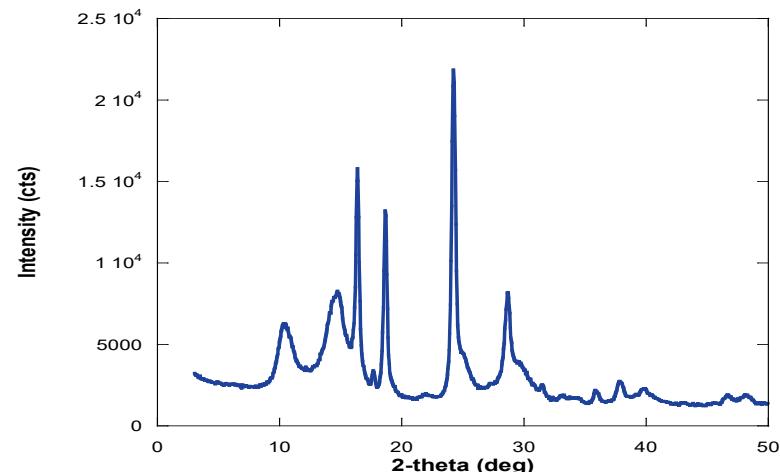
*Cristal ordonné + désordre partiel*

espace direct:

on peut définir une structure  
moyenne  $\neq$  structure locale ( $\Rightarrow$ désordre)

espace réciproque :

présence de pics de Bragg + fond diffus



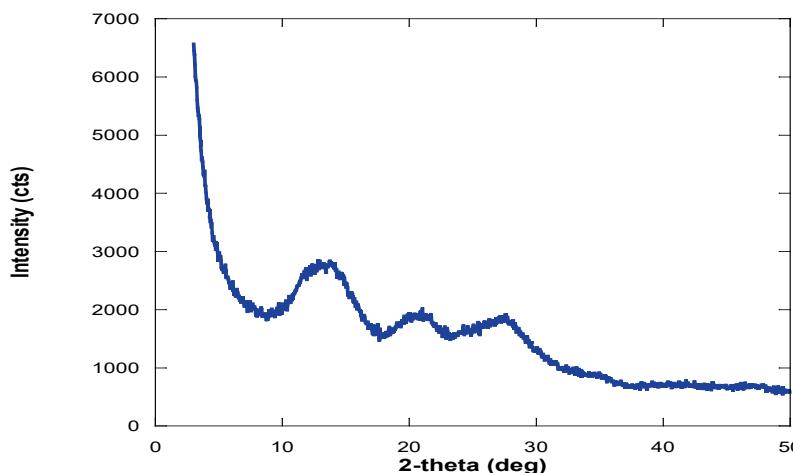
*Domaines nano-cristallins*

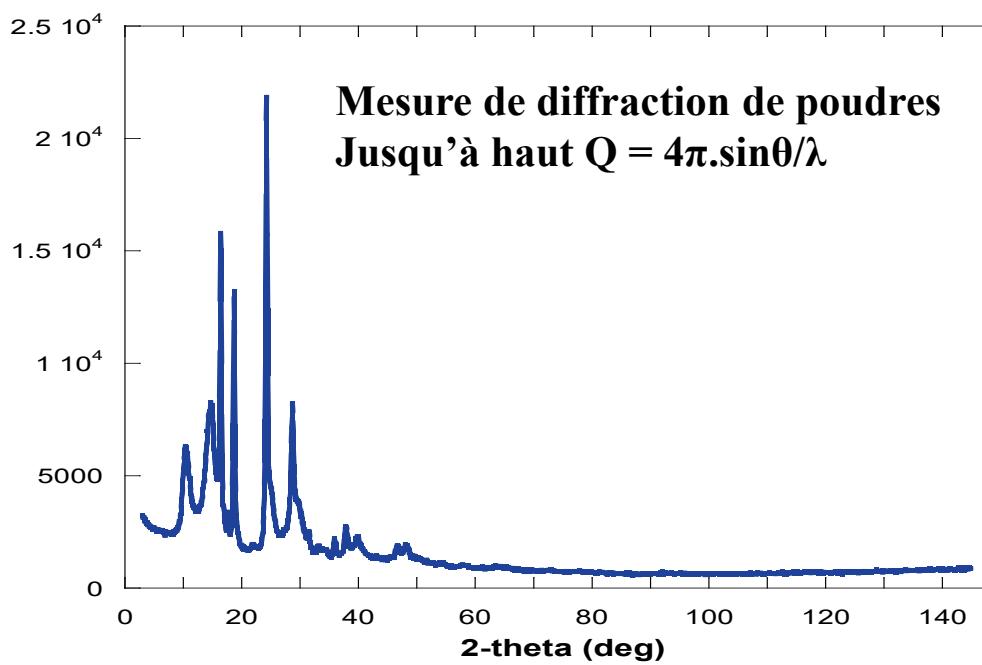
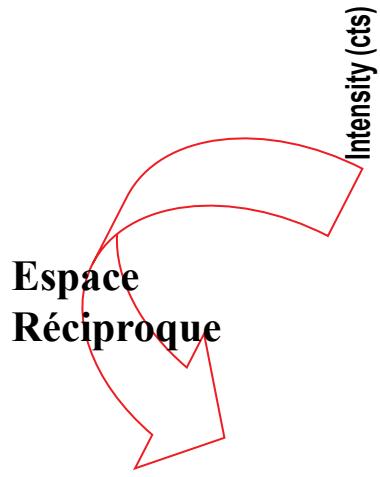
espace direct:

structure bien définie dans des  
domaines très petits (qq nm)  $\neq$  amorphe

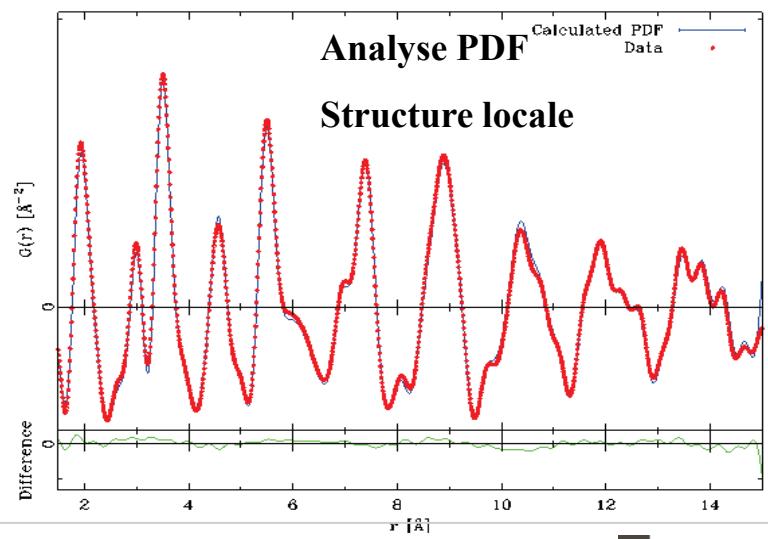
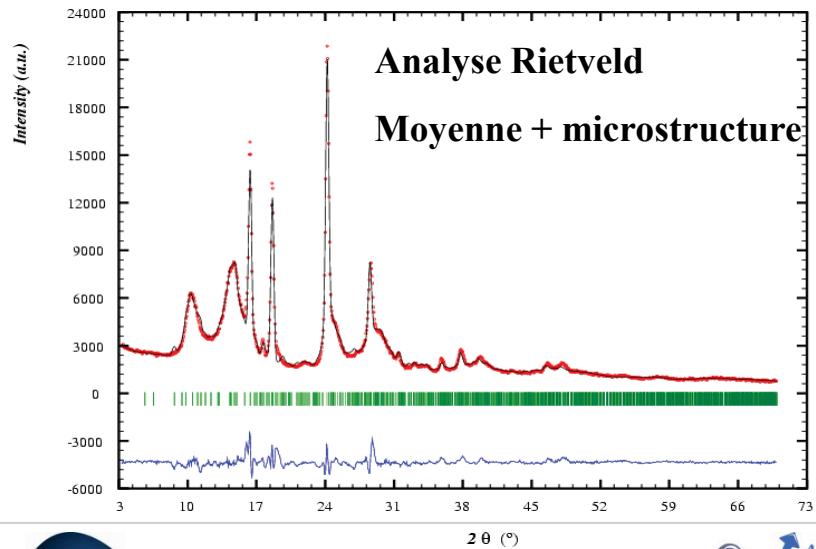
espace réciproque:

pics de Bragg larges ou absents, selon  
la taille des domaines





## Diffusion Totale



# D'où vient la PDF ??

- (1)  $I_{exp}(Q) = I_C(Q) + I_I(Q) + I_{MC}(Q) + I_{BG}(Q)$  Intensité totale mesurée
- (2)  $I_C(\mathbf{Q}) = AP \frac{d\sigma_C}{d\Omega}$  Intensité mesurée cohérente  
+ corrections d'absorption, polarisation
- (3)  $\frac{d\sigma_C}{d\Omega} = \sum_{i,i} f_j^* f_i e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} = \langle f(Q) \rangle^2 |\Psi(\mathbf{Q})|^2$  Section efficace de diffusion cohérente
- (4)  $\Psi(\mathbf{Q}) = \frac{1}{\langle f(Q) \rangle} \sum_{\nu} f_{\nu}(Q) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{\nu}} = \int \rho(r) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} dr$  Amplitude de diffusion
- (5)  $S(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} |\Psi(\mathbf{Q})|^2 = \frac{1}{N} \iint \rho(r) \rho(r') e^{i\mathbf{Q} \cdot (r-r')} dr dr'$   $S(\mathbf{Q})$  = Fonction de structure  
 $\rho(\mathbf{r})$  = Densité atomique
- (6)  $TF(S(\mathbf{Q})) = \frac{1}{8\pi^3} \int S(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}} d\mathbf{Q} = \frac{1}{8\pi^3 N} \iiint \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}' + \mathbf{R})} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' d\mathbf{Q}$   
 $= \frac{1}{N} \iint \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{R}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \frac{1}{N} \int \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}) d\mathbf{r} = \rho_0 g(\mathbf{R})$
- $g(\mathbf{R})$  = fonction de distribution de paires  $\mathbf{Q}=4\pi \sin\theta/\lambda$   
 $\rho_0$  = densité numérique

# Cas d'un échantillon isotrope (poudre, verre...)

on intègre sur les variables angulaires

$$(7) \quad \rho_0 g(R) = \frac{1}{8\pi^3} \iiint S(Q) e^{iQR \cos\theta} d\cos\theta d\varphi Q^2 dQ$$

$$(8) \quad \rho_0 g(R) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty S(Q) \frac{\sin(QR)}{QR} Q^2 dQ$$

$$(9) \quad \rho_0 [g(R) - 1] = \frac{1}{2\pi^2 R} \int_0^\infty [S(Q) - 1] \sin(QR) Q dQ$$

$$(10) \quad G(R) = 4\pi R \rho_0 [g(R) - 1] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q [S(Q) - 1] \sin(QR) dQ$$

$G(R)$  = fonction de distribution de paires réduite

Et à partir d'un modèle de structure atomique, on définit :

Fonction de distribution radiale

$$(11) \quad R(r) = \sum_{i,j} \frac{f_i f_j}{\langle f \rangle^2} \delta(r - r_{i,j})$$

Fonction de distribution de paires

$$(12) \quad g(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \rho_0} R(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \rho_0} \sum_{i,j} \frac{f_i f_j}{\langle f \rangle^2} \delta(r - r_{i,j})$$

Fonction de distribution de paires réduite

$$(13) \quad G(r) = 4\pi r \rho_0 [g(r) - 1] = \frac{1}{r} \sum_{i,j} \frac{f_i f_j}{\langle f \rangle^2} \delta(r - r_{i,j}) - 4\pi r \rho_0$$

# Obtenir $S(Q)$ à partir des données expérimentales :

$$(1) \quad I_{exp}(Q) = I_C(Q) + I_I(Q) + I_{MC}(Q) + I_{BG}(Q)$$

$$(14) \quad I_C^{corr}(\mathbf{Q}) = \frac{I_C(\mathbf{Q})}{AP} = \frac{d\sigma_C}{d\Omega} = \sum_{i,j} f_j^* f_i e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)}$$

$$(15) \quad I_C^{corr}(\mathbf{Q}) = \sum_i f_i^* f_i + \sum_{i \neq j} f_j^* f_i e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)}$$

$$= N \langle f^2 \rangle + \sum_{i \neq j} f_j^* f_i e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)}$$

1er terme = autodiffusion, 2ème terme = structure

On va normaliser par  $N \langle f \rangle^2$  et soustraire l'autodiffusion

$$(16) \quad \frac{I_C^{corr}(\mathbf{Q})}{N \langle f \rangle^2} - \frac{\langle f^2 \rangle}{\langle f \rangle^2} = \frac{1}{N \langle f \rangle^2} \sum_{i \neq j} f_j^* f_i e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)}$$

On définit :

$$(17) \quad S(\mathbf{Q}) - 1 = \frac{I_C^{corr}(\mathbf{Q})}{N \langle f \rangle^2} - \frac{\langle f^2 \rangle}{\langle f \rangle^2} = \frac{1}{N \langle f \rangle^2} \sum_{i \neq j} f_j^* f_i e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)}$$

En posant :  $I(\mathbf{Q}) = I_C^{corr}(\mathbf{Q})/N = I_C(\mathbf{Q})/NAP$

(18)

Il vient :

$$S(\mathbf{Q}) = \frac{I(\mathbf{Q}) - \langle f^2 \rangle + \langle f \rangle^2}{\langle f \rangle^2}$$

Fonction de structure pour la diffusion totale

(19)

Et on définit :

$$F(Q) = Q(S(Q) - 1)$$

Fonction de structure réduite

Fonction de distribution de paires réduite

$$G(R) = 4\pi R \rho_0 [g(R) - 1] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q [S(Q) - 1] \sin(QR) dQ$$

$$G(r) = 4\pi r \rho_0 [g(r) - 1] = \frac{1}{r} \sum_{i,j} \frac{f_i f_j}{\langle f \rangle^2} \delta(r - r_{i,j}) - 4\pi r \rho_0$$

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r \rho_0} G(r) + 1$$

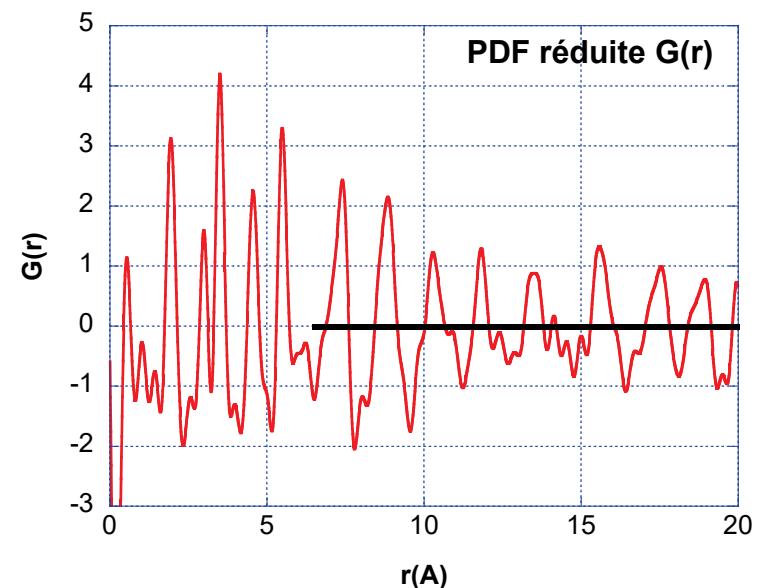
Fonction de distribution de paires

$$R(r) = 4\pi r^2 \rho_0 g(r) = rG(r) + 4\pi r^2 \rho_0$$

Fonction de distribution radiale

$$G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ,$$

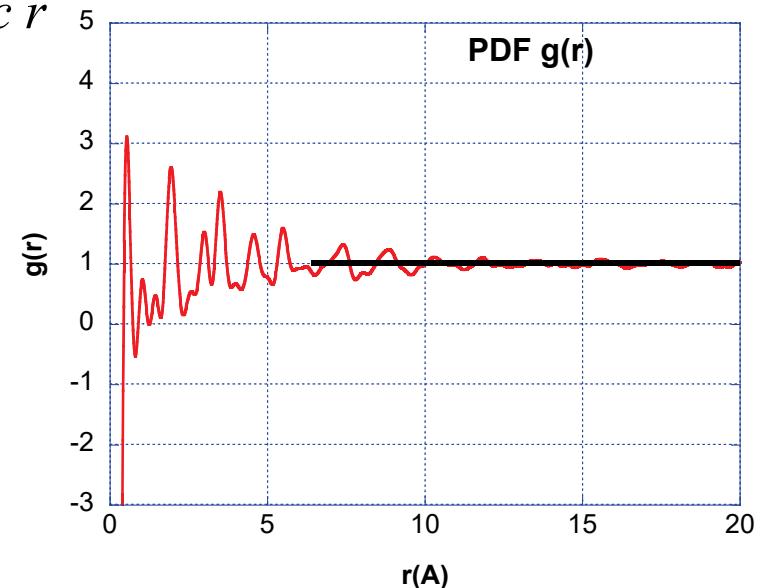
**G(r)** : fonction de distribution de paires réduite =  $TF \{F(Q)=Q.[S(Q)-1]\}$   
 $\rightarrow 0$  qd  $r \rightarrow \infty$ ; amplitude indépdt de  $r$ , e.s.d. constant avec  $r$



$$G(r) = 4\pi r \rho_0 (g(r) - 1) \quad g(r) = 1 + G(r)/4\pi r \rho_0$$

**g(r)** : fonction de distribution de paires = TF  $\{S(Q)\}$

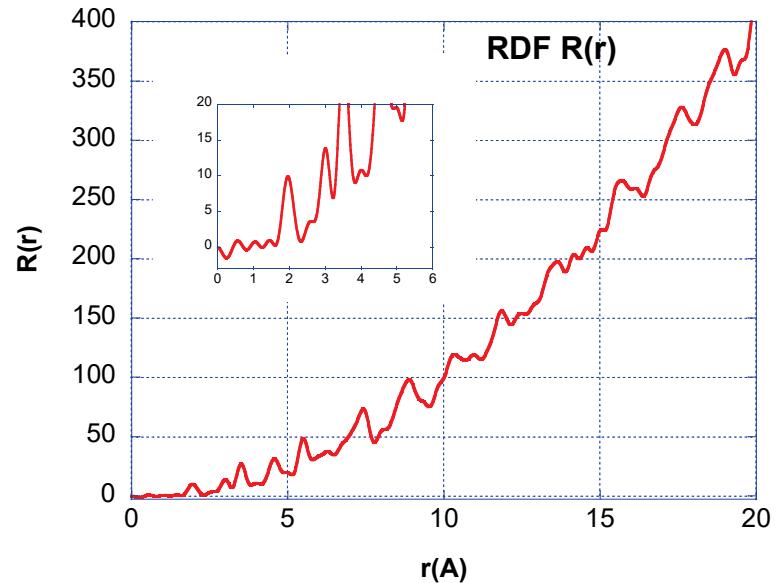
$\rightarrow 1$  qd  $r \rightarrow \infty$ ; amplifie bas  $r$ , e.s.d. croît avec  $r$



$$R(r) = 4\pi r^2 \rho_0 g(r)$$

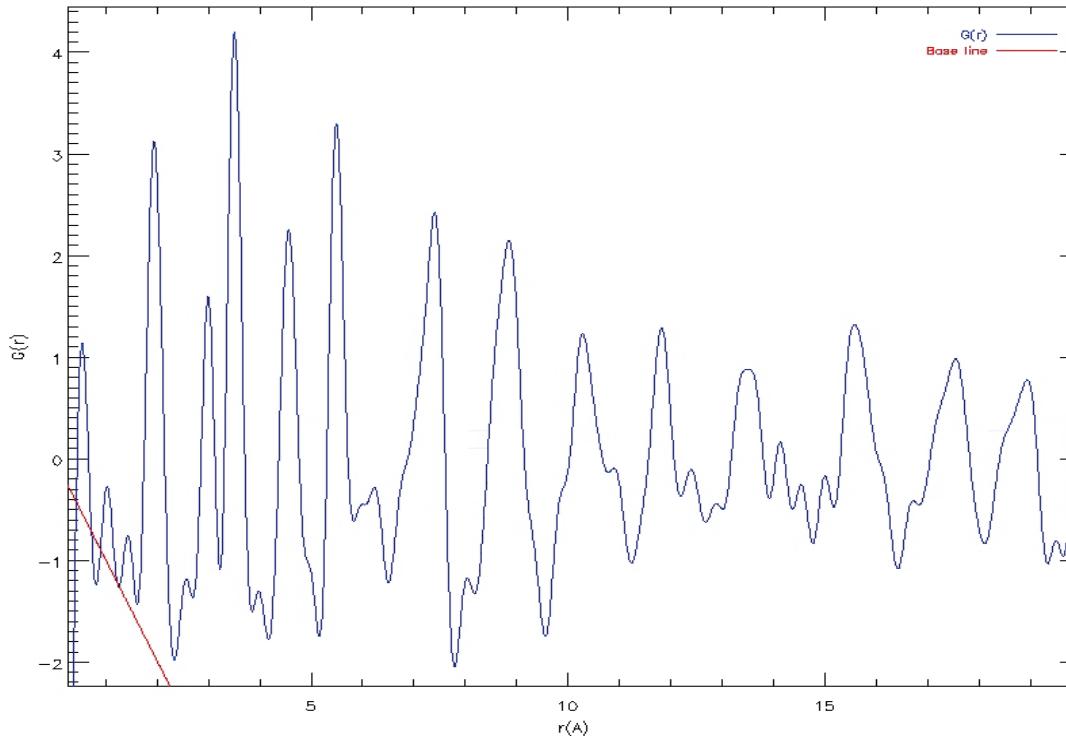
**R(r)** : fonction de distribution radiale  
*Croît comme  $r^2$*

$$Nc = \int_{r1}^{r2} R(r) dr$$



$$G(r) = 4\pi r(\rho(r) - \rho_0) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q \cdot (S(Q) - 1) \cdot \sin(Qr) \cdot dQ$$

$$G(r) = \frac{1}{r} \sum_{j \neq k} \frac{f_j f_k^*}{(\sum_j f_j)^2} \cdot \delta(r - r_{jk}) - 4\pi r \rho_0 \quad (\text{unité: } \text{\AA}^{-2})$$



$G(r)$  = PDF réduite: oscillations autour de zéro car on a soustrait la contribution de la densité de paires moyenne.  
(ligne de base = ligne rouge ci-dessus).

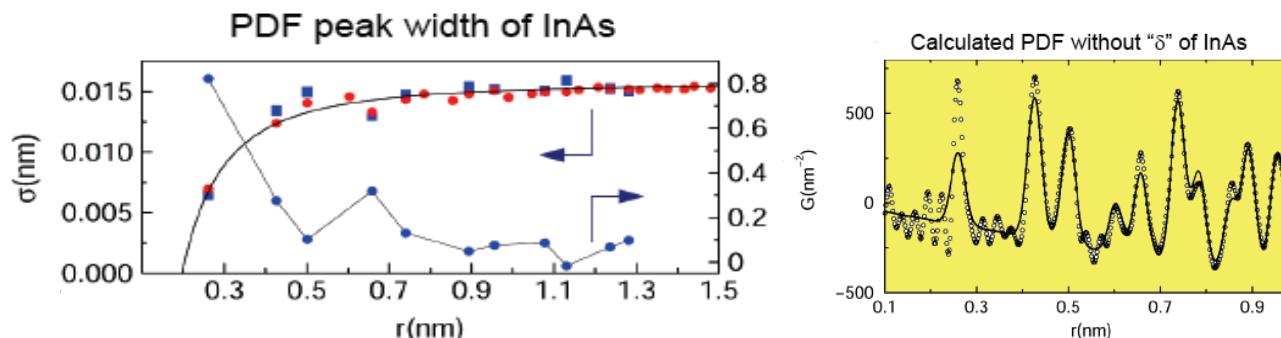
# Largeurs des pics de la PDF

Reflètent la distribution des distances interatomiques dans le matériau

$\neq$  diffraction !!

+ **corrections** :  $\sigma_{ij} = \sigma'_{ij} \sqrt{1 - \frac{\delta_1}{r_{ij}} - \frac{\delta_2}{r_{ij}^2} + Q_{broad}^2 r_{ij}^2}$

$\delta_1, \delta_2$  effets de corrélations de déplacements (HT, BT)



Pour des composés moléculaires, différences entre liaisons intra- et inter-molécules

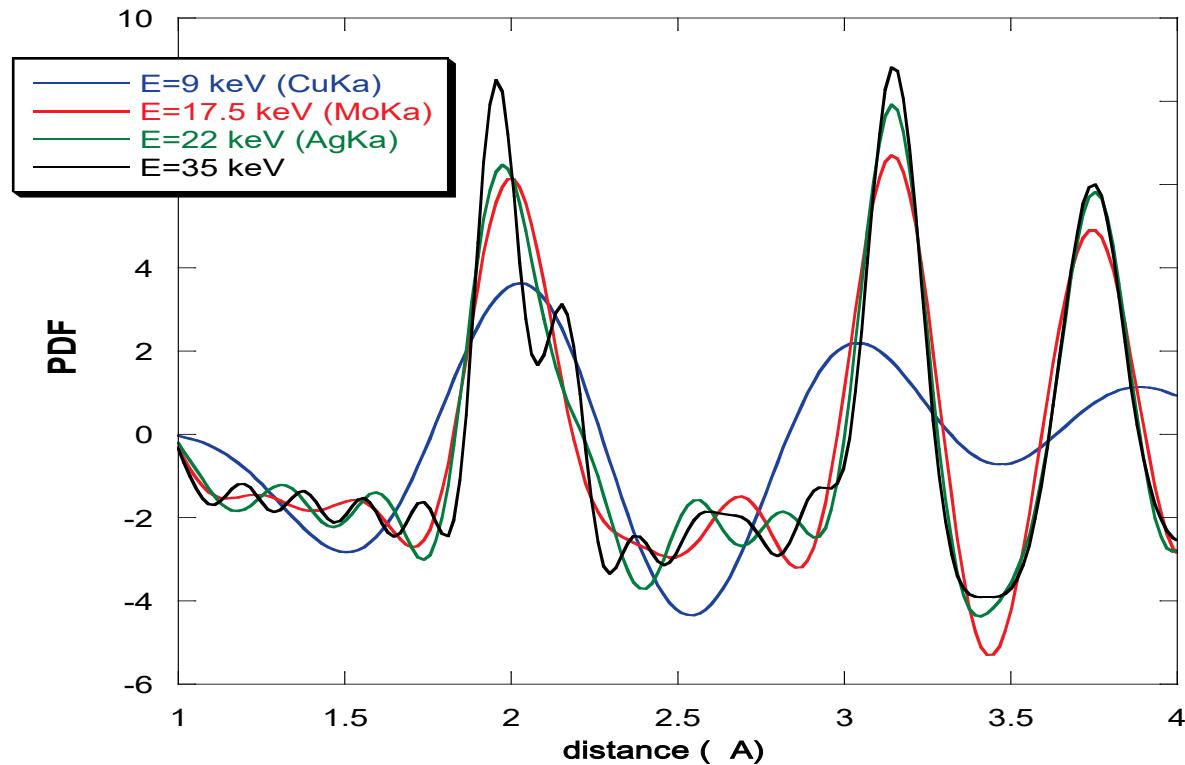
$Q_{broad}$  : élargissement du à la résolution en  $Q$  en au bruit des données

Jeong et al., J. Phys. Chem. A 103, 921 (1999)

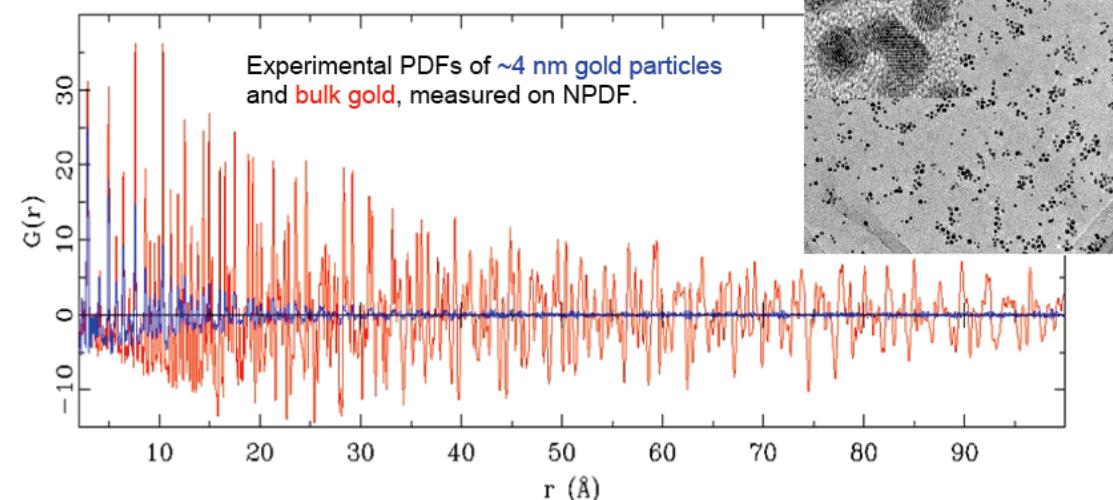
Expérimentalement, on s'arrête avant l' $\infty$ :  $Q_{\max}$

$$Q_{\max} = 4\pi \cdot \sin\theta_{\max} / \lambda \sim E \cdot \sin\theta_{\max}$$

Effet de  $Q_{\max}$



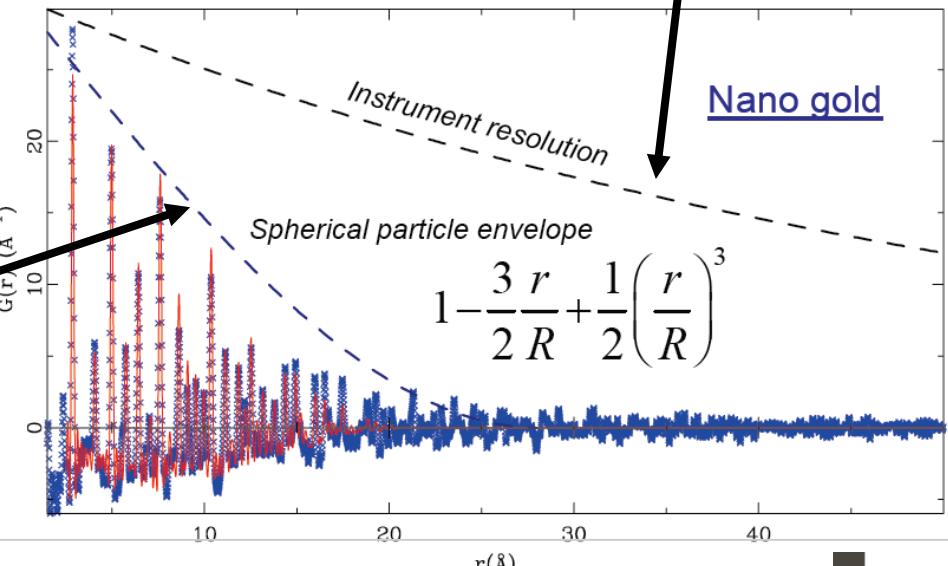
# Extension de la PDF et taille des domaines cohérents



K.L. Page, Th. Proffen, H. Terrones, M. Terrones, L. Lee, Y. Yang, S. Stemmer, R. Seshadri and A.K. Cheetham, **Direct Observation of the Structure of Gold Nanoparticles by Total Scattering Powder Neutron Diffraction**, *Chem. Phys. Lett.* 393, 385-388 (2004).

$Q_{damp}$ : diminution en fonction de  $r$  (gaussienne) de l'amplitude des oscillations PDF due à la résolution en Q (FWHM)

$$B(r) = e^{-\frac{(rQ_{damp})^2}{2}}$$



$$G(r) \approx f(r)G_\infty(r)$$

$f(r)$  dépend de la forme (cf SAS)

Pour une sphère:  $f(r) = 1 - \frac{3}{2} \frac{r}{R} + \frac{1}{2} \left( \frac{r}{R} \right)^3$

# Utilisation de la pdf

Experimentalement, à partir d'un diffractogramme de poudres:

$$G(R) = 4\pi R \rho_0 [g(R) - 1] = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q [S(Q) - 1] \sin(QR) dQ$$

$r$  = distance interatomique

$\rho(r)$  = densité de paires,  $\rho_0$  : densité numérique moyenne

$S(Q)$ =intensité diffusée cohérente normalisée,

$Q=4\pi\sin(\theta)/\lambda$

A partir d'un modèle de structure:

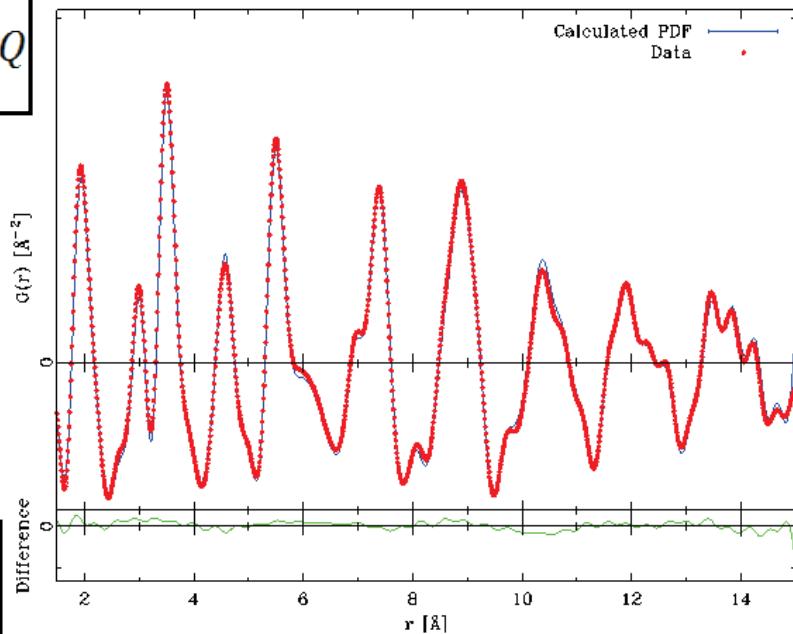
$$G(r) = 4\pi r \rho_0 [g(r) - 1] = \frac{1}{r} \sum_{i,j} \frac{f_i f_j}{\langle f \rangle^2} \delta(r - r_{i,j}) - 4\pi r \rho_0$$

$r_{ij}$  = distance interatomique

$b_i$  : pouvoir diffusant

=> **Rietveld** dans l'espace direct (PDFGui, Farrow *et al.*, JPCM 2007, MolPDF, Rodriguez-Carvajal, 2017)

=> **Reverse Monte Carlo** sur PDF et/ou S(Q) (RMCProfile, Keen *et al.*, JPCM 2005)



# Que retire-t-on d'une analyse de la PDF

Complémentaire de l'analyse cristallographique classique:

*independant de Bragg, utilisation de la diffusion cohérente totale  
études structurales locales(amorphes, ordre partiel, nano-grains...)*

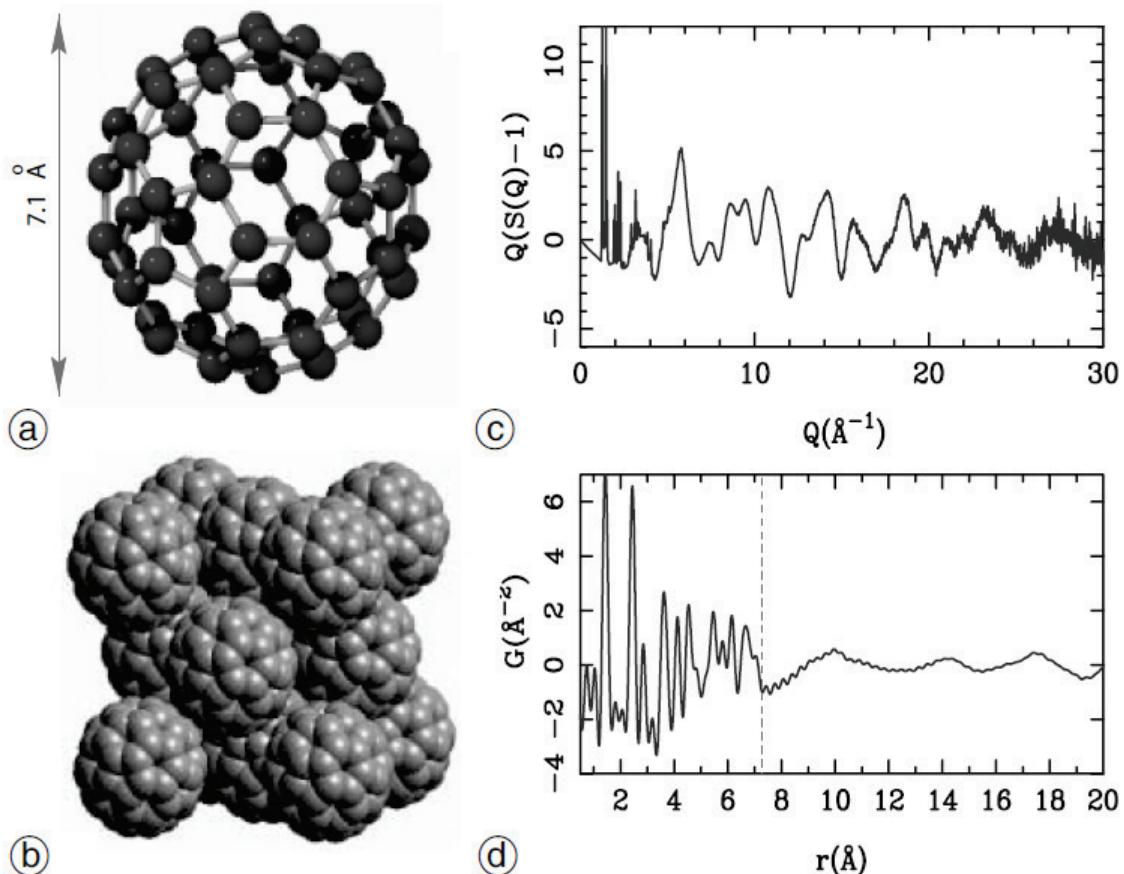
**Exemple :**

*PDF du C<sub>60</sub>*

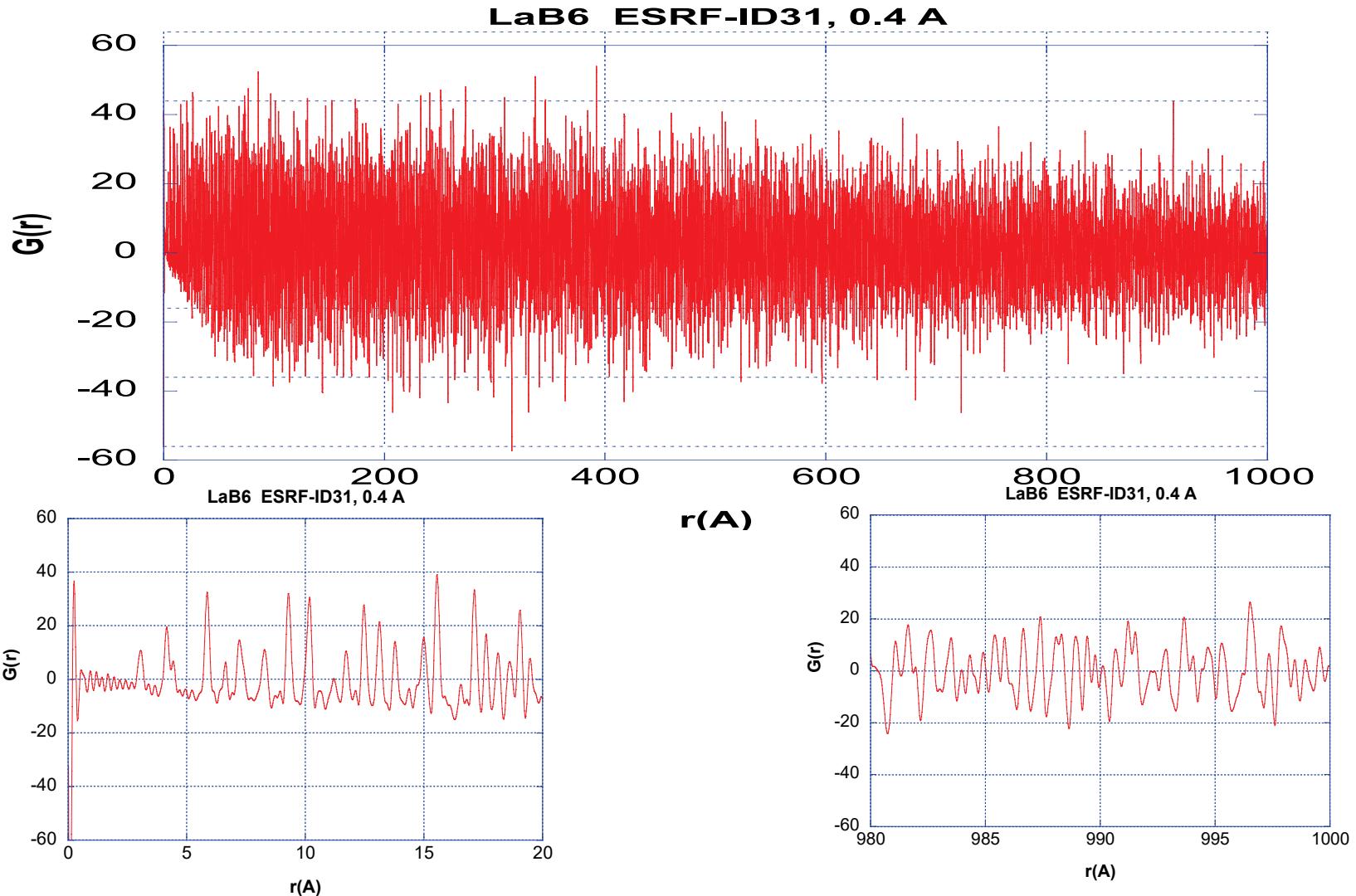
**infos :**

- Distances C-C
- Diamètre des molécules
- Arrangement cristallin (cfc)
- Les molécules tournent  
=>incohérentes entre elles

*Th. Proffen, S. J. L. Billinge, T. Egami and D. Louca,  
Z. Kristallogr. 218 (2003) 132–143*



# PDF = analyse structurale *multi-échelle*



Nécessite une très haute résolution spatiale (ID22, CRISTAL...)

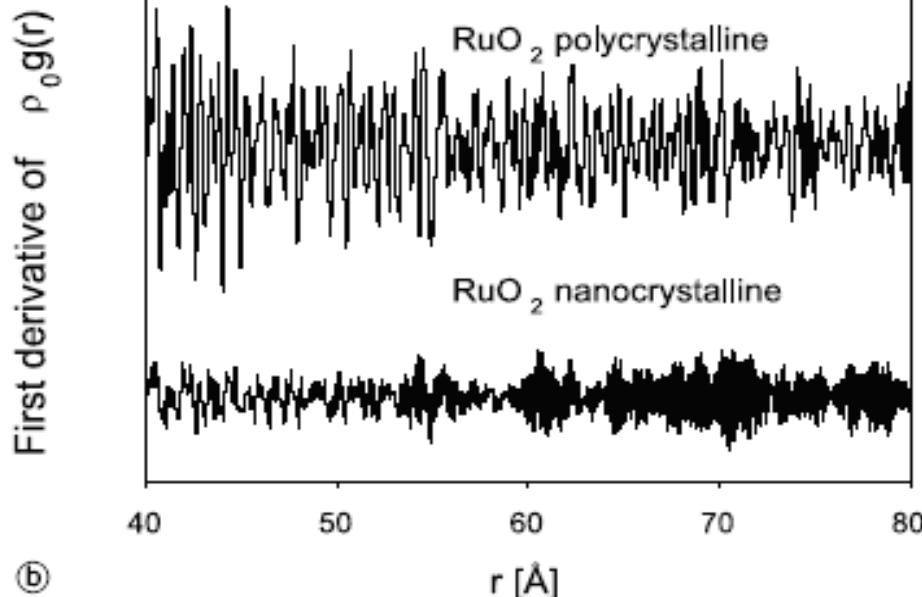
# Etudes structurales de matériaux nano-cristallins

$\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

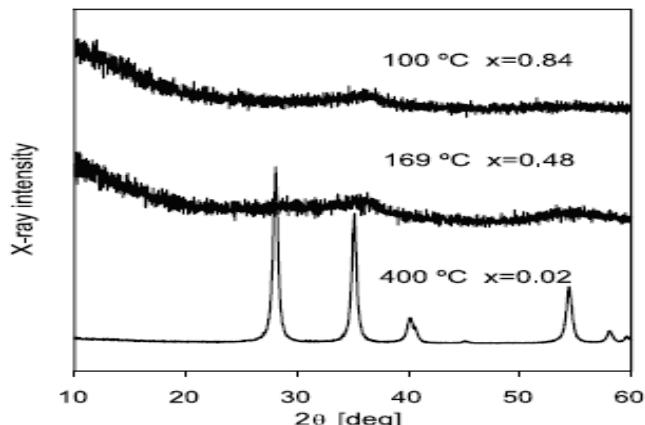
Différentes températures de recuit  
=>différents contenus en eau et cristallinité

Dérivée de la PDF

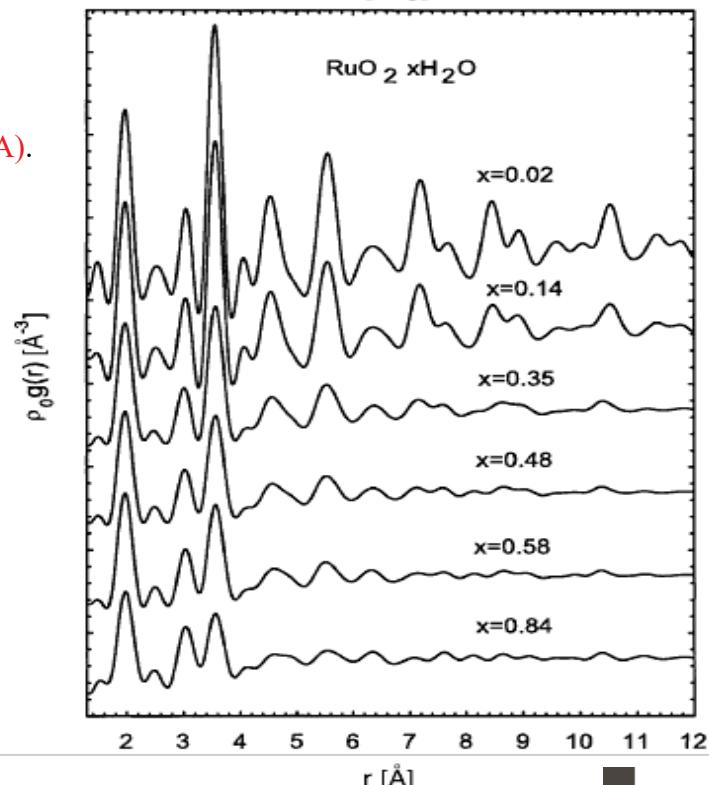
=> limite des domaines cohérents



XPD  
(lab)  
CuK $\alpha$



PDF  
XPD (X7A).



W. Dmowski and K. E. Swider-Lyons, Z. Kristallogr. 219 (2004) 136–142



[www.neel.cnrs.fr](http://www.neel.cnrs.fr)



## Possibilités spécifiques offertes par la PDF:

- Caractérisation structurale indépendante de l'état cristallin/amorphe...
- Identification de phases amorphes/cristallines
- Quantification de phases amorphes/cristallines
- Intrinsèquement multi-échelle (structure en fonction de la distance...)
- Structure locale et structure « moyenne »
- Caractérisation de la microstructure: taille des domaines cohérents

et: à partir de données de diffraction de poudre, donc complémentaire de Rietveld  
(pour les phases cristallines)

## Limitations:

- Difficile d'identifier des phases à partir de PDF seulement (pas de base de données)
- Pas de résolution *ab initio* à partir de la PDF (pour l'instant)
- Accès à des données à haut Q, ie sources hautes énergie (neutrons, RX)

*in situ/operando possibles*

# Mesurer la PDF

C'est (presque) une mesure de diffraction de poudres classique  
Mais nécessite de mesures à hauts Q et fortes statistiques  
=>Utilisation des grands instruments

## *Neutrons*

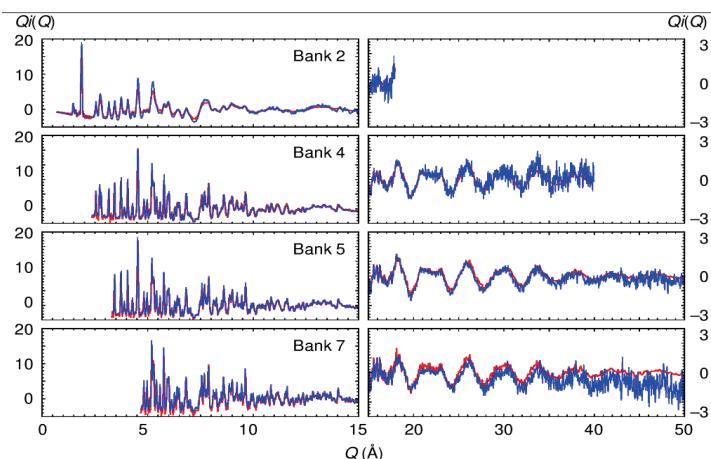
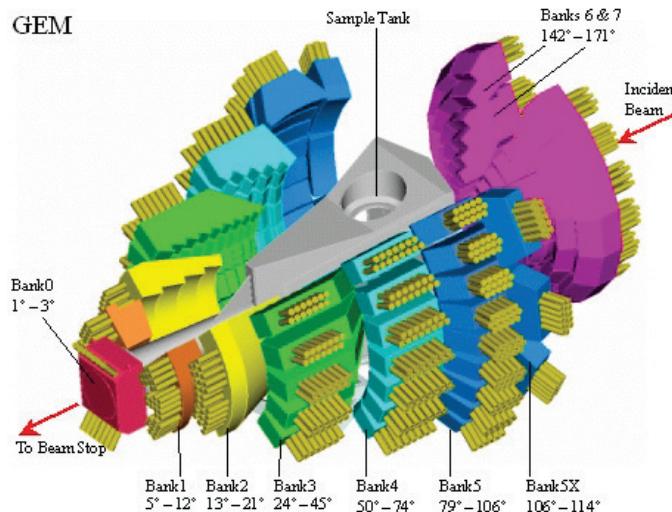
facteur de diffusion constant (b) => signal à très hauts Q  
contraste entre éléments (O, Z voisins, isotopes...)  
réacteurs à hauts flux, ex : ILL-D4,  $\lambda=0.7, 0.5, 0.35\text{\AA}$  =>  $Q_{\text{max}} \approx 33\text{\AA}^{-1}$ ,  
sources à spallation, ex : ISIS-GEM, LANL-NPDF (dédiée),  $Q_{\text{max}} > 45\text{\AA}^{-1}$

## *Synchrotrons rayons X*

signal décroît avec  $f(2\theta)$   
très hauts flux jusqu'à très hautes énergies ( $\approx 100\text{keV}$ )  
faisceau parallèle + crystal analyseur-> élimine les contributions élastiques  
 détecteurs 2D: expériences in-situ, résolues en temps

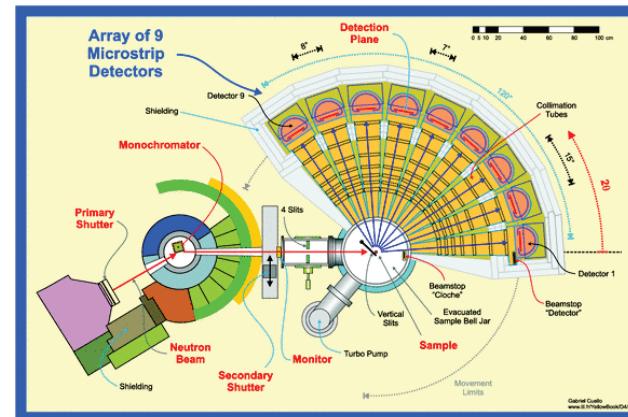
# Neutron temps de vol

GEM at ISIS



# Neutron en réacteur

D4c à l'ILL



$$\lambda = 0.5 \text{ \AA}, Q_{\max} = 23 \text{ \AA}^{-1}$$

*Diffractomètre pour  
“liquides et matériaux amorphes”*

*Résolution spatiale modérée  
=> Domaine en Q limité (qq 10s \AA)*

# Obtenir la PDF experimentale, cas des neutrons

$$G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ,$$

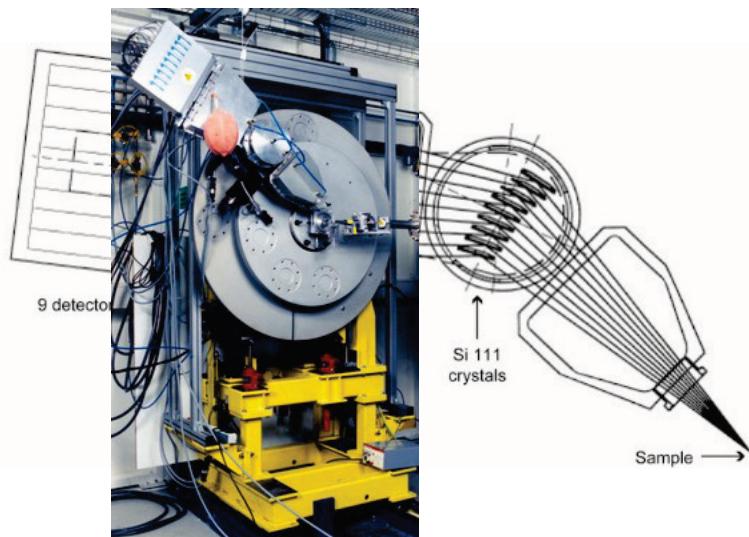
$$I = \frac{(S - S_B) - \alpha(C - C_B)}{V - V_B}$$

$S$  : échantillon  
 $C$  : conteneur  
 $V$  : vanadium  
 $\alpha$ : absorption

$I +$  corrections pour  
absorption  
diffusion multiple  
Plazcek (diffusion inélastique)  
diffusion incohérente  
normalisation ( $S(Q) \rightarrow 1$  when  $Q \rightarrow \infty$ )  
 $\Rightarrow S(Q)$   
 $\Rightarrow F(Q) = Q \cdot (S(Q) - 1)$   
 $FT \Rightarrow PDF$

# Mesures PDF au Synchrotron: *haute énergie, haute intensité*

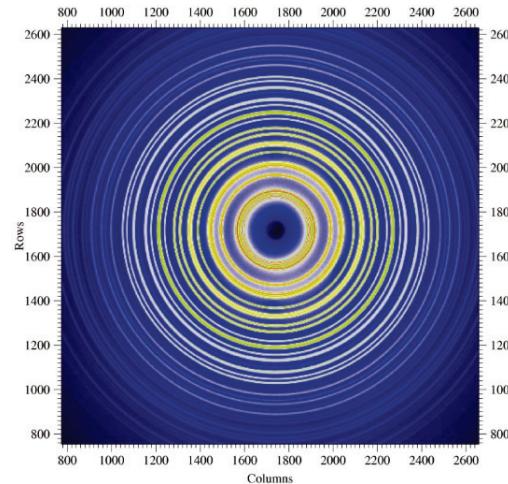
**Très haute résolution :**  
ID22-ESRF/ CRISTAL-Soleil  
Énergie 20-30keV  
Géométrie parallèle, détection avec multi-analyseur



$$Q_{\max}=25 \text{\AA}^{-1}$$

Résolution ultime: par de décroissance de la PDF  
Filtrage par les cristaux: bruit de fond quasi nul  
=> **PDF de haute qualité, si statistique suffisante**  
=> 1 mesure= plusieurs heures

**Haute energy :**  
Energie 60-100keV  
détecteur 2D de grand dimension  
(IP, Perkin-Elmer, Pilatus, Eiger) ;



Two-dimensional contour plot from the Mar345 image-plate detector.  
The data are from nickel powder measured at room temperature with  
97.572 keV incident X-rays. The concentric circles are where Debye-  
Scherrer cones intersect the area detector.

Peter J. Chupas et al.  
*J. Appl. Cryst.* (2003). **36**, 1342–1347

$$Q_{\max}=25 \text{\AA}^{-1}$$

Résolution modérée: PDF ->  $<100 \text{\AA}$   
Pas de filtrage: bruit de fond potentiellement important  
=> PDF de bonne qualité, si statistique suffisante  
=> **1 mesure= qq secondes à qq minutes => operando**

# Mesures PDF en laboratoire

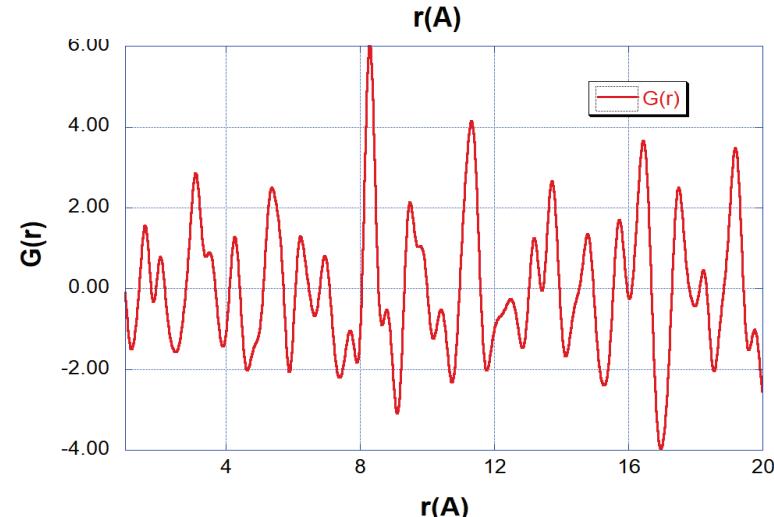
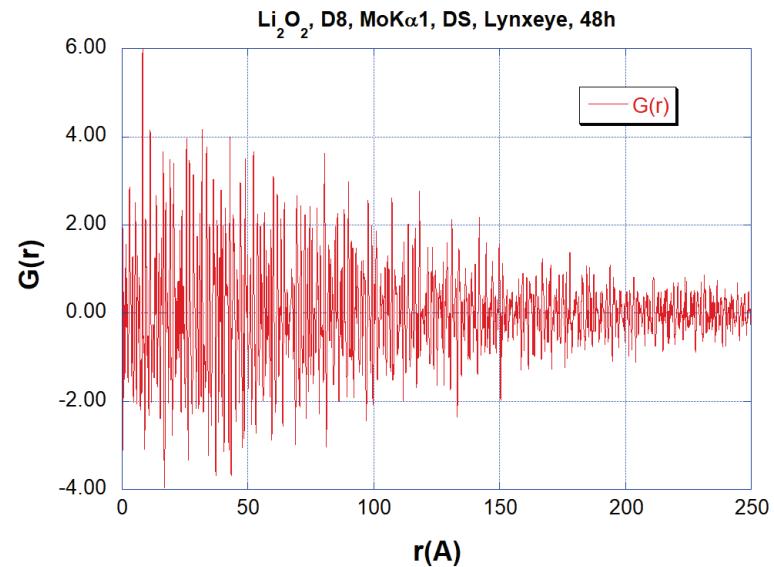
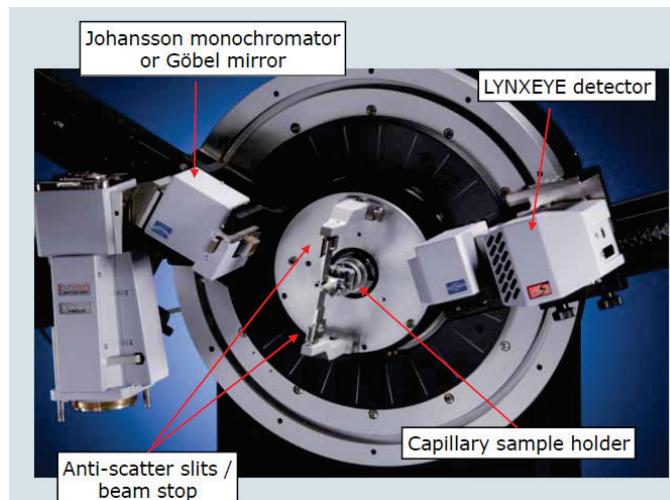
*Diffracto de poudres de labo optimisé pour hauts Q et statistique, 2theta max > 150°*

$\lambda \text{ MoK}\alpha (0.71\text{\AA}) \Rightarrow Q_{\text{max}} \approx 17\text{\AA}^{-1}$

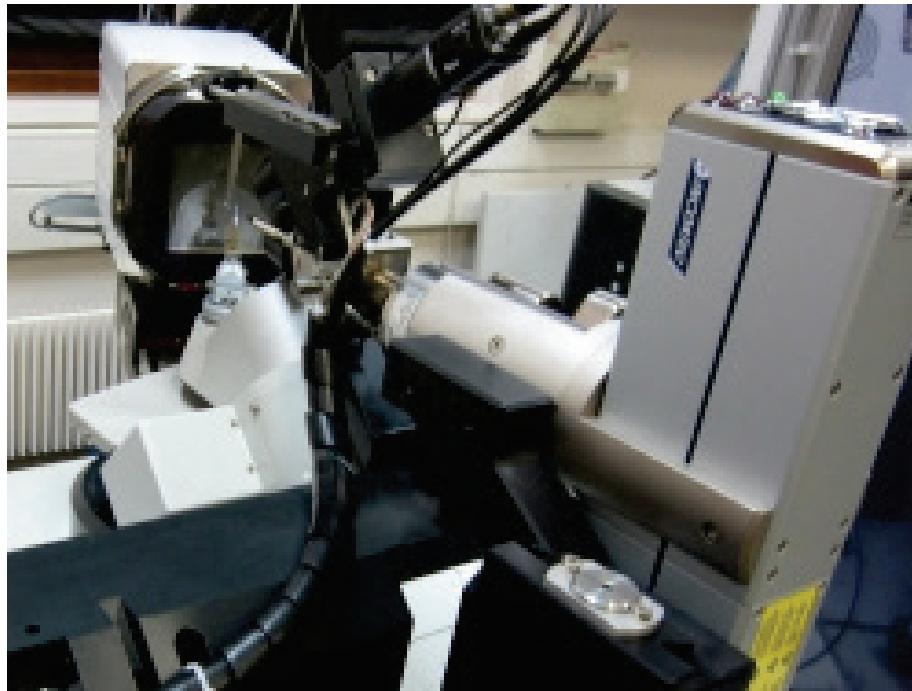
$\lambda \text{AgK}\alpha (0.56\text{\AA}) \Rightarrow Q_{\text{max}} \approx 22\text{\AA}^{-1}$

- Monochromatisation modérée, *difficulté liée à K $\alpha$  1+2*  
(e.g. filtre - graphite primaire - multicouches)
- **PSD (sensibilité haute énergie !!)**
- Debye-Scherrer ou Bragg-Brentano;
- DéTECTeur 2D fixe pas possible car Qmax trop faible.

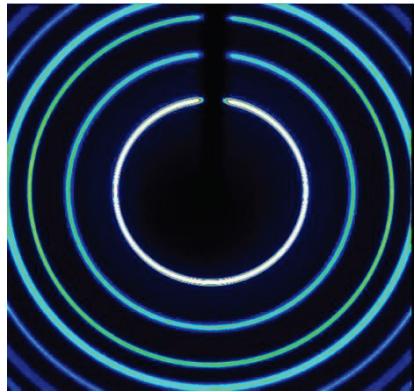
Typiquement > 1 jour de mesure pour une statistique suffisante  
pour un échantillon qui diffracte bien....



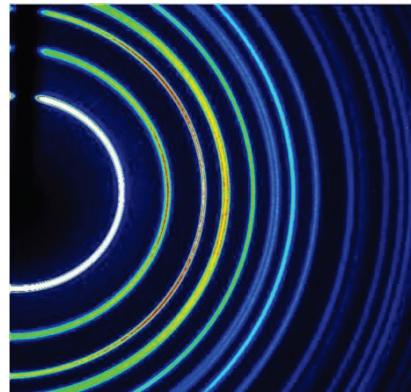
# Scan d'un détecteur 2D CCD/Pixel à énergie moyenne (25-30 keV) pour la mesure de la PDF



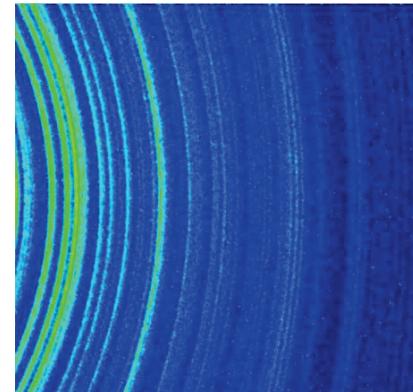
Exemple au labo: KappaCCD + camera ApexII ( $\approx$  qq h à 1 j/mesure)  
*Possible également sur CRG-D2AM-ESRF, Cristal-Soleil... ( $\approx$ <1 h/mesure)*



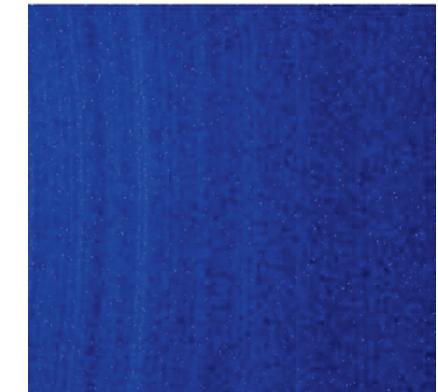
$\theta=0^\circ$



$\theta=9^\circ$

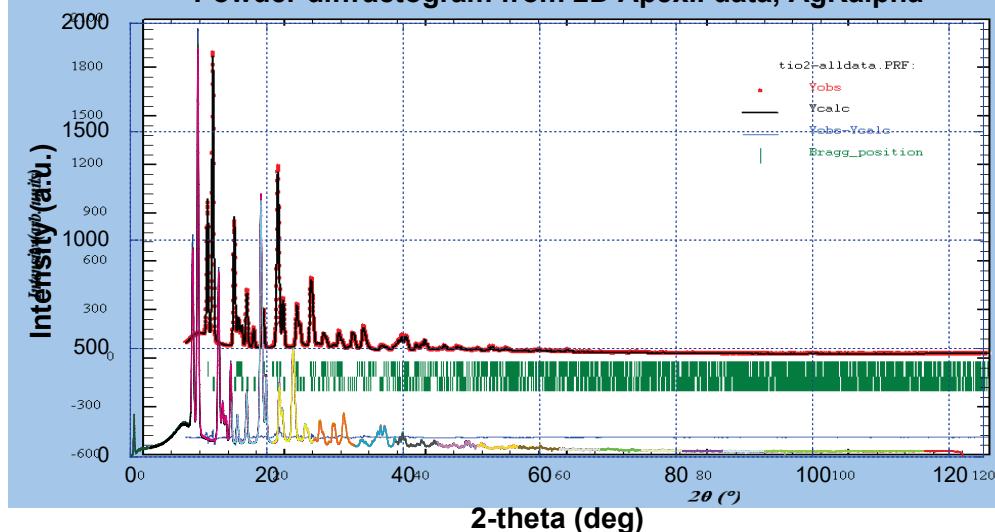


$\theta=25^\circ$



$\theta=41^\circ$

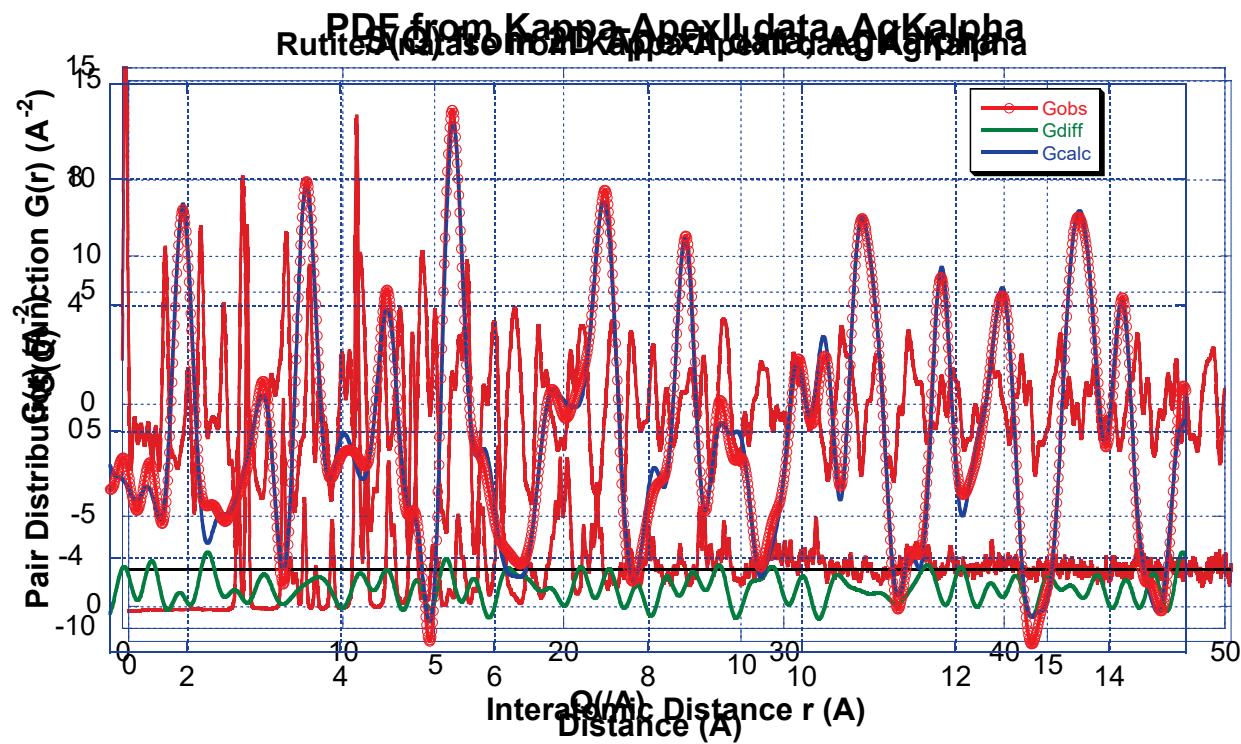
Powder diffractogram from 2D ApexII data, AgKalpha



36 images mesurées tous les  $3^\circ$ , 5min/image

Utilisation de pyFAI/ImageReducer pour intégrer/fusionner les images

# Fit de la PDF, mélange TiO<sub>2</sub> Rutile + Anatase



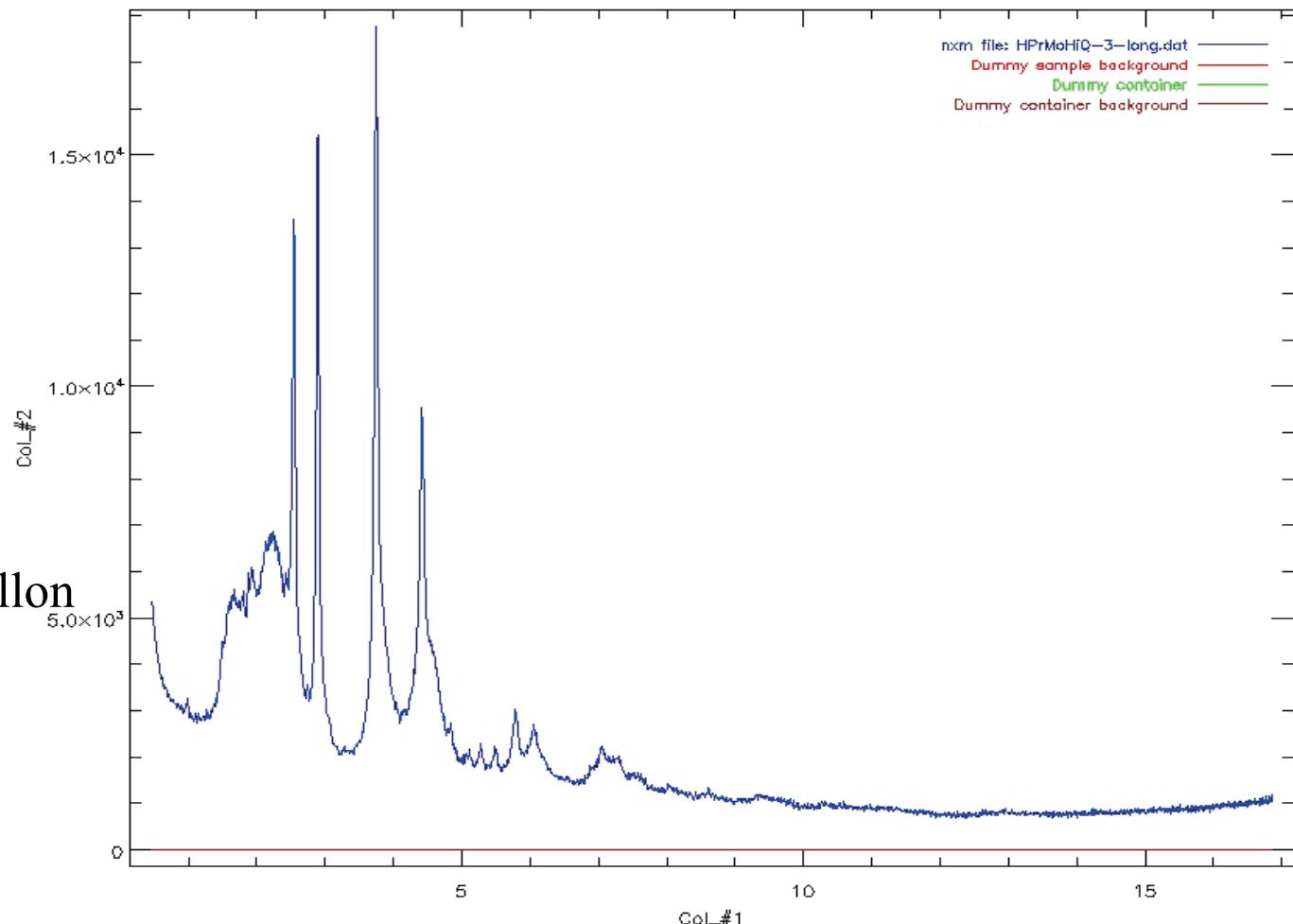
# *Comment traiter le diagramme pour en extraire la PDF ??*

# Obtenir la PDF expérimentale (cas des rayons X B.B.)

$$G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ,$$

I(Q)  
X'pert  
Bragg-Brentano  
X'celerator  
 $\lambda$ MoK $\alpha$   
Miroir Göbel

Pas de porte échantillon



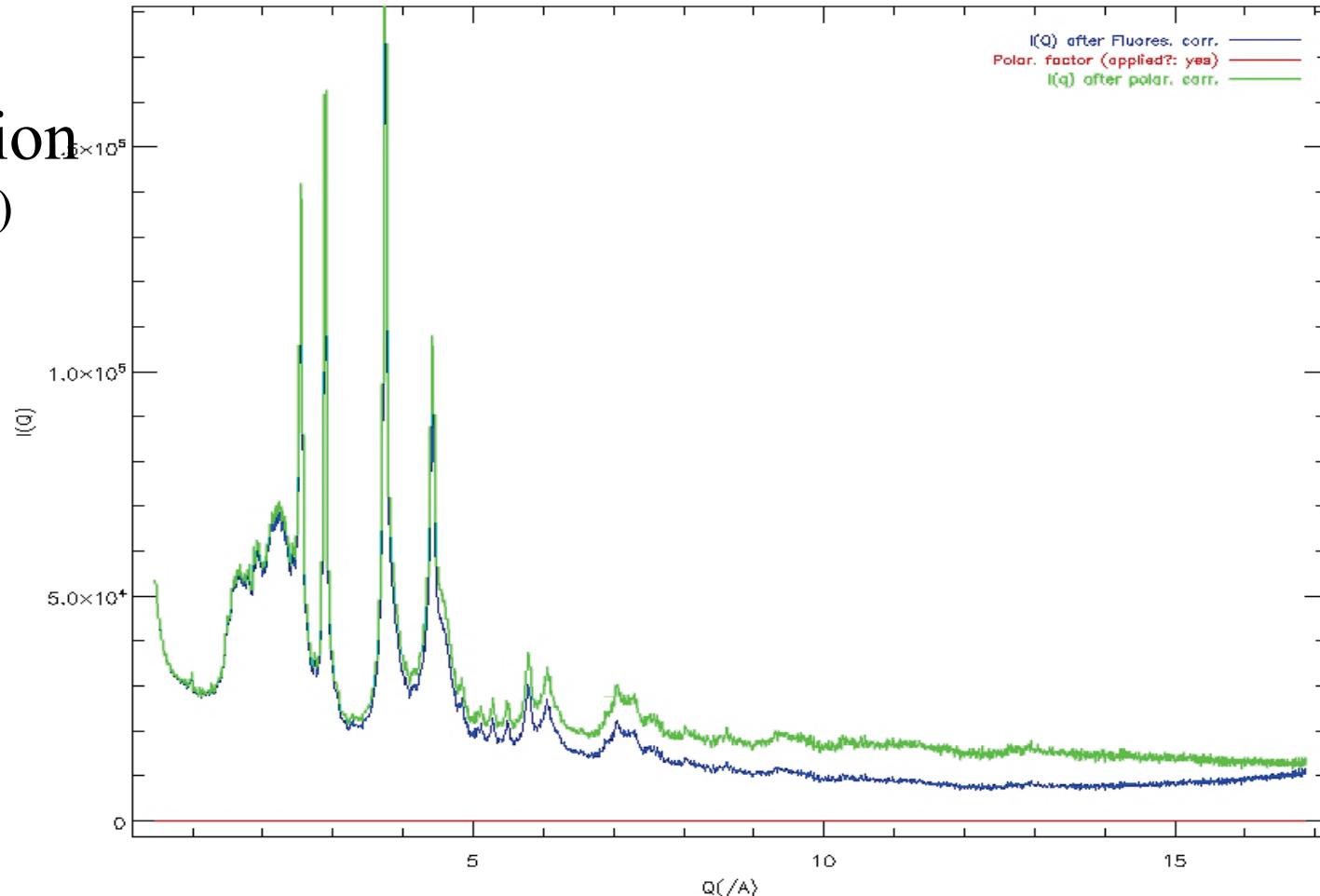
B.J. Thijssse, J. Appl. Cryst. (1984). 17, 61-76

# Obtenir la PDF expérimentale (cas des rayons X B.B.)

$$P = (1 + x \cos^2 2\theta) / (1 + y)$$

$x = \cos^2 2\alpha_c$  ou  $\cos 2\alpha_c$  Mono. mosaic ou parfait; primaire :  $x=y$ ; diffracté,  $y=I$

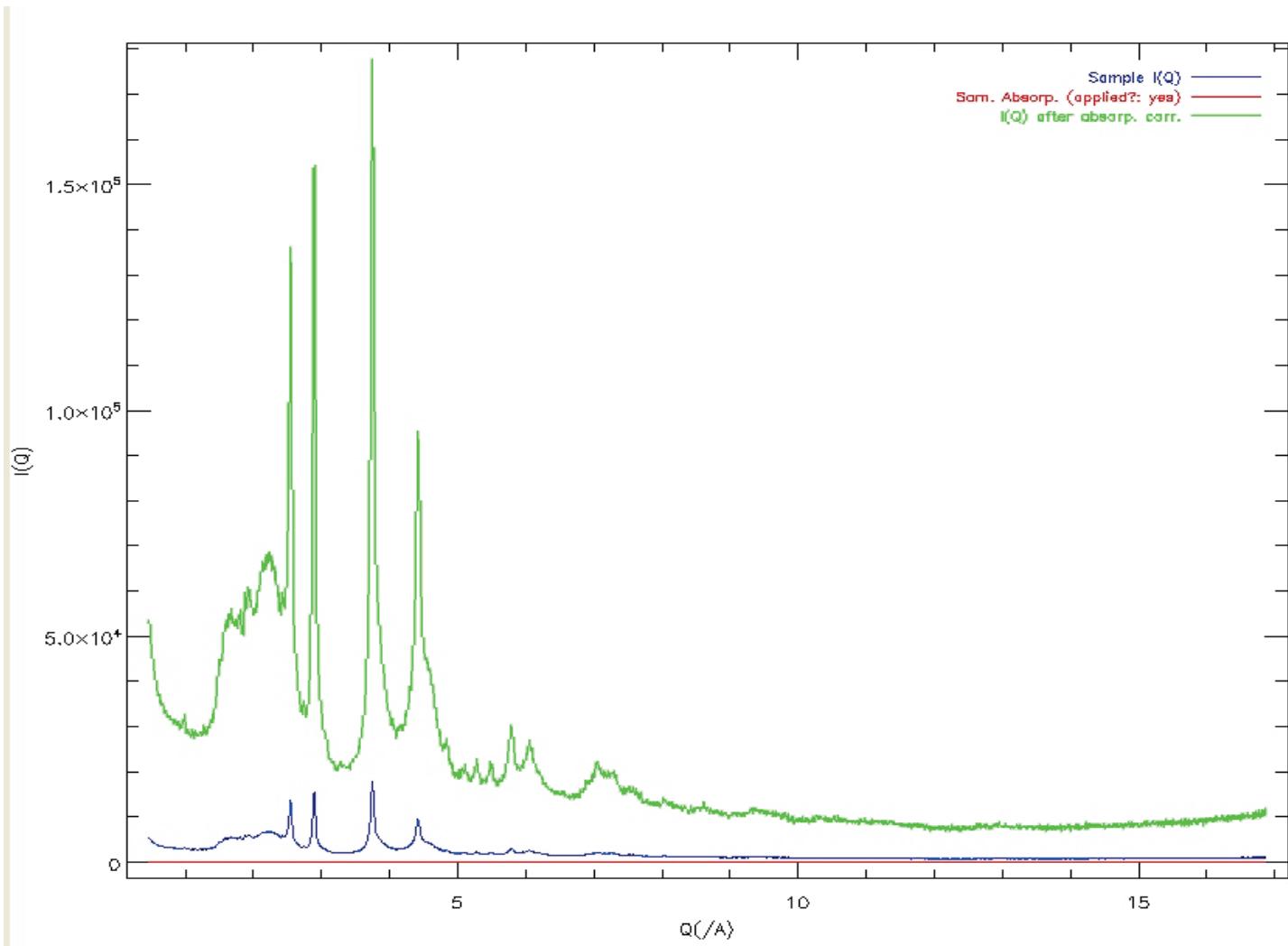
Polarisation  
(pas Lorentz)



# Obtenir la PDF expérimentale (cas des rayons X B.B.)

$$A_{refl} = [1 - \exp(-2\mu t/\sin \theta)]/2\mu$$

Absorption



# Obtenir la PDF expérimentale (cas des rayons X B.B.)

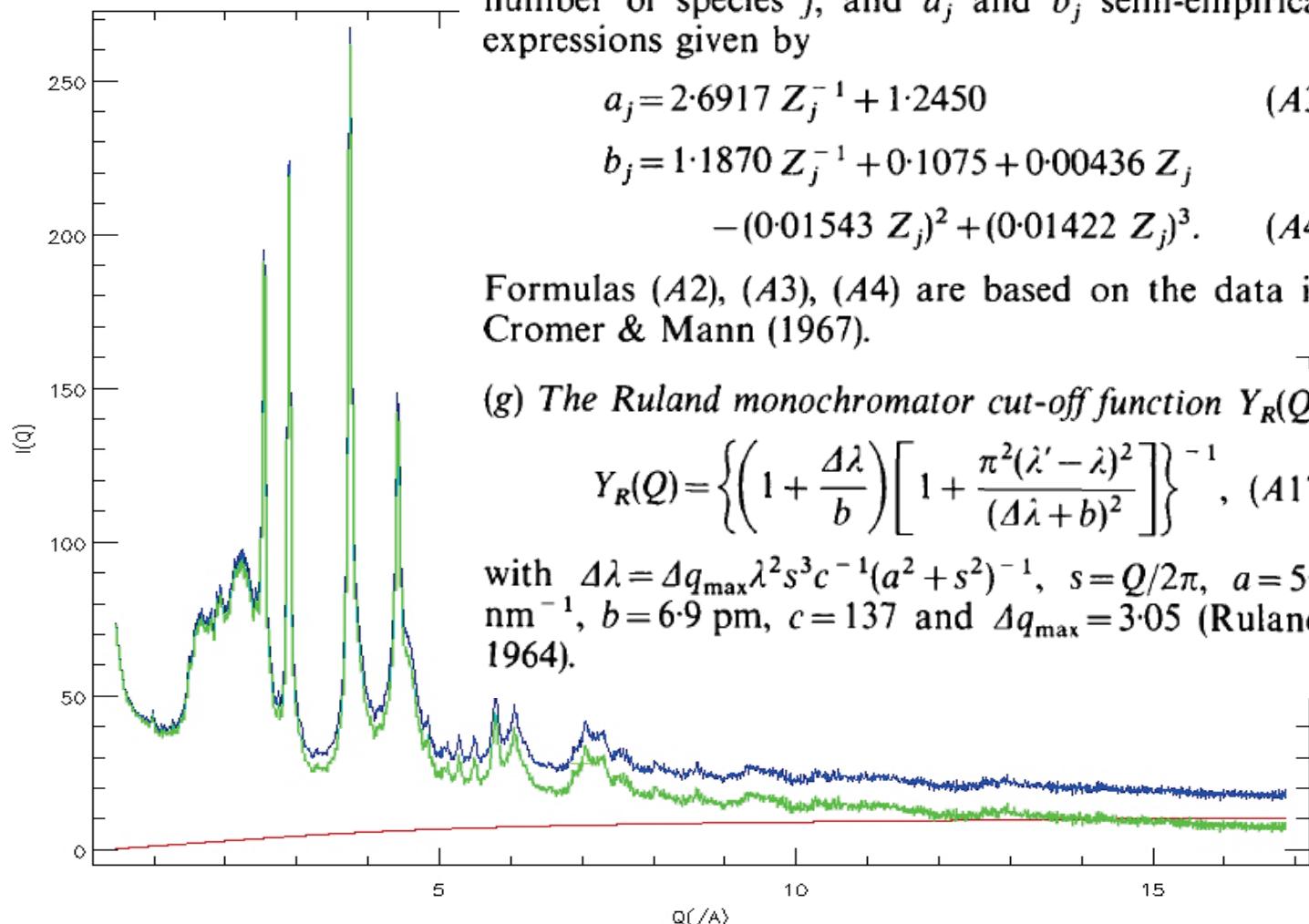
$$I_a^{\text{incoh}}(Q) = \left(\frac{\lambda}{\lambda'}\right)^2 \sum_{j=1}^n c_j Z_j \frac{(b_j Q)^{a_j}}{1+(b_j Q)^{a_j}} \quad (A2)$$

with  $n$  the number of atomic species,  $Z_j$  the atomic number of species  $j$ , and  $a_j$  and  $b_j$  semi-empirical expressions given by

$$a_j = 2.6917 Z_j^{-1} + 1.2450 \quad (A3)$$

$$\begin{aligned} b_j = & 1.1870 Z_j^{-1} + 0.1075 + 0.00436 Z_j \\ & - (0.01543 Z_j)^2 + (0.01422 Z_j)^3. \end{aligned} \quad (A4)$$

## Compton



Formulas (A2), (A3), (A4) are based on the data in Cromer & Mann (1967).

(g) The Ruland monochromator cut-off function  $Y_R(Q)$

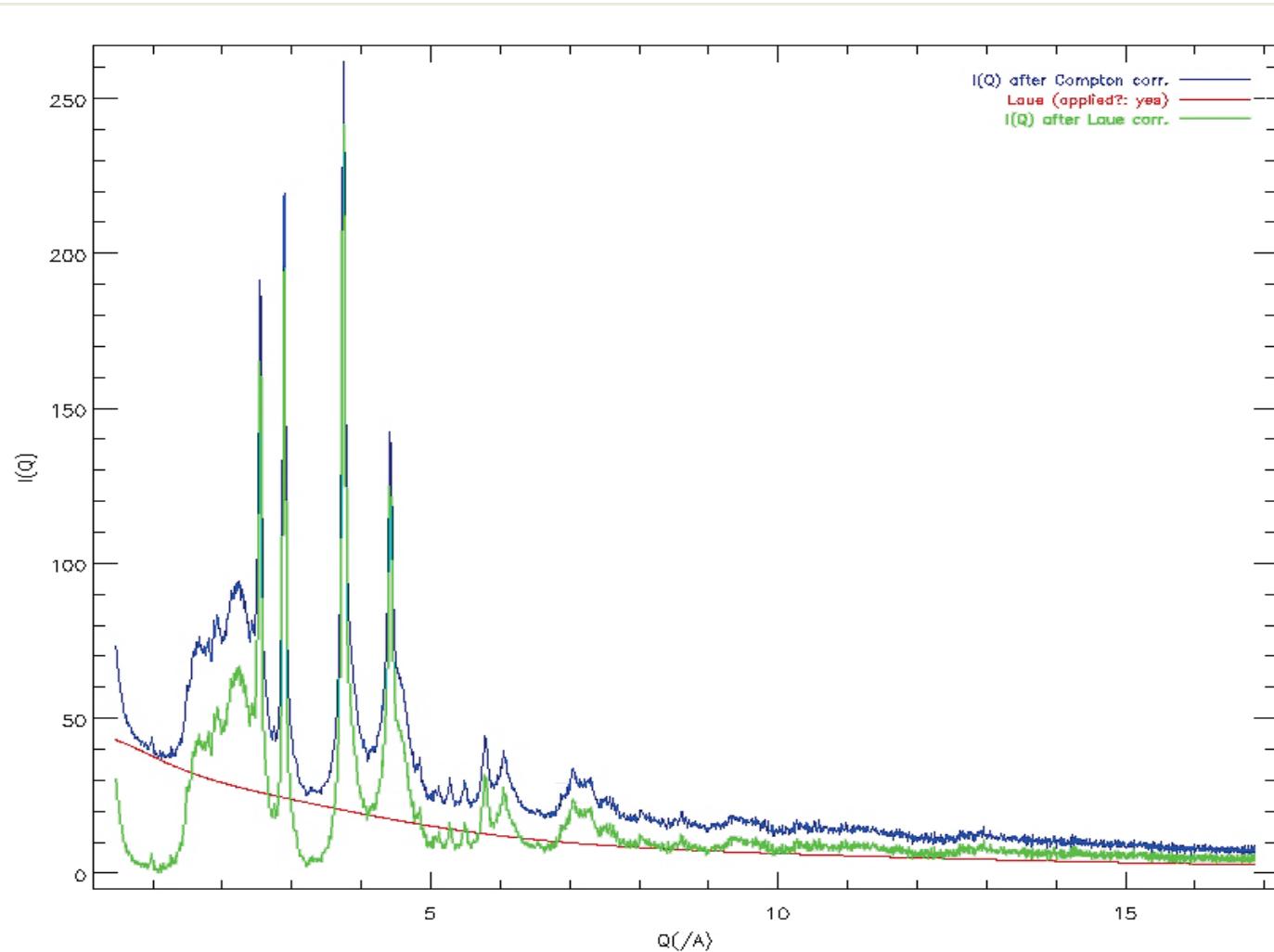
$$Y_R(Q) = \left\{ \left( 1 + \frac{\Delta\lambda}{b} \right) \left[ 1 + \frac{\pi^2(\lambda' - \lambda)^2}{(\Delta\lambda + b)^2} \right] \right\}^{-1}, \quad (A17)$$

with  $\Delta\lambda = \Delta q_{\max} \lambda^2 s^3 c^{-1} (a^2 + s^2)^{-1}$ ,  $s = Q/2\pi$ ,  $a = 5.3 \text{ nm}^{-1}$ ,  $b = 6.9 \text{ pm}$ ,  $c = 137$  and  $\Delta q_{\max} = 3.05$  (Ruland, 1964).

# Obtenir la PDF expérimentale (cas des rayons X B.B.)

$$S(Q) = [I_{eu}^{coh} - (\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2)]/\langle f \rangle^2$$

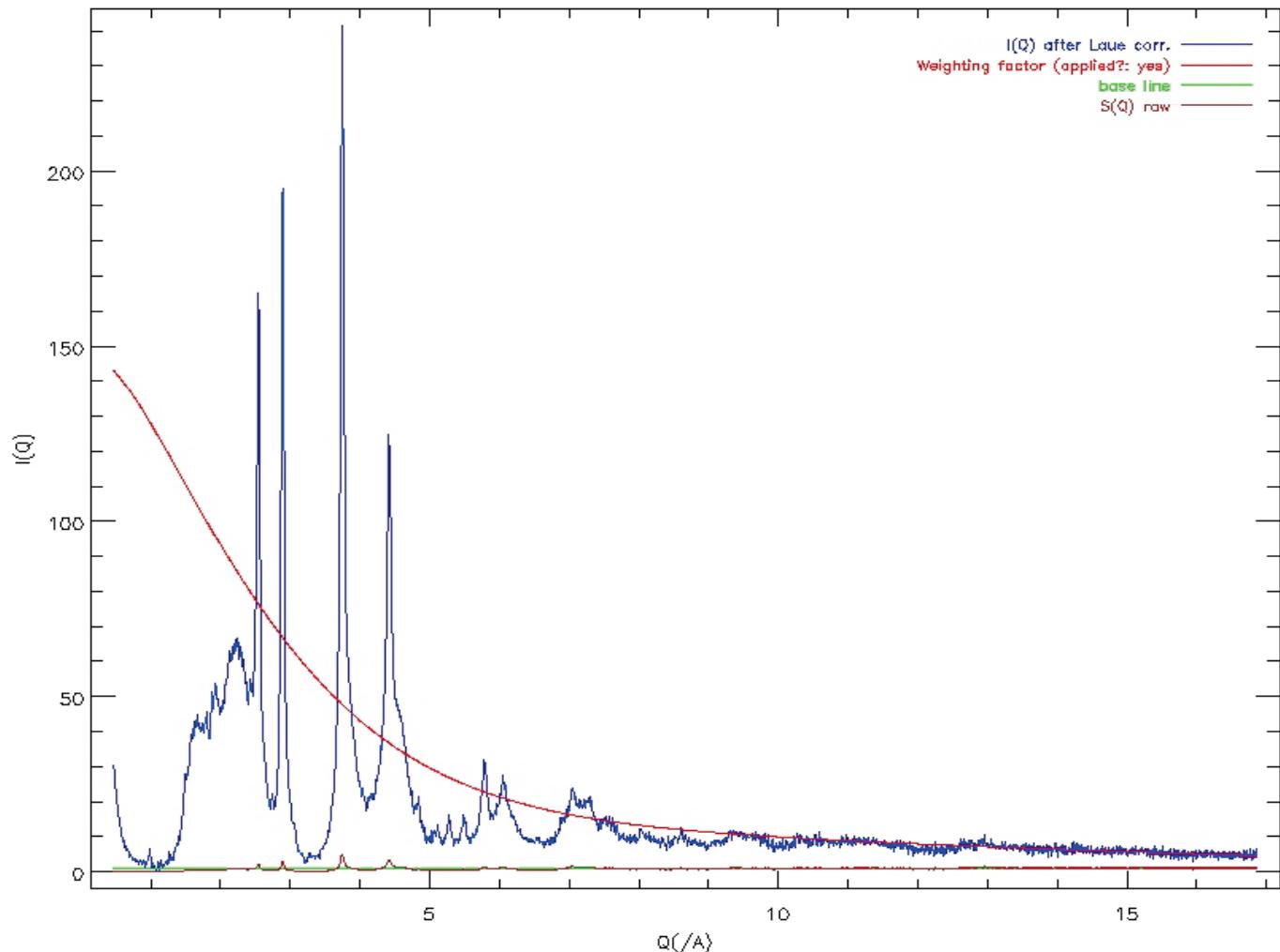
Laue diffuse



# Obtenir la PDF expérimentale (cas des rayons X B.B.)

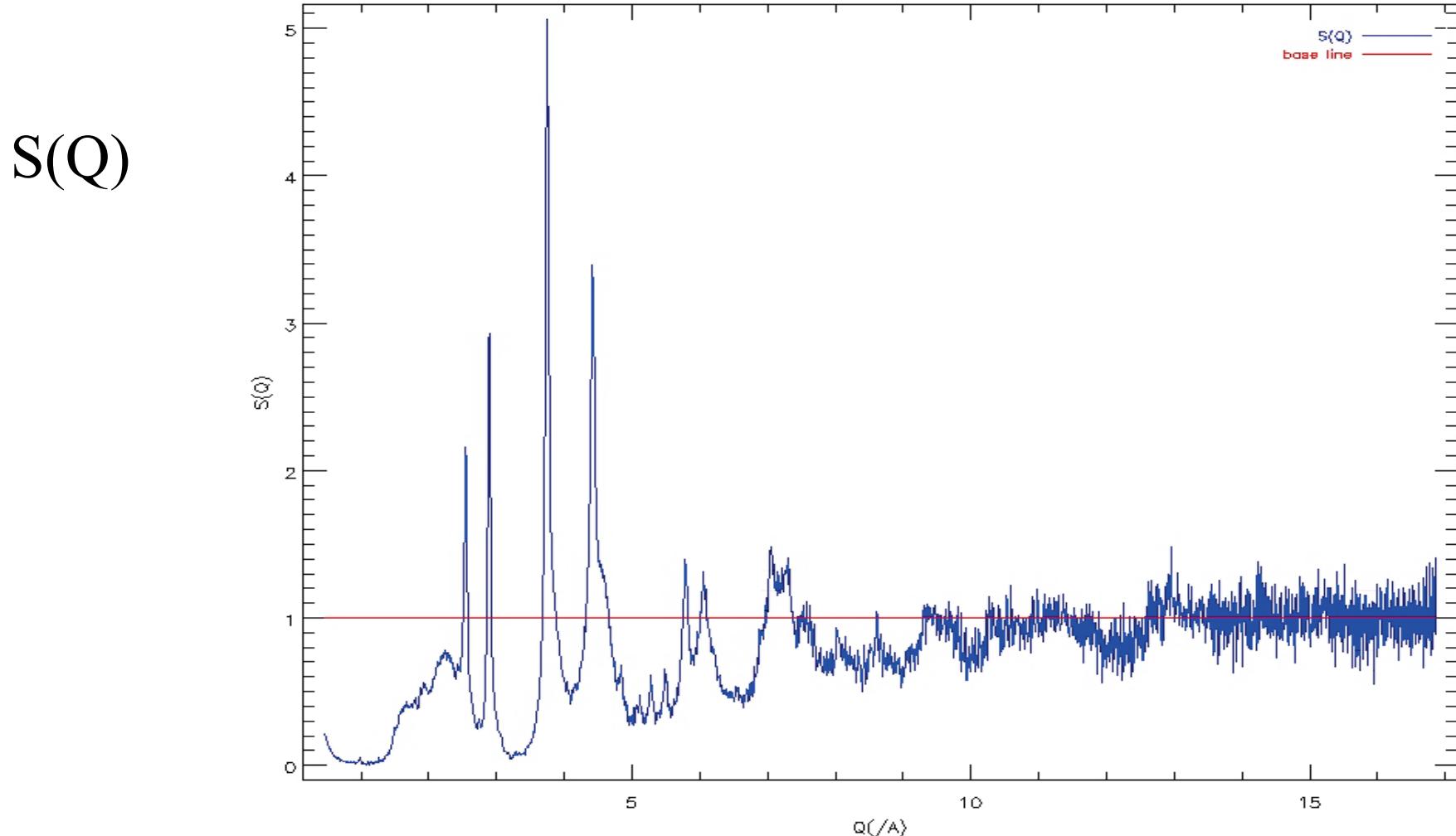
$$S(Q) = [I_{eu}^{coh} - (\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2)]/\langle f \rangle^2$$

Normalisation  
 $\langle f \rangle^2$



# Obtenir la PDF expérimentale (cas des rayons X B.B.)

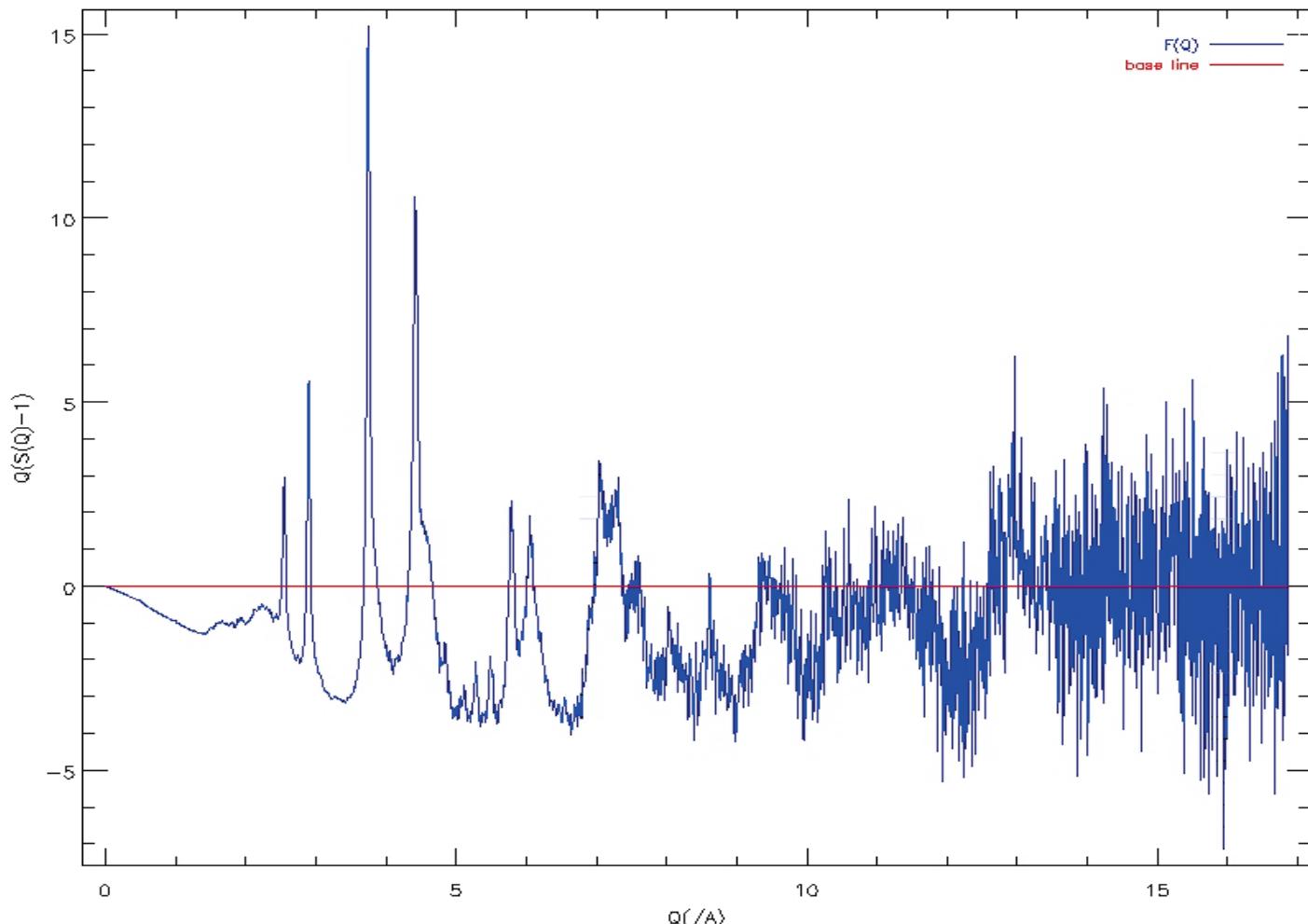
$$G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ,$$



# Obtenir la PDF expérimentale (cas des rayons X B.B.)

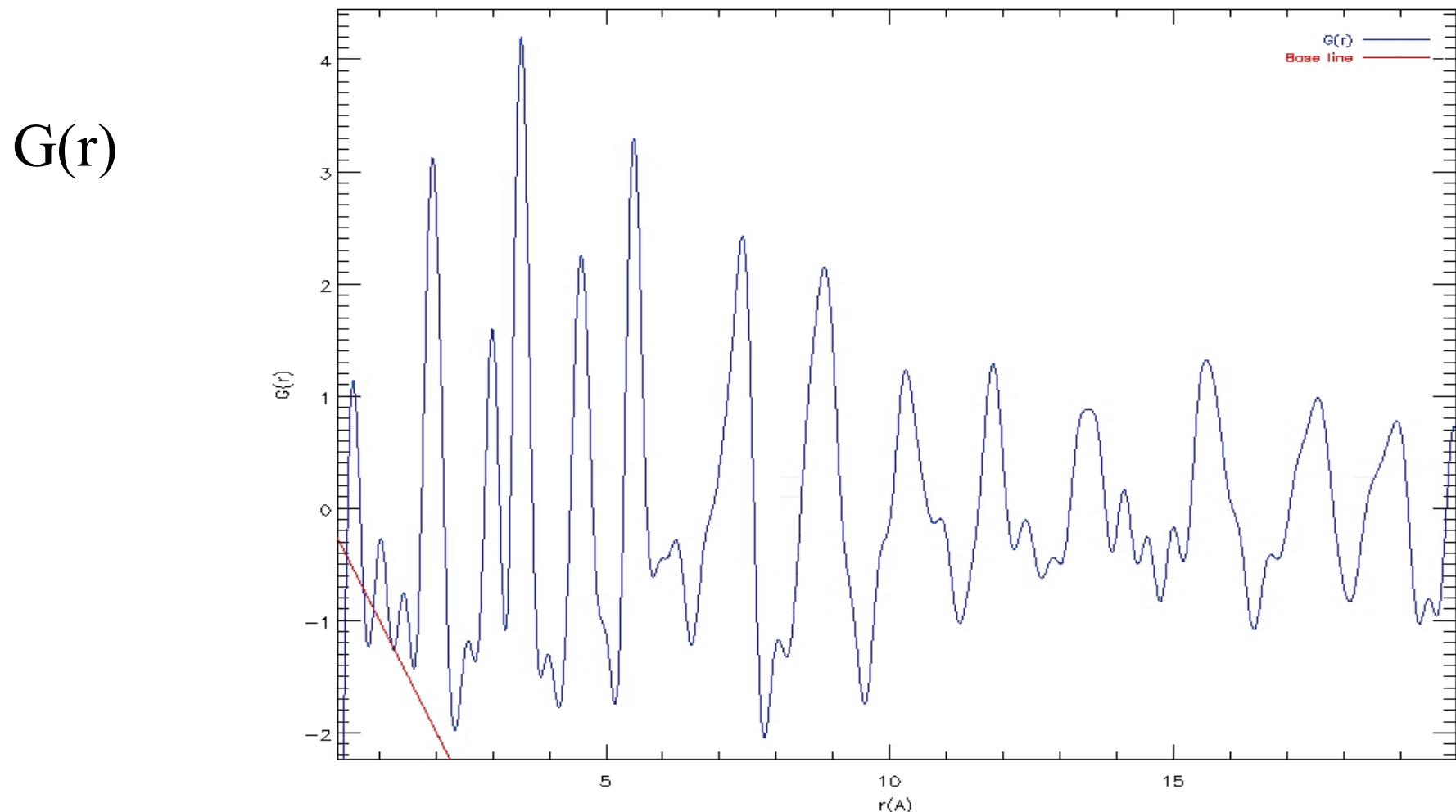
$$G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ,$$

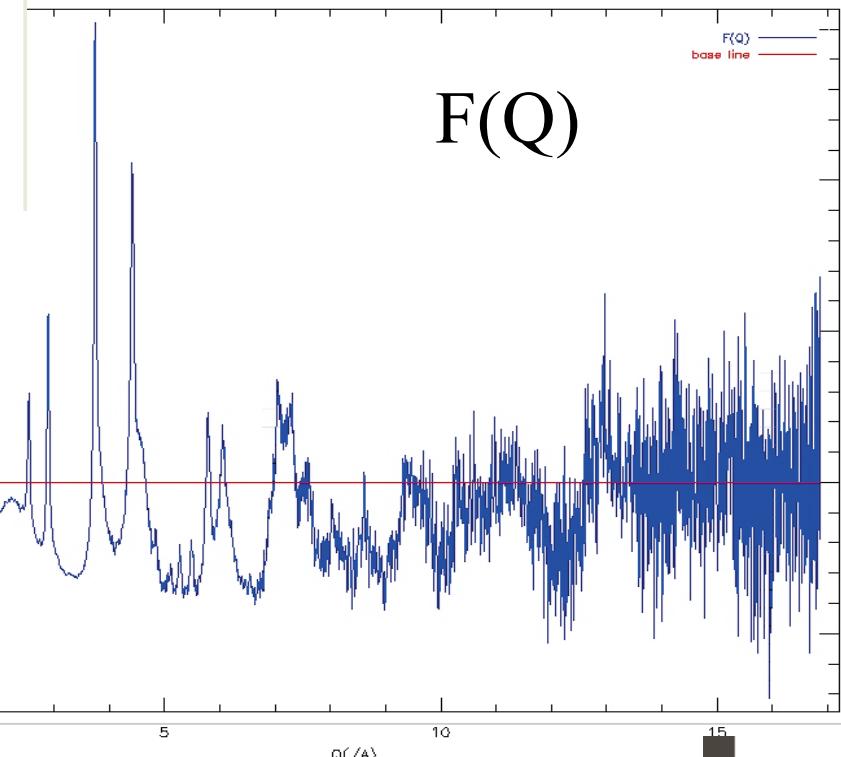
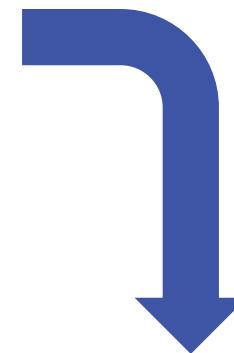
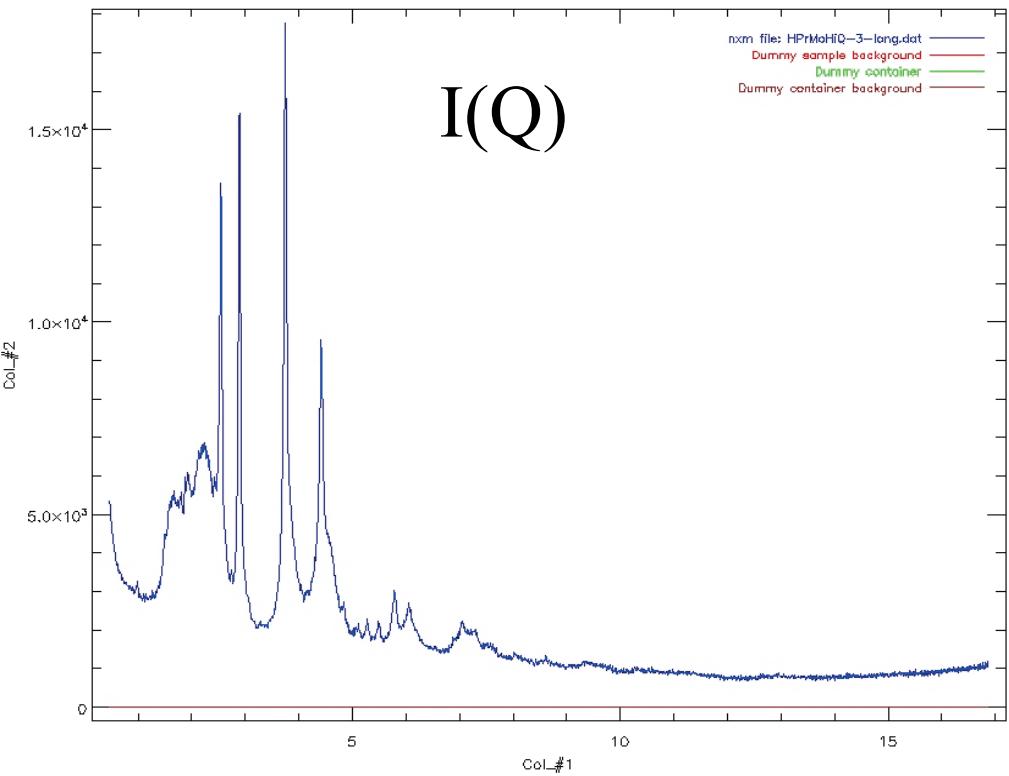
$F(Q)$   
 $F(Q) = Q(SQ) - 1$



# Obtenir la PDF expérimentale (cas des rayons X B.B.)

$$G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ,$$





Mesurer à hauts  $Q$   
Fortes statistiques à hauts  $Q$

# Obtenir la PDF expérimentale (cas des rayons X B.B.)

Amortissement de  $F(Q)$  avec la fonction de Lorch

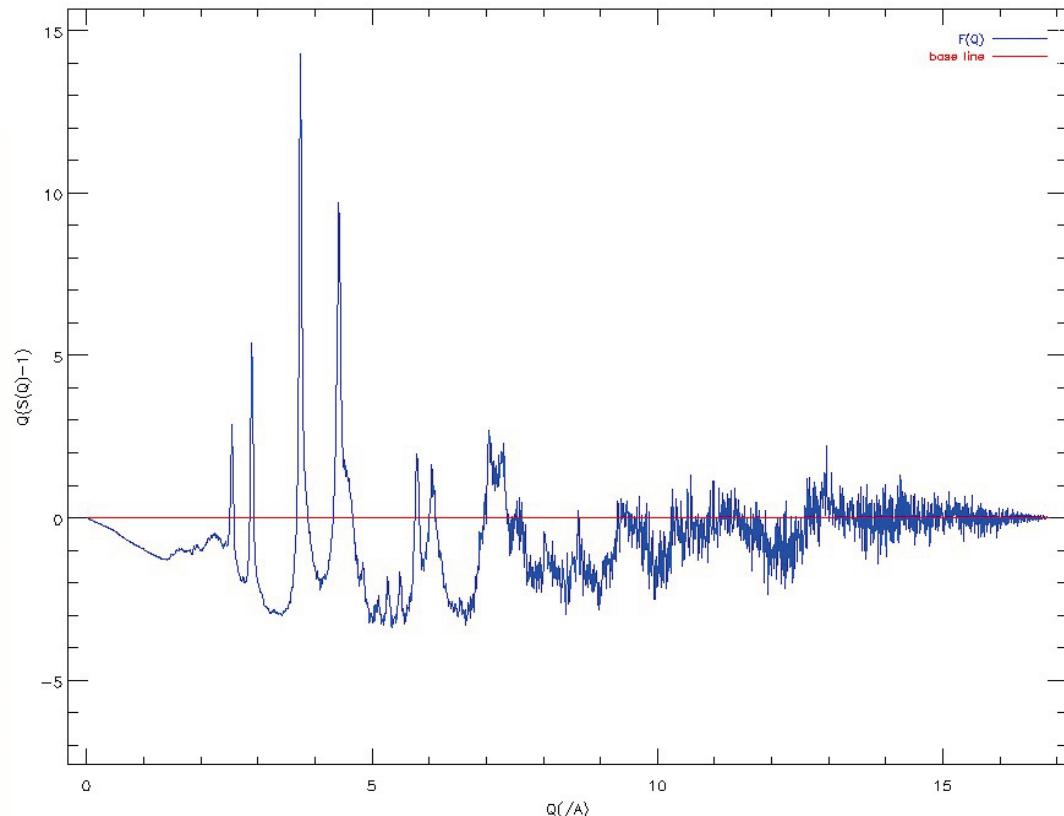
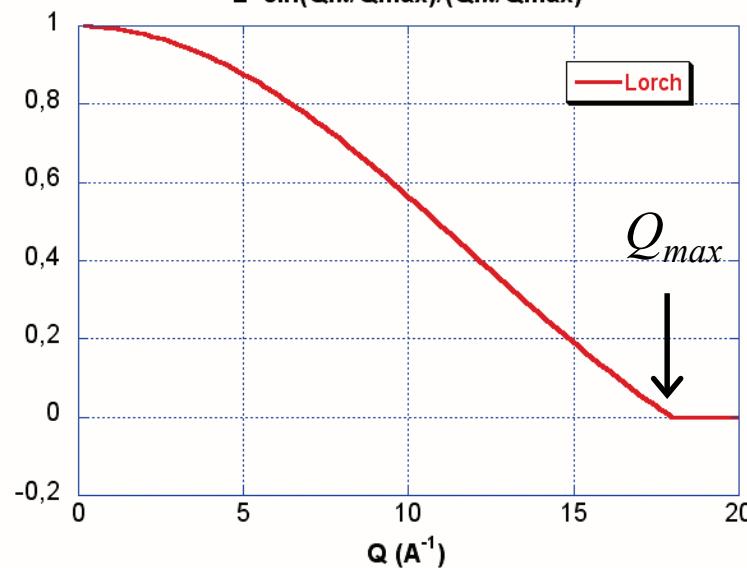
$$L = \sin(Q \cdot \pi / Q_{max}) / (Q \cdot \pi / Q_{max})$$

& ( $Q=0$  pour  $Q > Q_{max}$ )

TF de  $L(Q) \cdot F(Q)$

- ⇒ Diminue le bruit à grands  $Q$   
⇒ Élargit les oscillations PDF

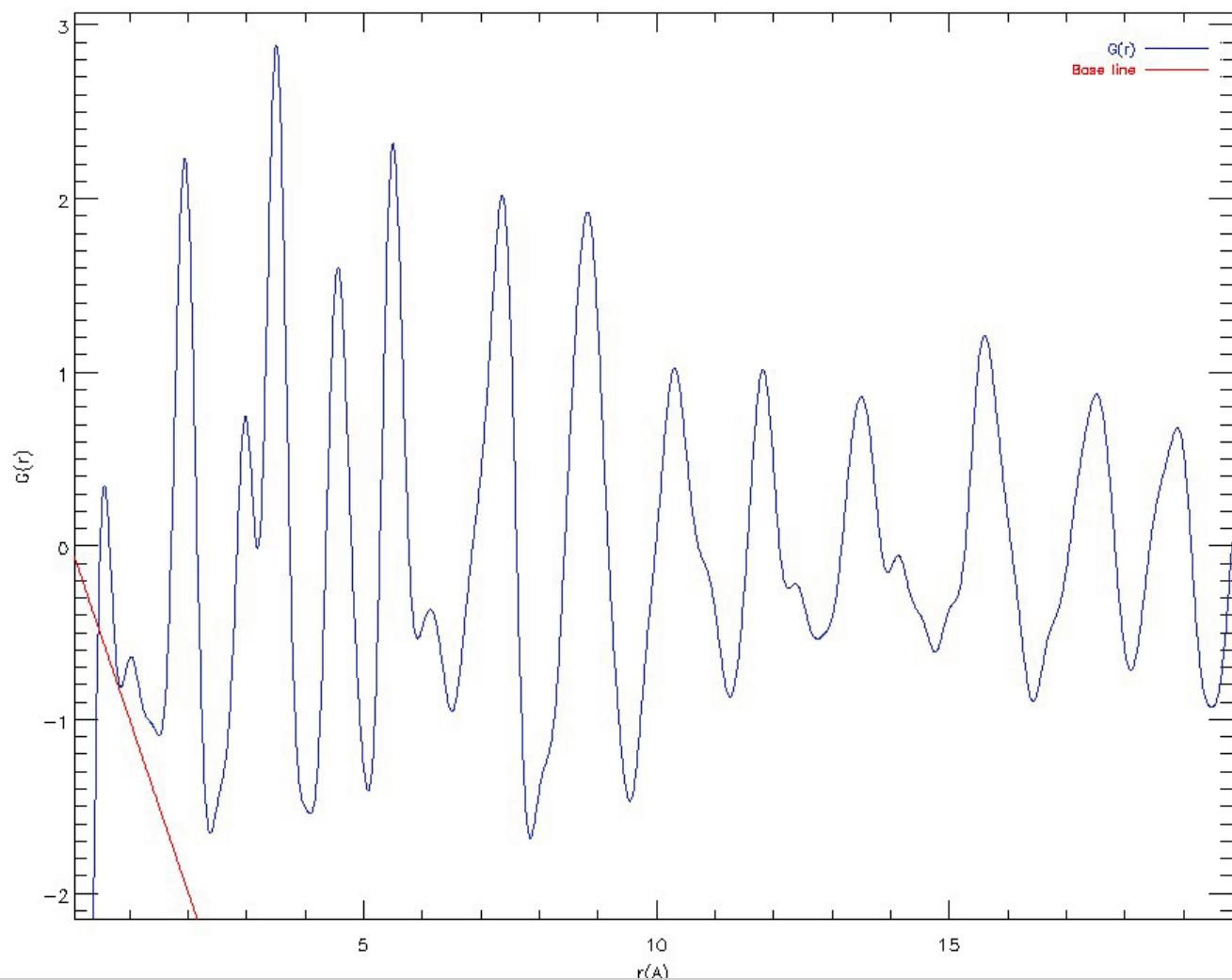
the Lorch Function :  
 $L = \sin(Q \cdot \pi / Q_{max}) / (Q \cdot \pi / Q_{max})$



# Obtenir la PDF expérimentale (cas des rayons X B.B.)

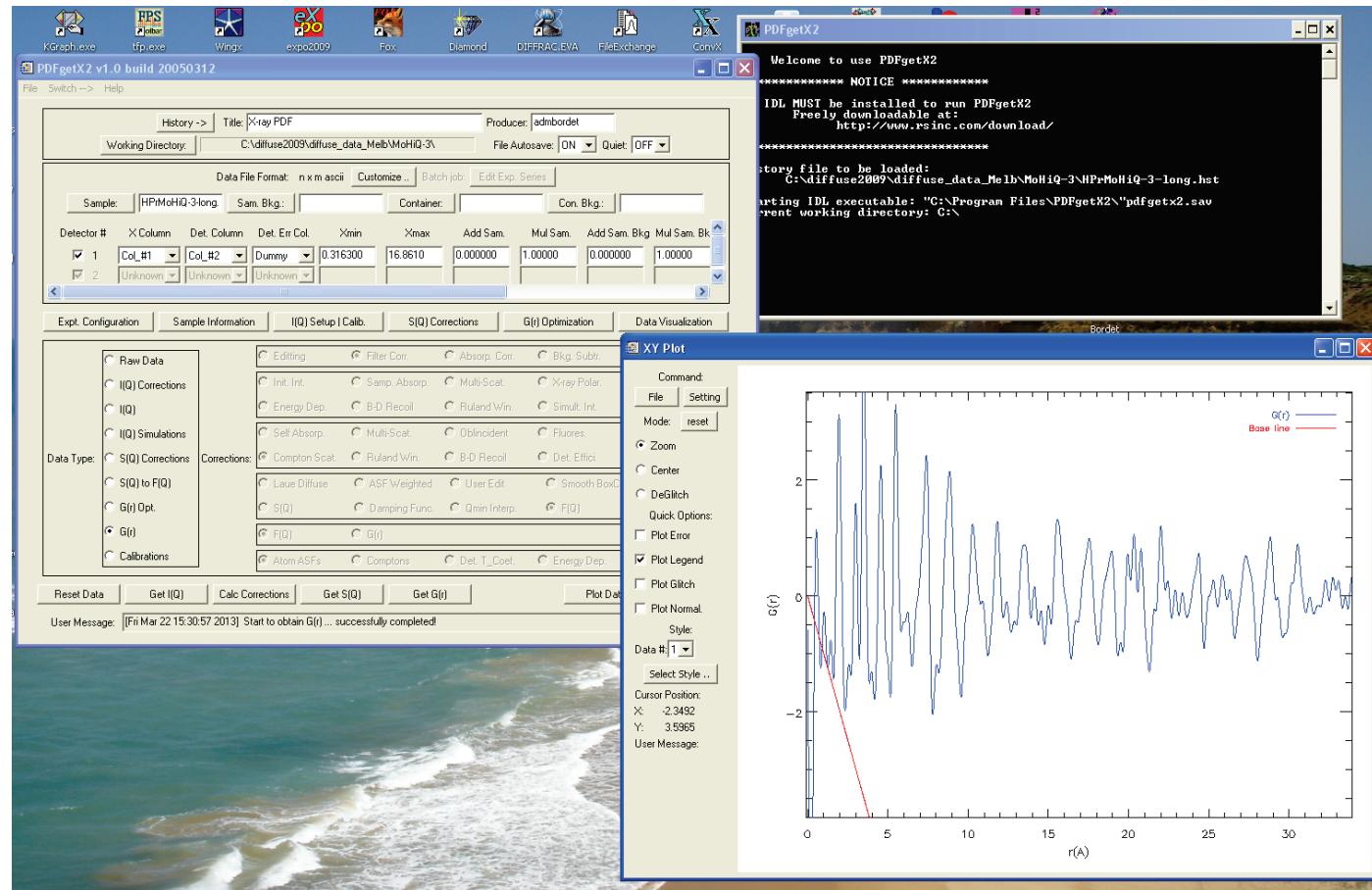
$$G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ,$$

$G(r)$   
 $F(Q)$  amortie, Lorch



# PDFgetX2

Qiu, X. et al. J. Appl. Crystal. (2004)



Permet d'appliquer successivement toutes les corrections,  
de voir leurs effets et de calculer la PDF. (amortissement de Lorch possible).  
Rigoureux en théorie, mais peut être très long.

La procédure de PDFGetX2 est lourde

beaucoup de, paramètres de correction mal connus.

fortes correlations entre corrections additives+multiplicatives...

Or, on sait qu'on peut empiriquement réduire l'ensemble des corrections à :

$$I_m(Q) = a(Q)I_c(Q) + b(Q)$$

$$S(Q) - 1 = \frac{I(Q)}{\langle f \rangle^2} - \frac{\langle f^2 \rangle}{\langle f \rangle^2}$$

$S(Q)-1$  oscille autour de 0, utilisé pour normaliser  $I_m(Q)$   
après soustraction du signal du porte échantillon

$$S_m(Q) - 1 = S(Q) - 1 + \beta_S(Q) \quad \beta_S(Q) \text{ est une fonction lentement variable de } Q$$

$$F_m(Q) = Q [S(Q) - 1 + \beta_S(Q)] = F(Q) + Q\beta_S(Q)$$

$$F_c(Q) = F_m(Q) - QP_n(Q) \quad P_n(Q) \text{ est un polynôme d'ordre n à affiner entre 0 et } Q_{\maxinst}$$

$$\Delta F(Q) = F_c(Q) - F(Q) = Q\beta_S(Q) - QP_n(Q)$$

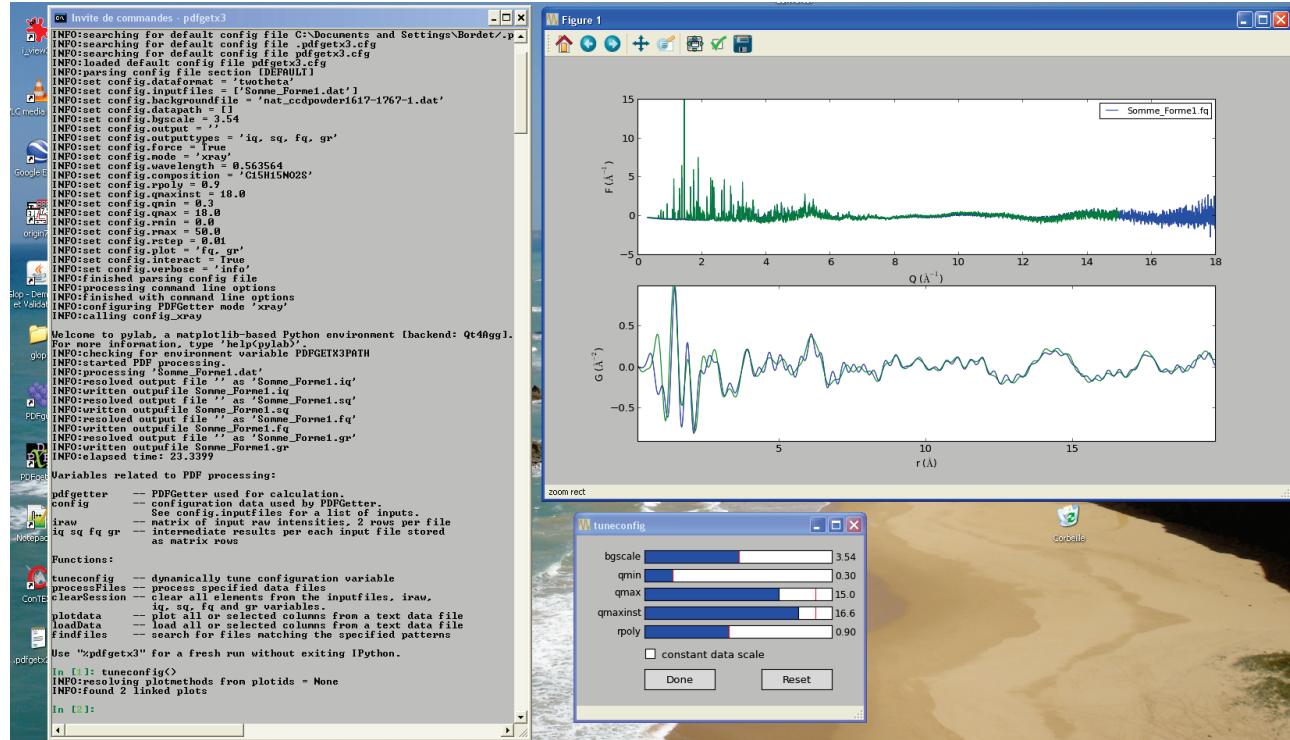
$\Delta F(Q)$  Peut être approximé par une fonction oscillant autour de 0, de  $\frac{1}{2}$  période  $Q_{\maxinst}/n$

On aura des effets non physiques dans la TF jusqu'à une fréquence  $r_{poly} = \pi n / Q_{\maxinst}$

Par ex., pour  $n=8$  et  $Q_{maxinst} = 28 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $r_{poly}=0.9$

Dans la pratique,  $n_r = r_{poly} Q_{maxinst} / \pi$  détermine le degré du polynôme à utiliser

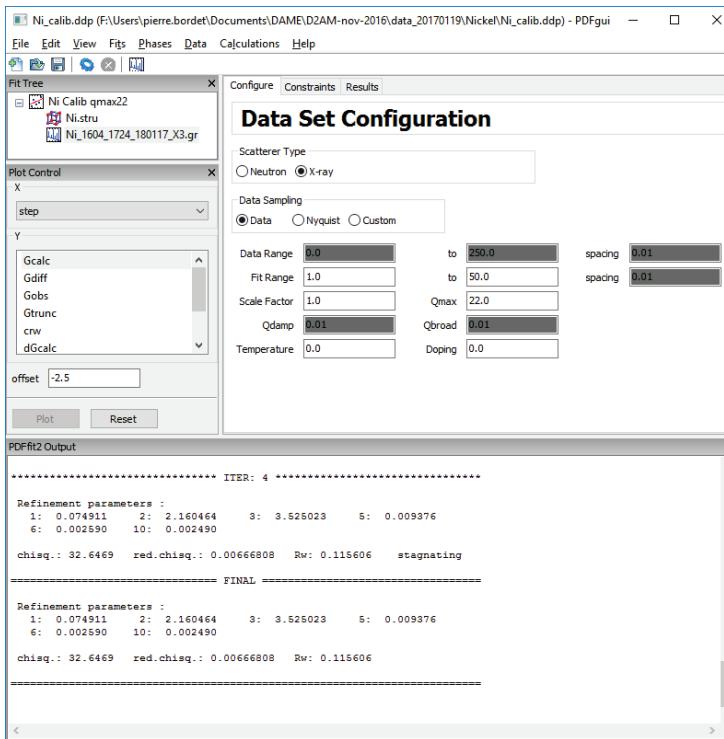
=> PDFgetX3 (P. Juhas et al. ArXiv 2013)



Correction empirique mais efficace, quasi instantanée  
 Traitement en batch adapté aux mesures in situ/operando  
 Pas d'amortissement de Lorch inclus

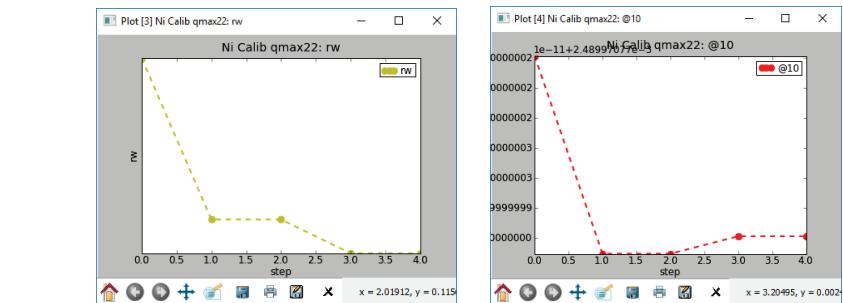
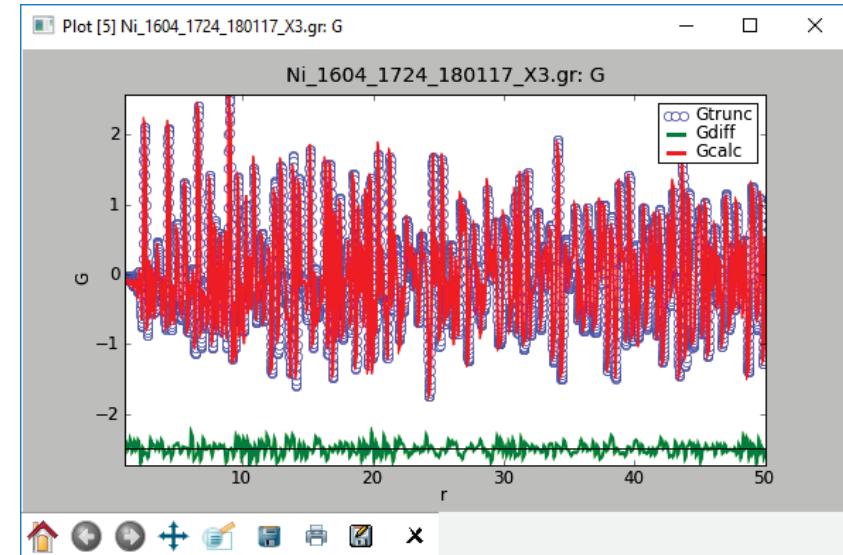
# Affiner la PDF à partir d'un modèle structural

## *PDFgui*

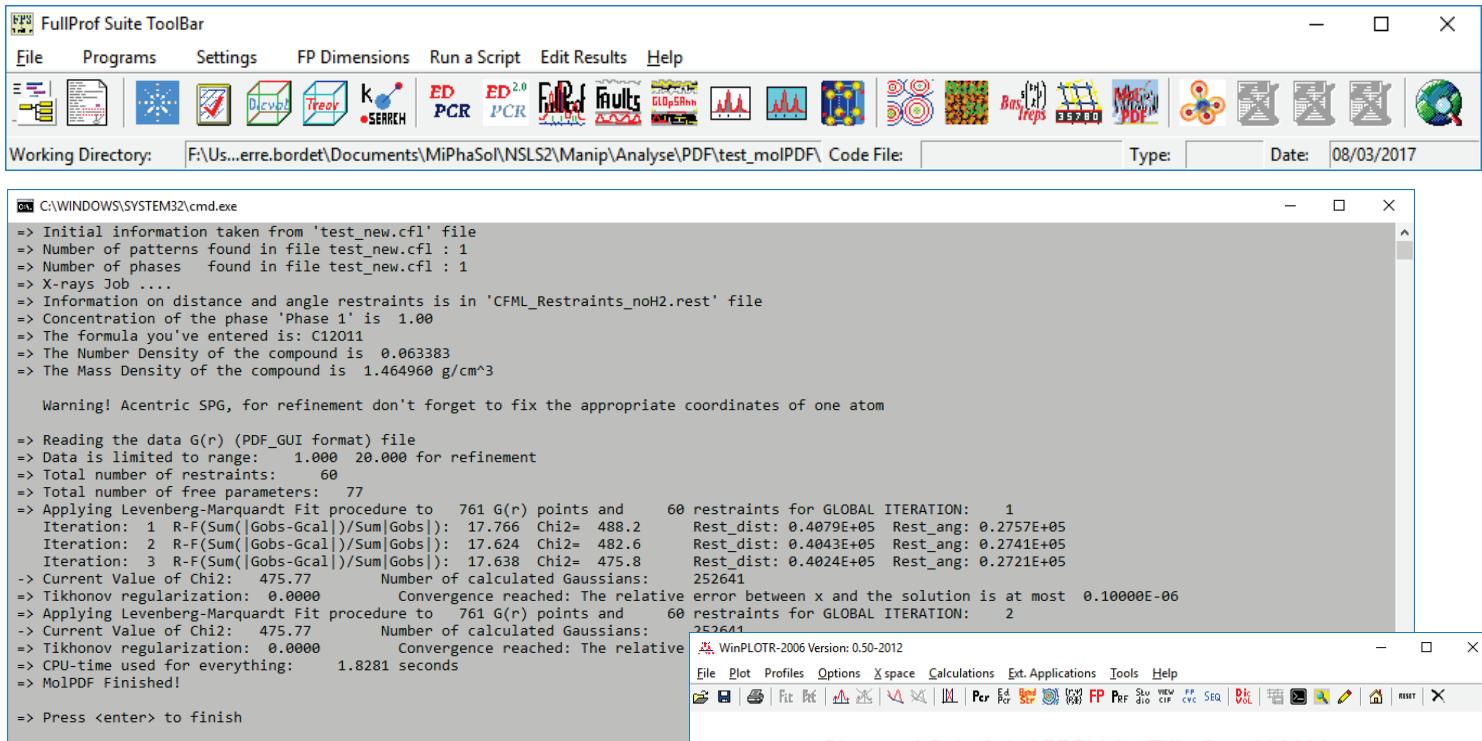


Gui évolué, graphiques, etc...  
travaille en P1 + contraintes de symétrie  
Plusieurs jeux de données + phases  
affinements cycliques (T, distances...)

Farrow et al., J. Phys. Condens. Matter. 19, 335219 (2007)



# MolPDF



Similaire à PDFgui, pas de Gui, pas d'affi cyclique avec en plus des spécificités importantes pour l'affinement des composés moléculaires:

Contraintes de distances/angles

Distinction entre a.d.p. intra et inter-moleculaires

Distribution de tailles de domaines

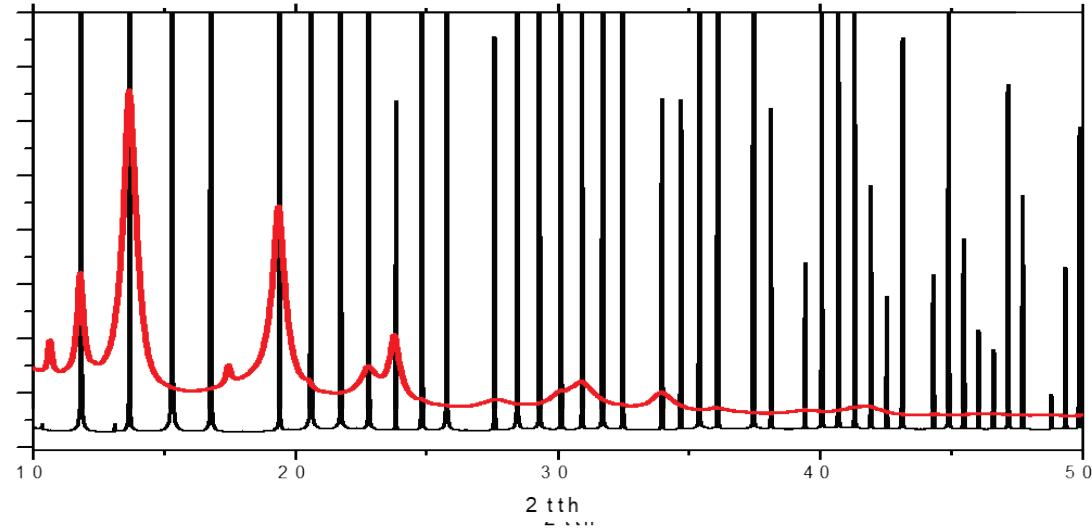
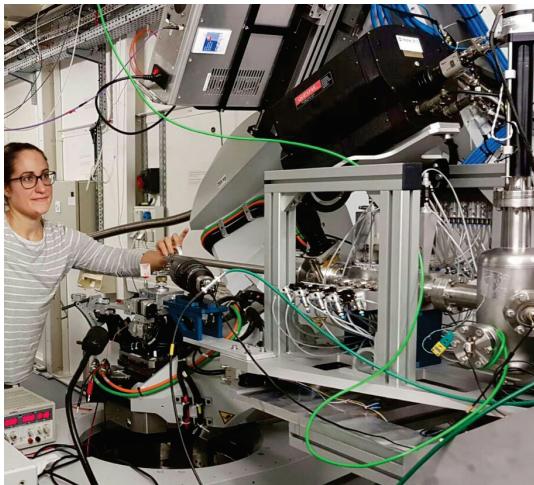
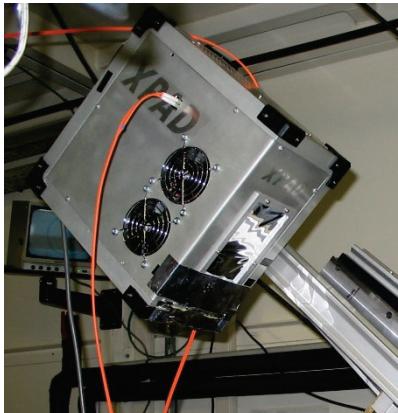
J. Rodriguez-Carvajal, EPDIC 2016



# Conditions de mesure pour in situ/operando (synchrotron)

Méthode 1 = *scan d'un petit détecteur 2D, sur lignes à énergie modérée ( $\approx 25\text{-}30\text{keV}$ )*

$Q_{\max} \approx 20\text{\AA}^{-1}$ , tps de mesure  $< 1\text{h}$ , bonne résolution spatiale (dépend de la distance échantillon/détecteur). Nécessite une domaine angulaire large ( $120^\circ$ )



- Détecteur pixel XPAD
- 120 images, tous les degrés en  $2\theta$  ( $\approx <1\text{h}$ )
- Calibration avec  $\text{LaB}_6$
- résolution:  $\Delta Q/Q \sim 10^{-3} - 10^{-4}$  (depend de la distance ech-détecteur)
- $\lambda = 0.5 \text{\AA}$ , 25 keV
- $Q_{\max} = 25 \text{\AA}^{-1}$
- Integration azimuthale rapide avec pyFAI

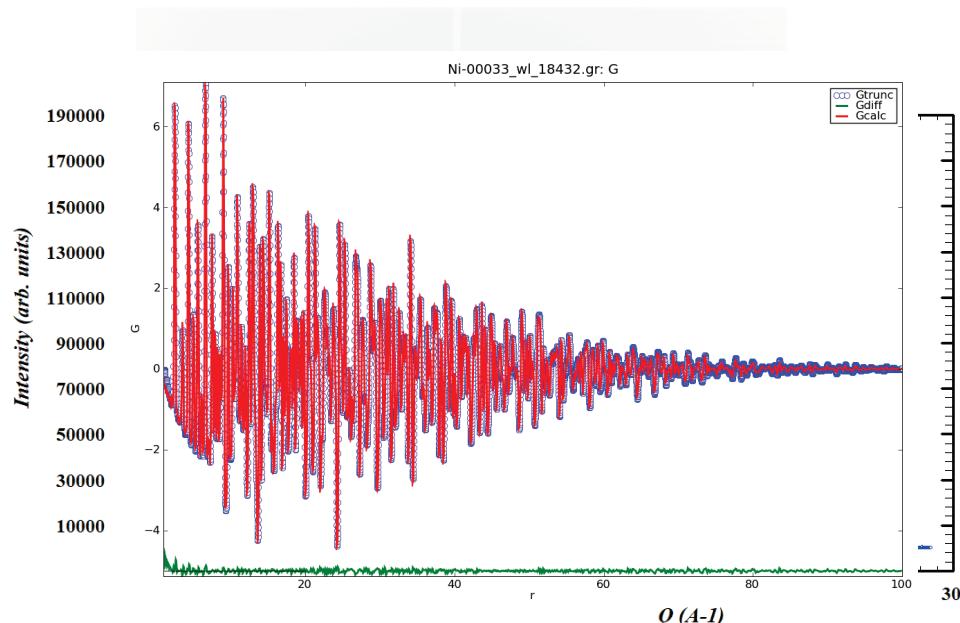
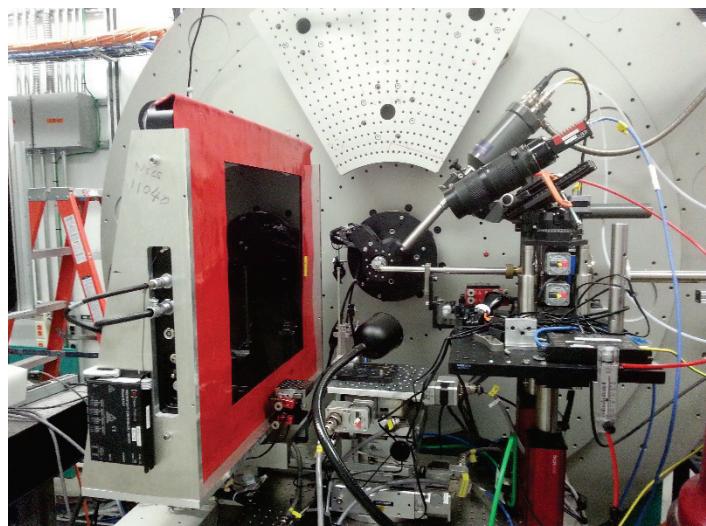
*pyFAI J. Kieffer et al. Journal of Applied Crystallography (2015) 48 (2), 510-519*

## Méthode 2 = « grand » détecteur 2D, sur lignes très haute énergie ( $>60\text{keV}$ )

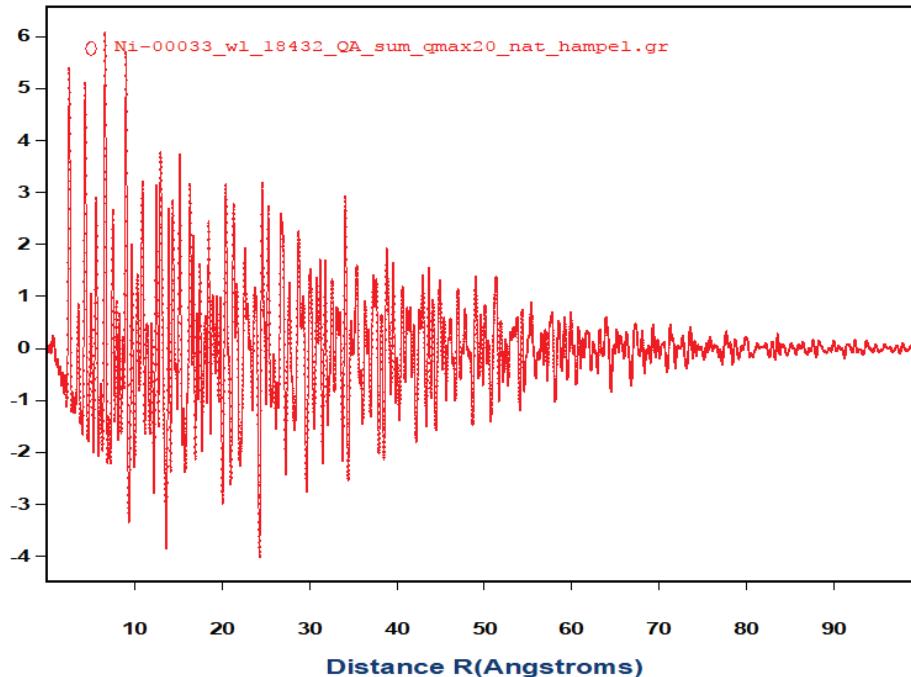
$\text{Qmax} \approx 20\text{\AA}^{-1}$ , tps de mesure  $\approx$  qq min,

distance échantillon/détecteur fixée par Qmax et taille du détecteur,

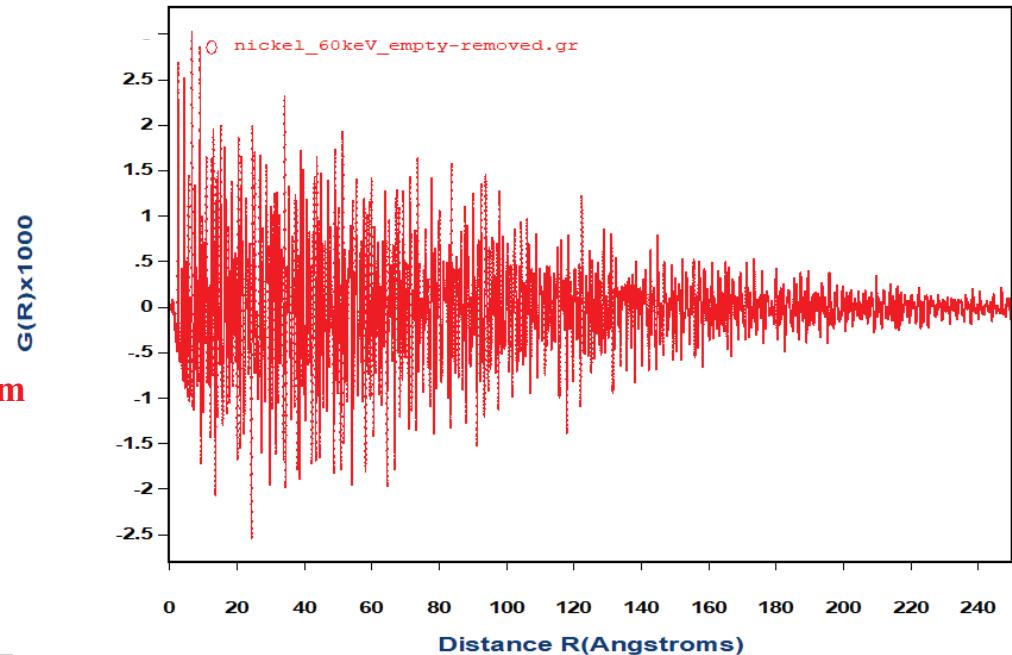
résolution spatiale limitée par taille de pixels et distance échantillon/détecteur



- Détecteur Perkin Elmer:  $41 \times 41 \text{ cm}^2$  CsI scintillator bonded to an amorphous silicon substrate,  $100 \times 100 \mu\text{m}$
- 1 image/10s ( $=5^\circ/\text{image (DSC)}$ )
- Calibration avec Ni
- Distance échantillon-détecteur = 240 mm (1 pixel =  $0.024^\circ$ )
- $\lambda = 0.186 \text{ \AA}$ , 66.7 keV
- $\text{Qmax} > 20 \text{ \AA}^{-1}$
- Integration azimuthale rapide avec PDFGetX3



- NSLSII
- Distance échantillon-détecteur = **240 mm**  
**(1 pixel= 0.024°)**
- $\lambda = 0.186 \text{ \AA}$ , 66.7 keV
- $\text{Qmax} > 20 \text{ \AA}^{-1}$



- ID22-ESRF
- Distance échantillon-détecteur = **385 mm**  
**(1 pixel= 0.015°)**
- $\lambda = 0.207 \text{ \AA}$ , 60.0 keV
- $\text{Qmax} > 20 \text{ \AA}^{-1}$

# *Exemples*

# Structure locale de « TiO<sub>2</sub> » nano-cristallin

TiO<sub>2</sub> nano-cristallin pour pile solaires (cellules de Graetzel)  
Synthétisé par chimie douce (sol-gel)  
recuit => anatase

*quelle est la structure locale?*

## X-ray diffraction de poudres

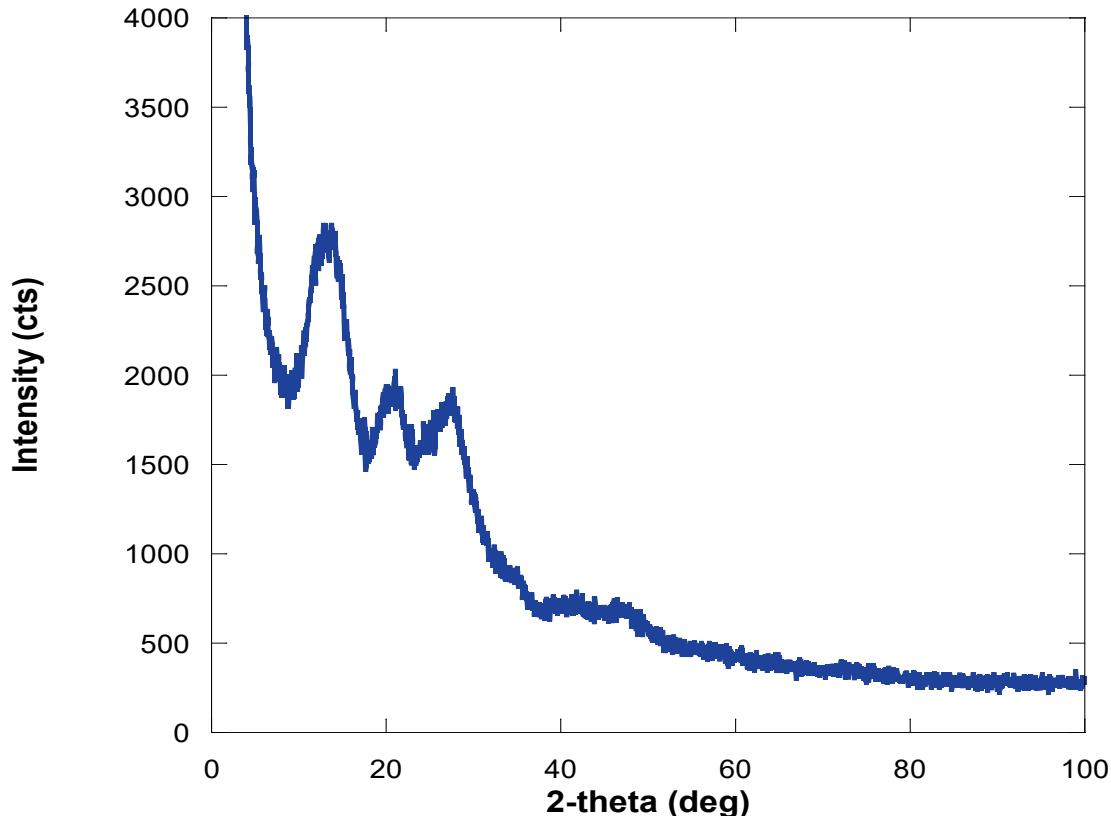
Panalytical X'pert diffract.

Mo graded multilayer optics,  $\lambda=0.7107\text{\AA}$

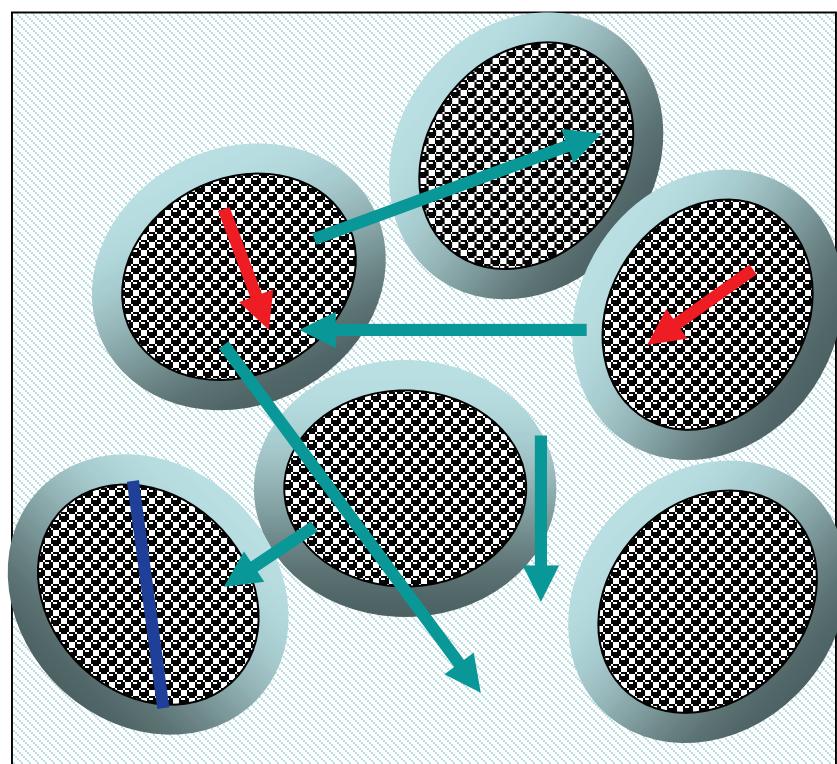
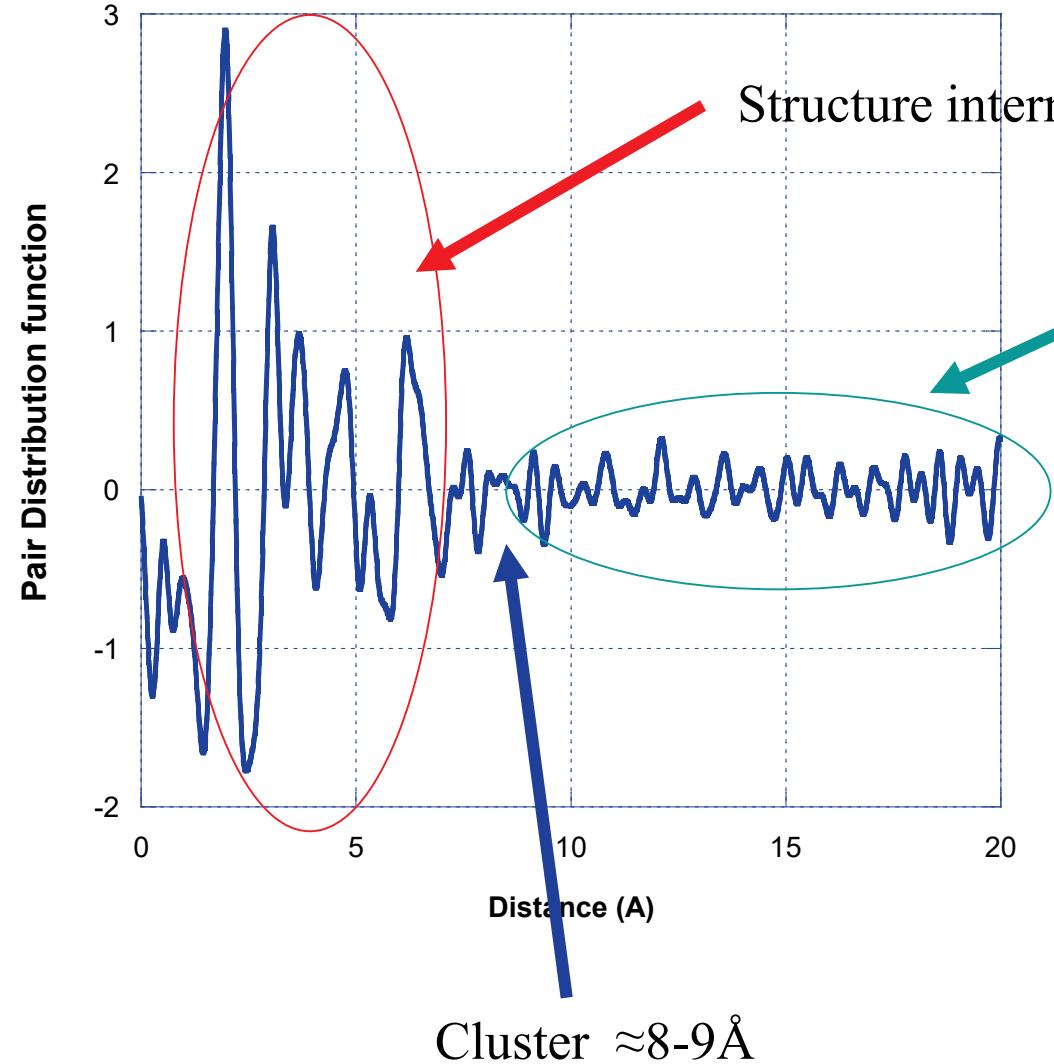
Bragg-Brentano geometry

X'celerator detector

$Q_{\max}=16.8\text{\AA}^{-1}$

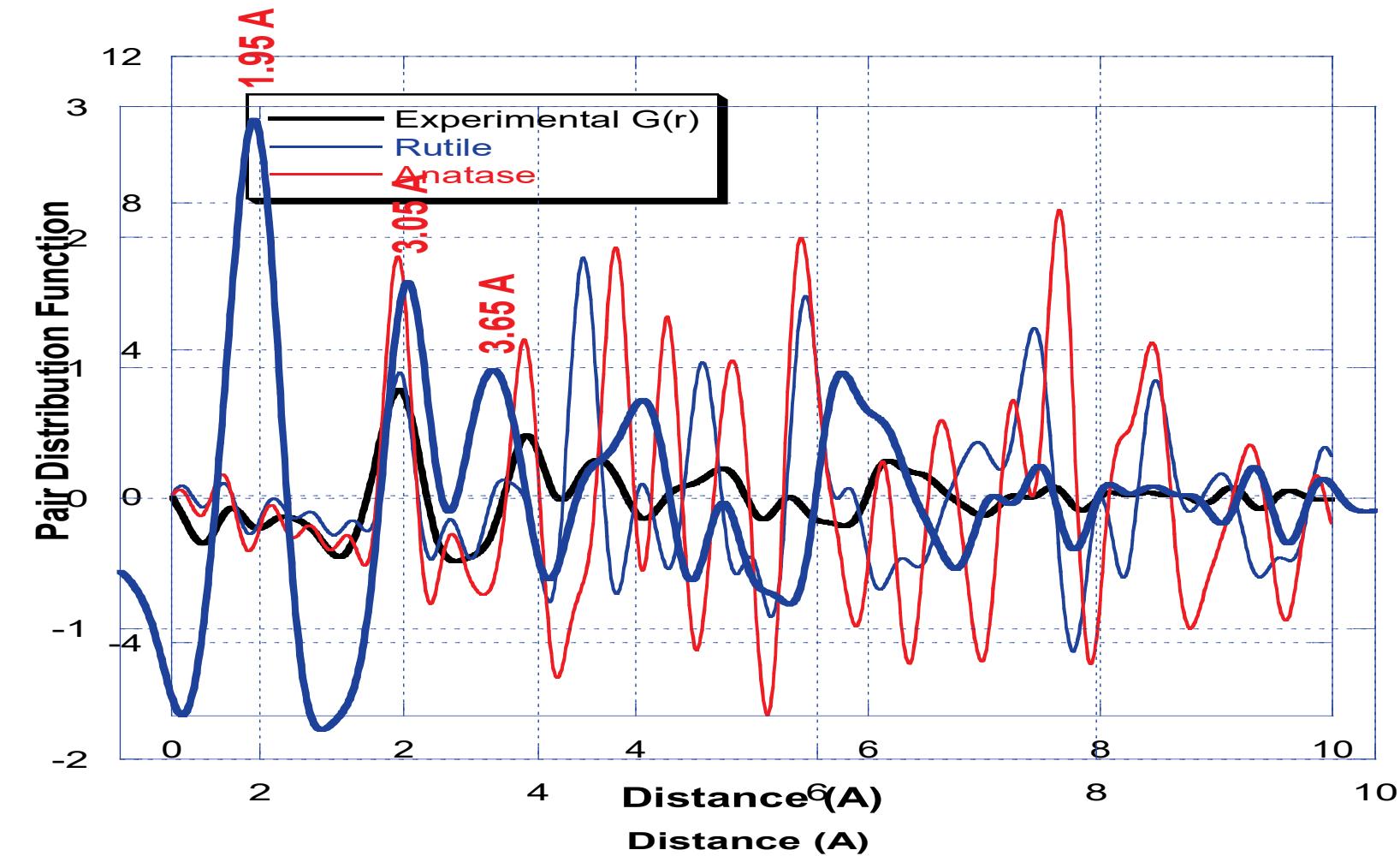


La PDF informe sur la taille des grains et leur structure interne



Coordination octahédrique

Localement  $\neq$  rutile, anatase



# Modélisation de la structure des clusters

On ne sait pas résoudre ab initio

On produit un modèle raisonnable de la structure avec

connaissance cristallo-chimique

modélisation quantique (énergie de configuration)

infos d'autres techniques(e<sup>-</sup> microscopie, spectroscopies)

On calcule la pdf et compare à la pdf expérimentale

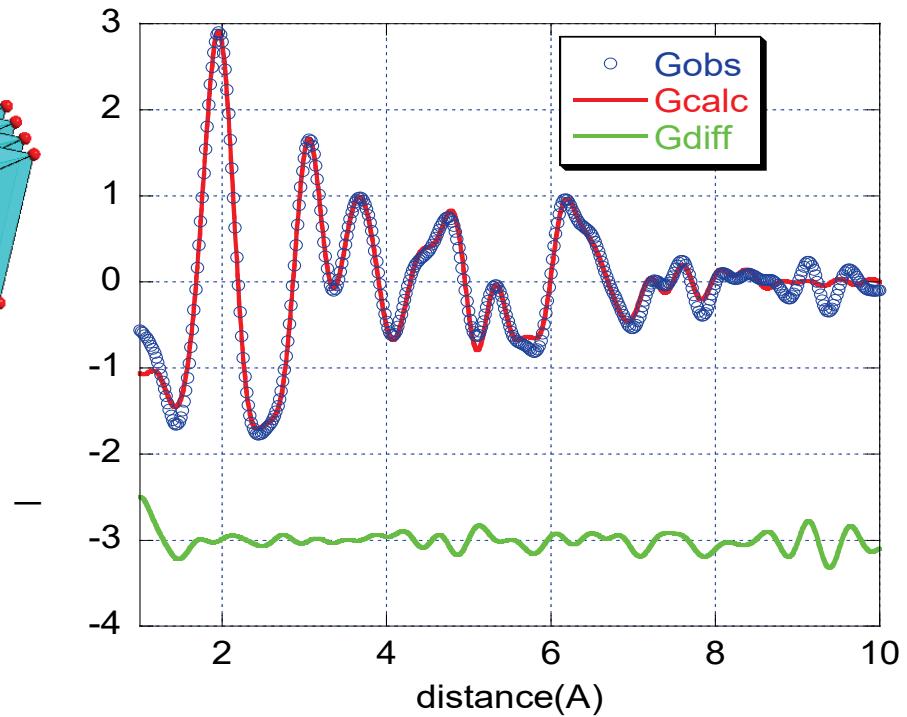
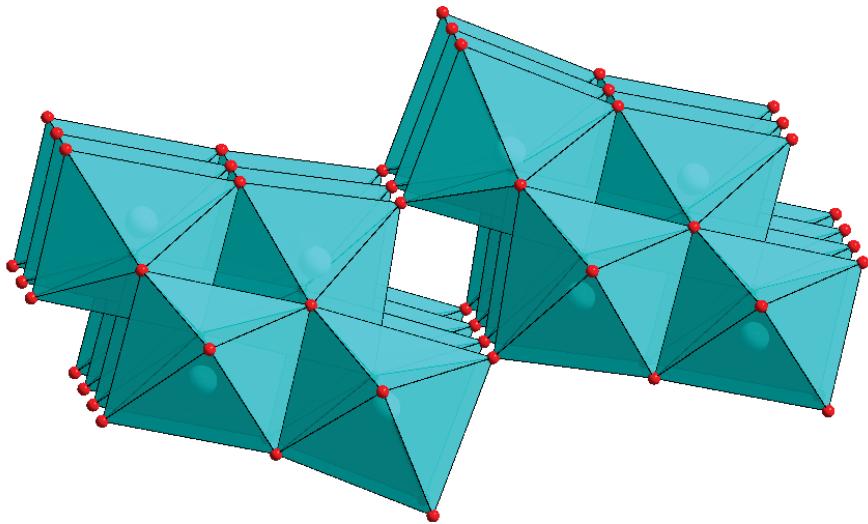
Rejette si trop mauvais

Sinon, affinement dans l'espace direct (PDFGui)

Recalcul de l'énergie de configuration du modèle affiné

....

Meilleur modèle ;  
Construit à partir de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$



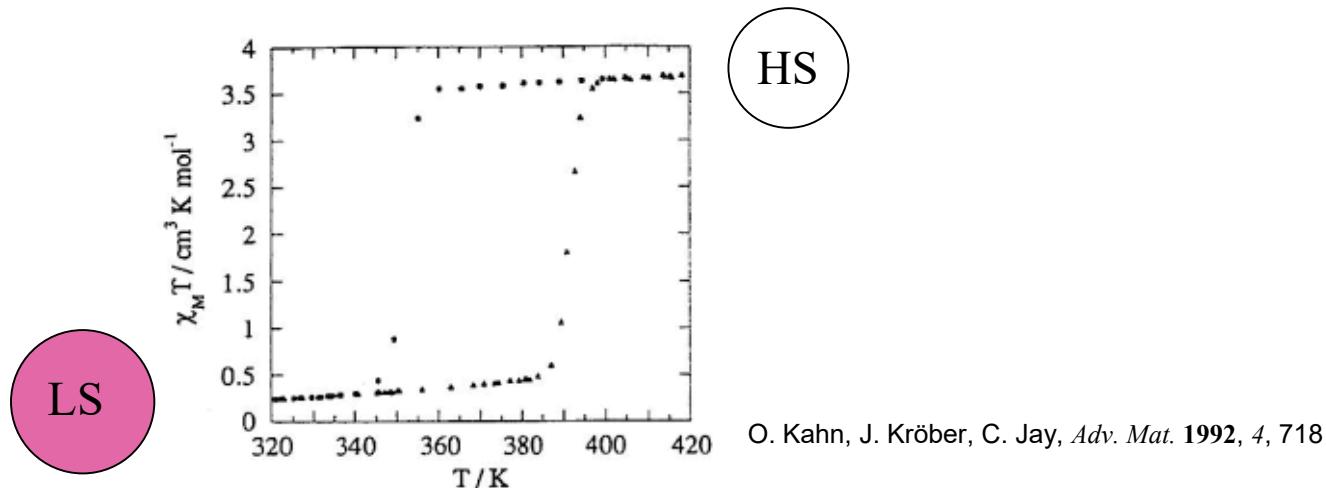
# Structure cristalline et transition de Spin dans le composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$

Arnaud Grosjean, Philippe Négrier\*, Pierre Bordet\*\*, Céline Etrillard, Denise Mondieig, Stanislav Pechev, Eric Lebraud, Jean-François Létard, and Philippe Guionneau

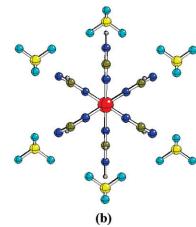
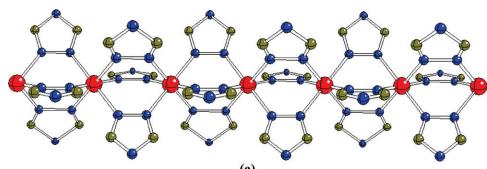
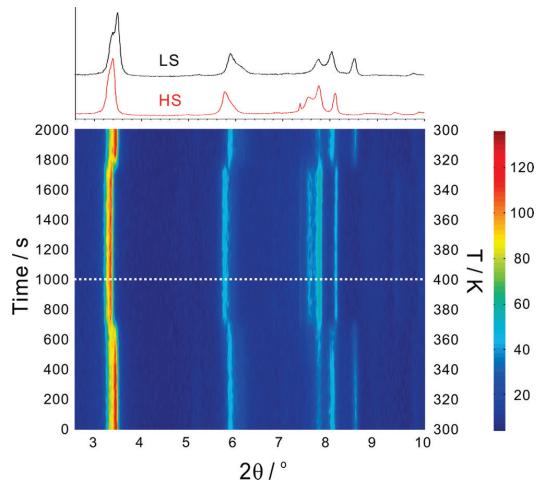
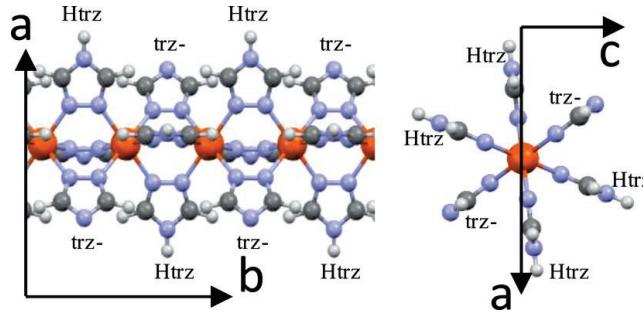
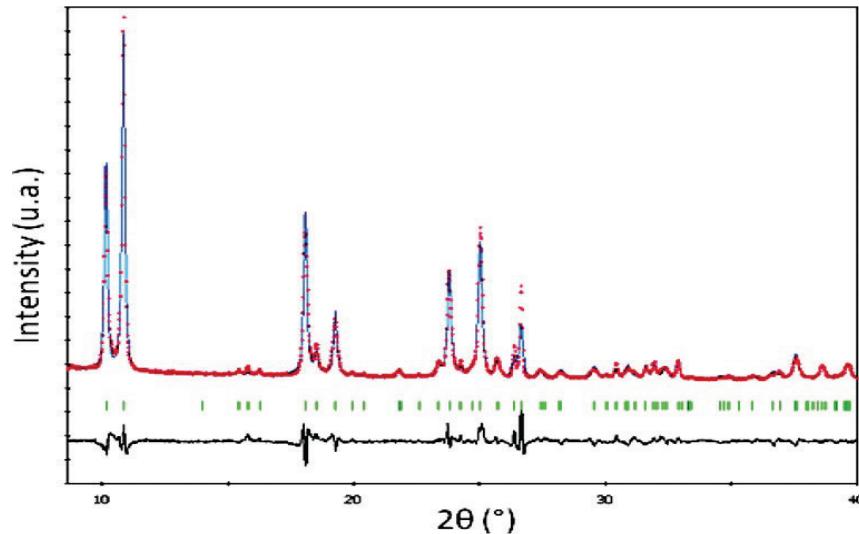
ICMCB Bordeaux, \*LOMA, Univ. Bordeaux, \*\*Institut Néel Grenoble

Grosjean et al., Eur. J. Inorg. Chem. 2013, 796

Matériau polymère, complexes de Fe II, transition de spin proche de l'ambiante.



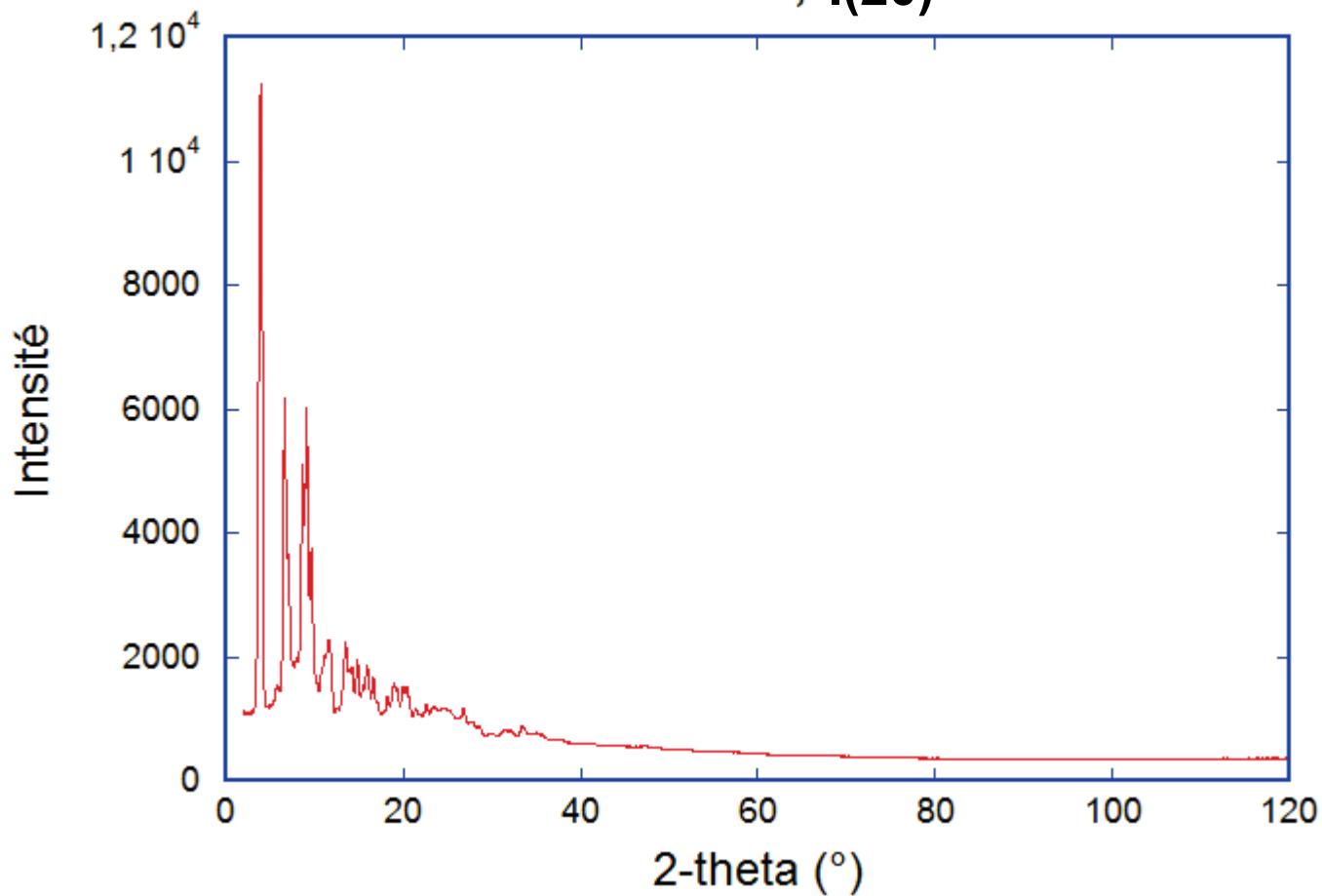
Pas de cristaux, poudres mal cristallisées => pas de structure (EXAFS, Raman, etc...)

*Cmcm**Pnma*

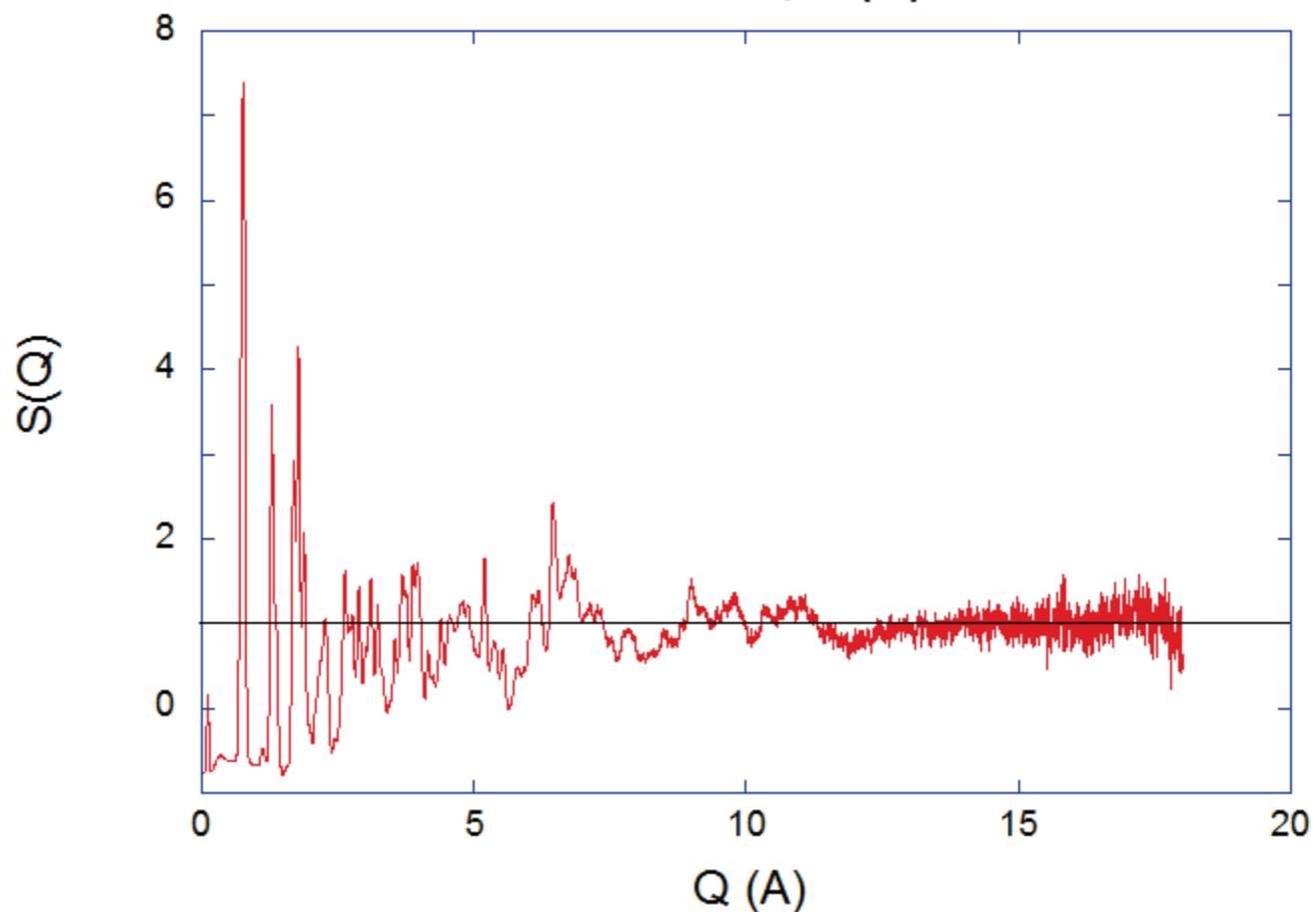
Utiliser la PDF pour

- \*confirmer la structure
- \*impact de diminution de taille de domaines cohérents

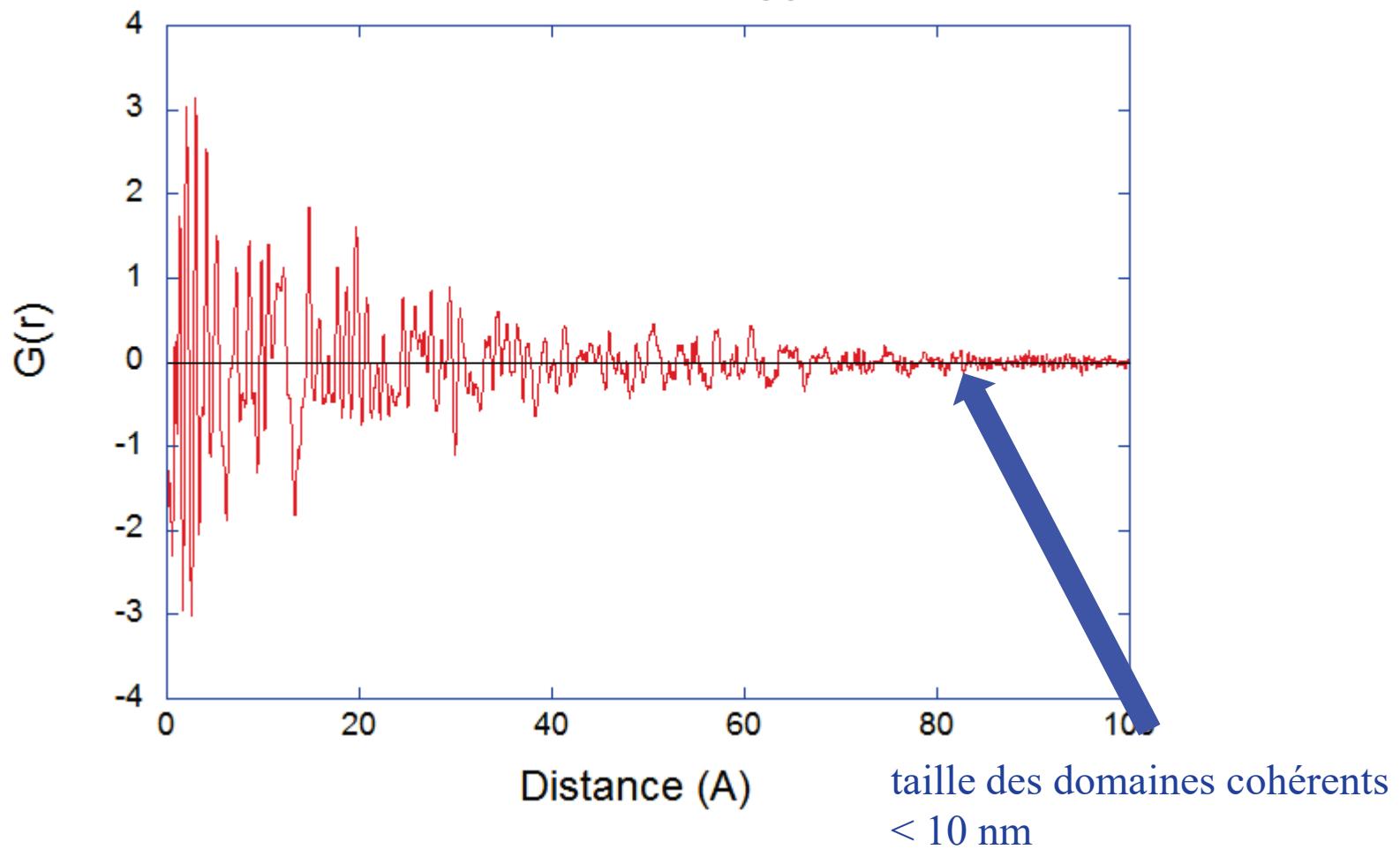
## JFCE 204, I( $2\theta$ )



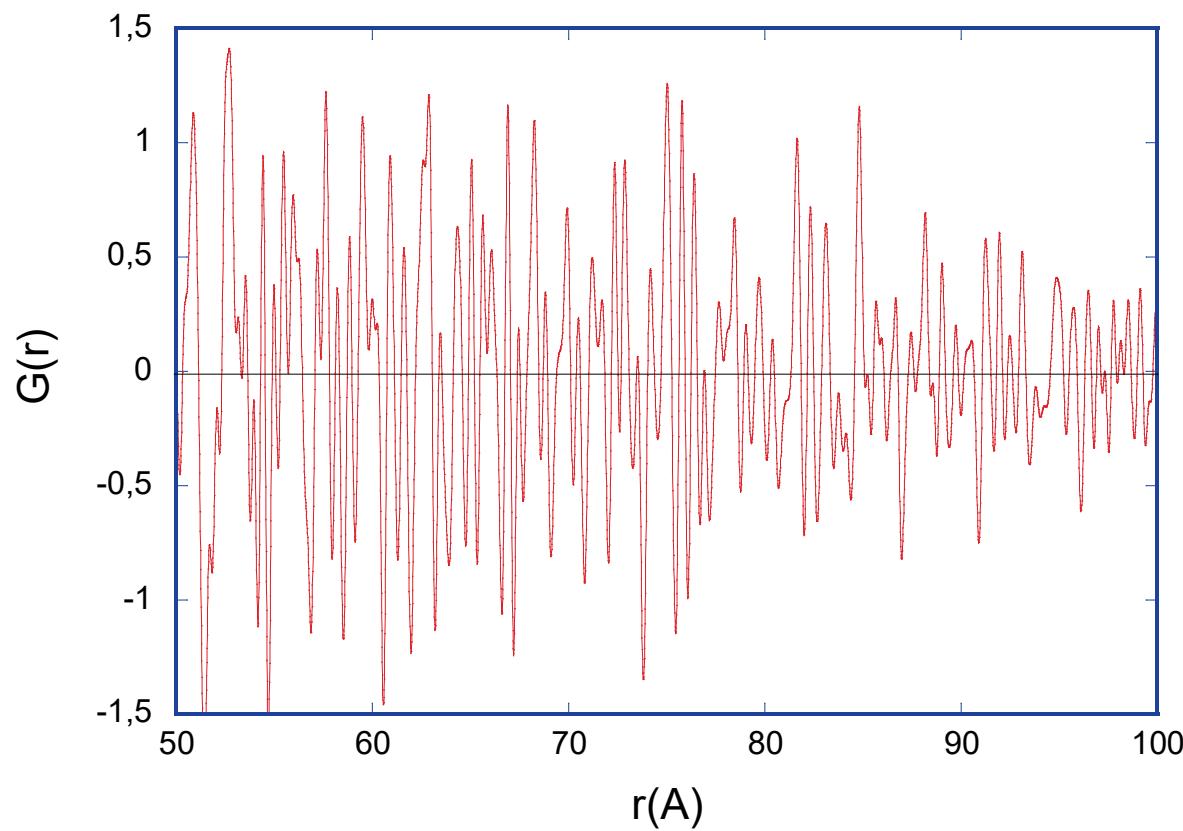
## JFCE 204, $S(Q)$



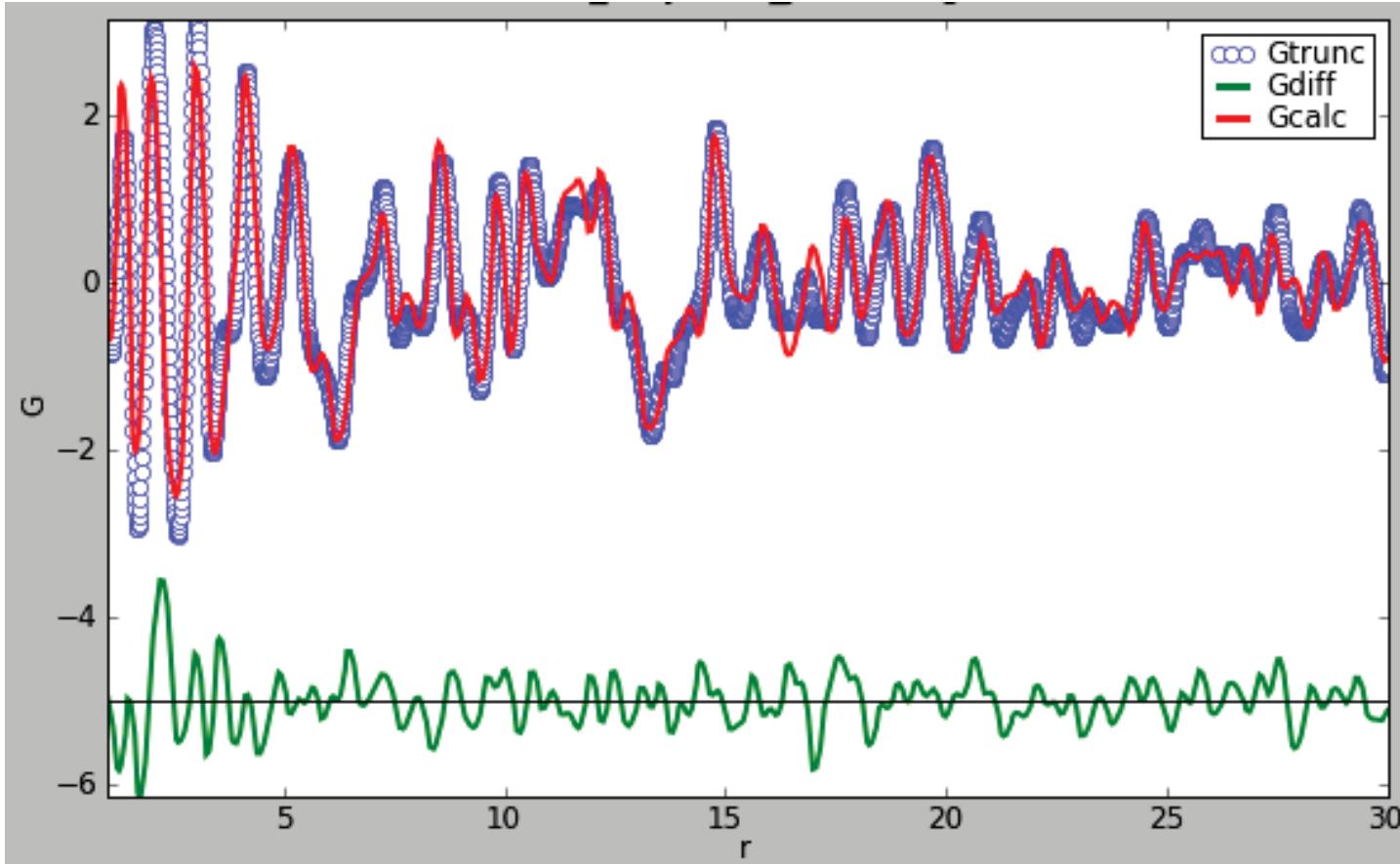
## JFCE 204, $G(r)$



## TiO<sub>2</sub>



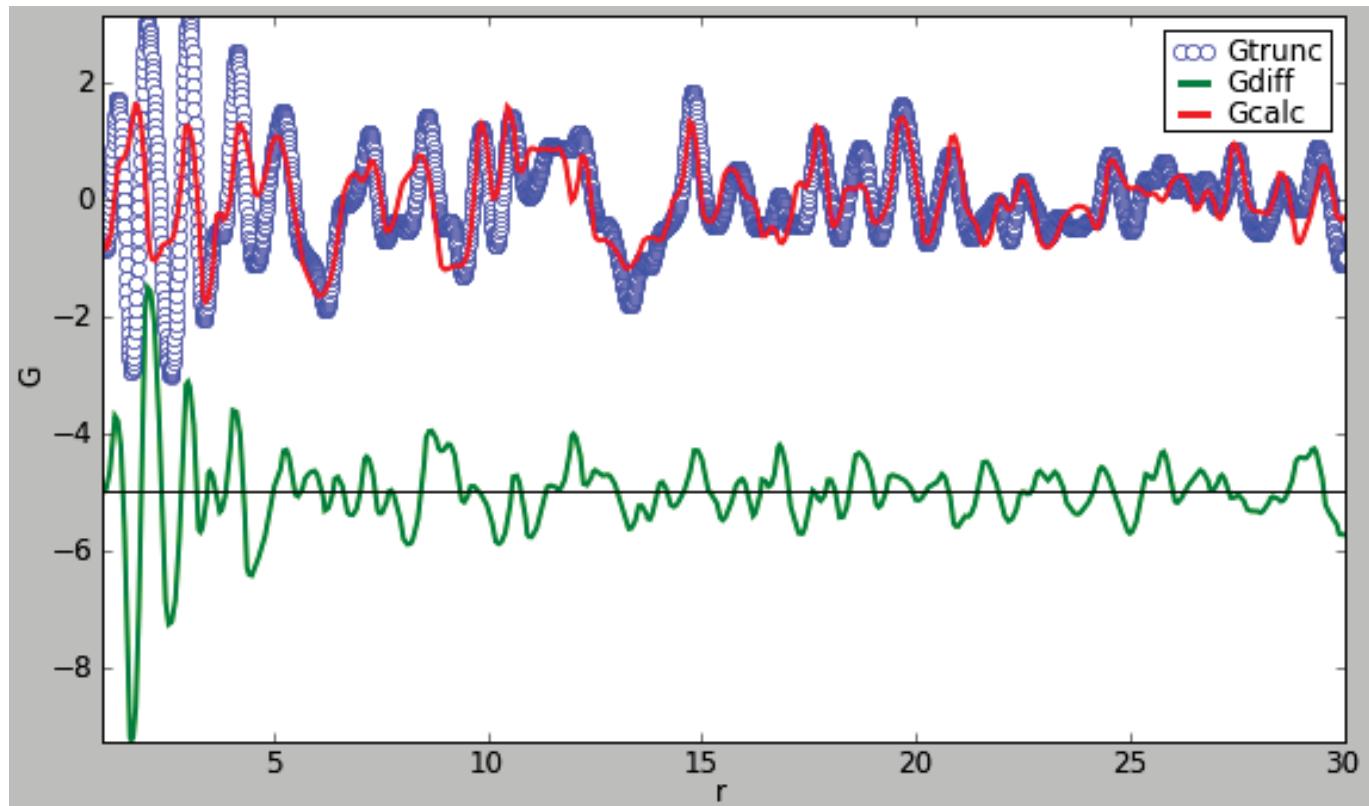
# JFCE204 (50nm) *Pnma*, Positions = Rietveld, fixées



Affinés : échelle  
 $\delta$  (corrélations)  
d nanoparticules  $\sim 7$  nm  
a, b, c  
Uiso (Fe; C,N,H; B,F)

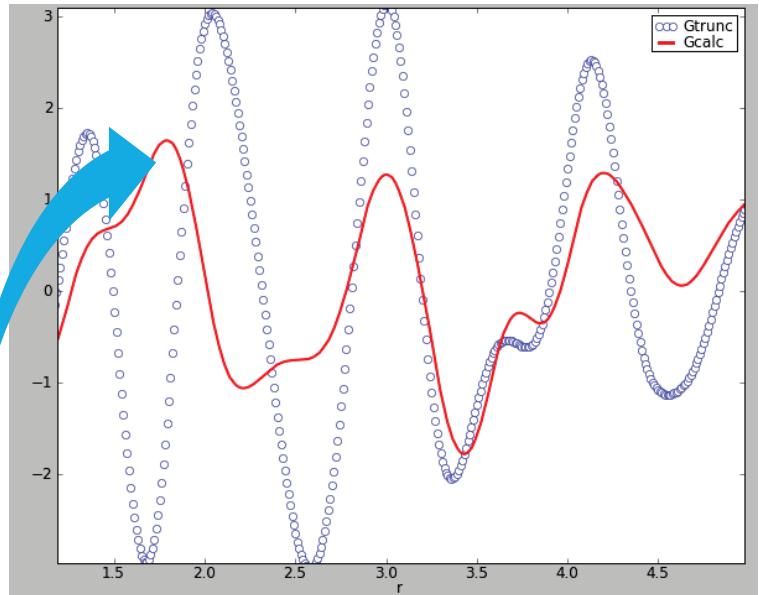
# JFCE204 (50nm), Cmcm, Positions = cif, fixées

Urakawa et al. *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 1323

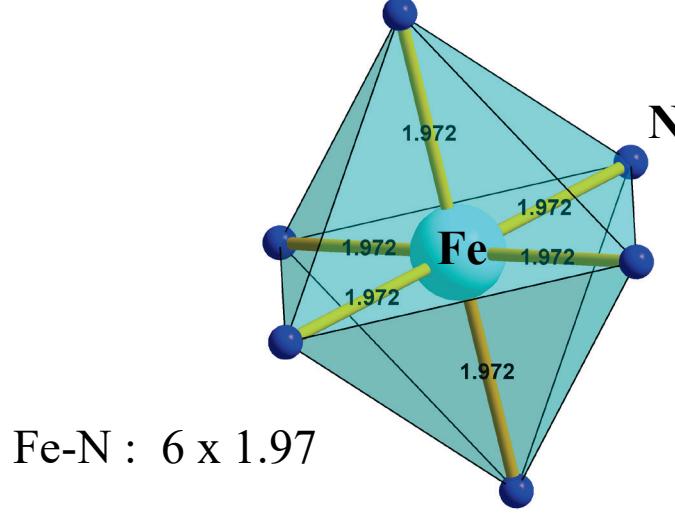
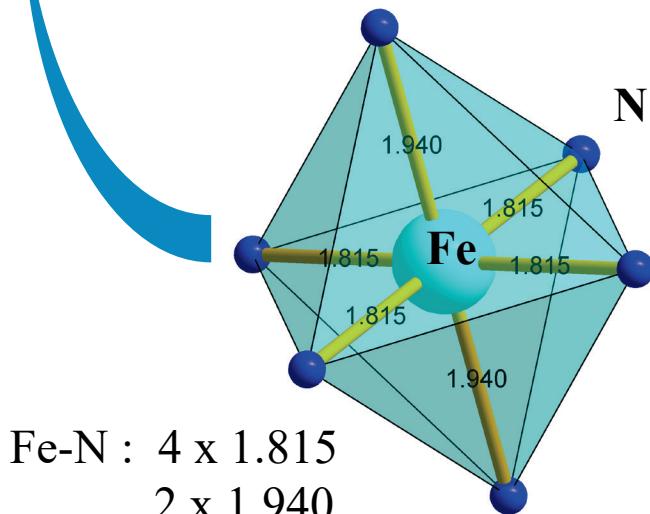
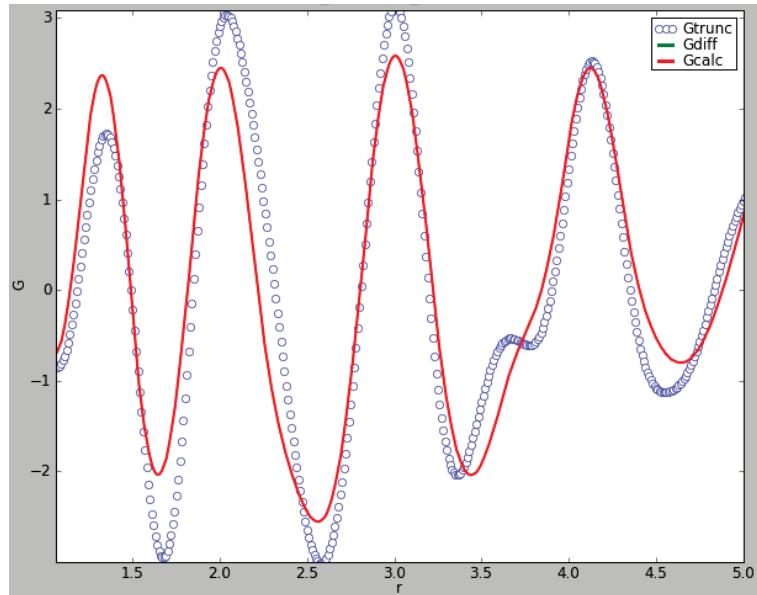


Affinés : échelle  
δ (corrélations)  
d nanoparticules  
a, b, c  
Uiso (Fe; C,N,H; B,F)

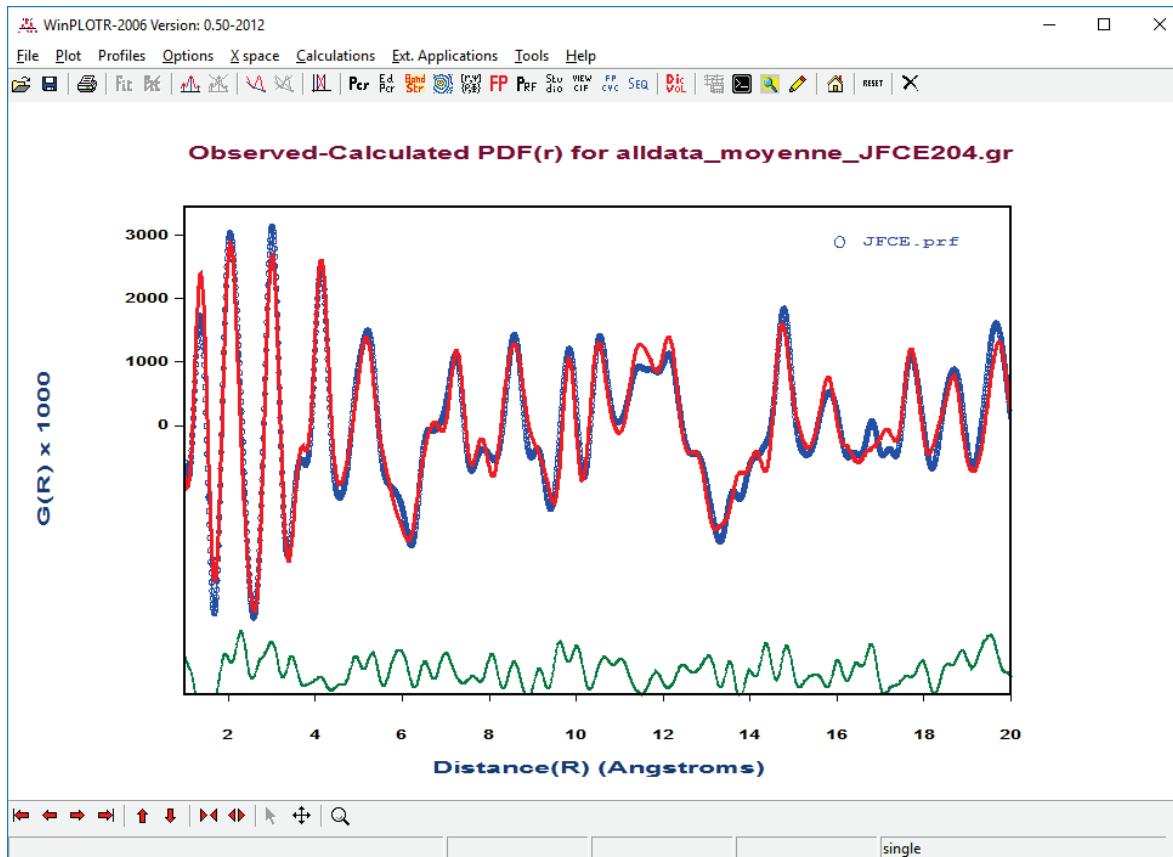
# *Cmcm*



# *Pnma*



# La structure Pnma est la bonne !



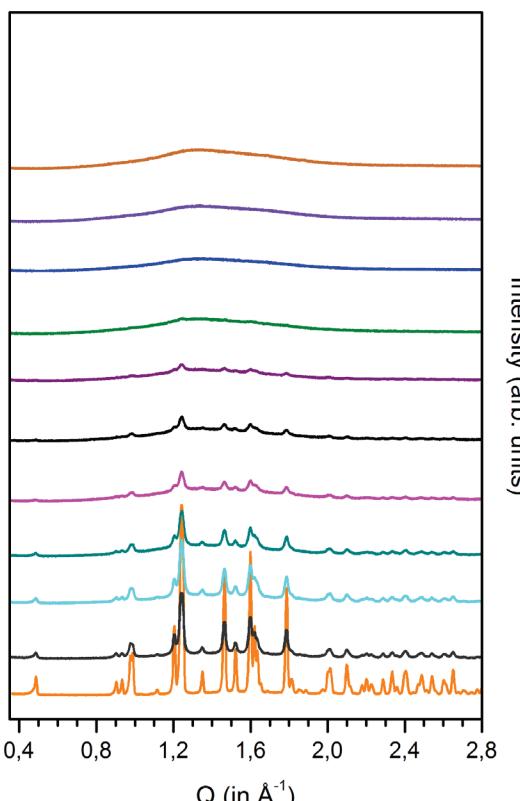
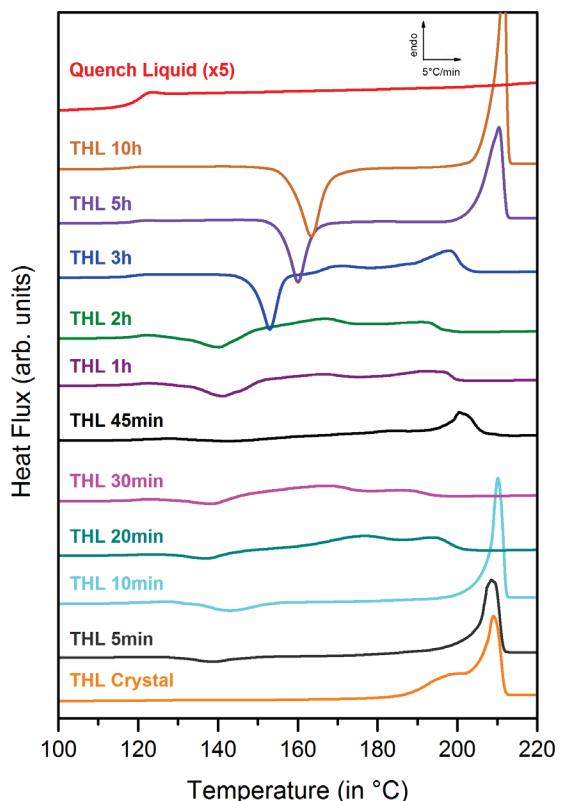
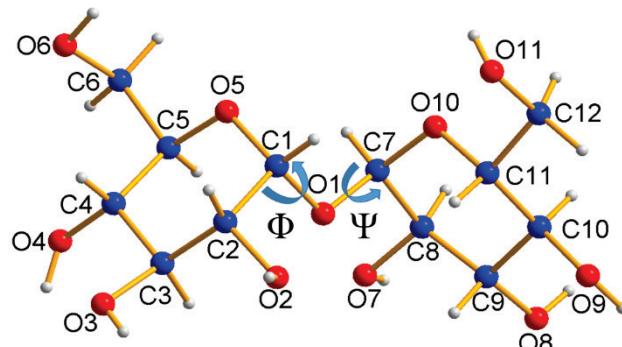
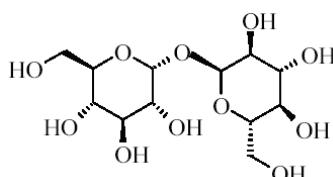
# Amorphisation du $\beta$ -trehalose par broyage haute énergie

$\beta$ -trehalose:  $C_{12}H_{22}O_{11}$

$P2_1$ ,  $a=19.97\text{\AA}$ ,  $b=8.23\text{\AA}$ ,  $c=6.79\text{\AA}$ ,  $\beta=98.12^\circ$

S'amorphe au broyage, recristallise lentement

broyage Fritsch Pulverisette 7



## DRX:

Plus de pic de Bragg après  $t_{\text{mill}}=2\text{h}$   
Les pics de Bragg s'élargissent  
Apparition d'une « bosse amorphe »

## DSC:

Cristal :  $T_g$ ,  $T_{\text{fusion}}$   
Broyé:  $T_g$ ,  $T_{\text{recrist}}$ ,  $T_{\text{fusion}}$   
Trempé:  $T_g$

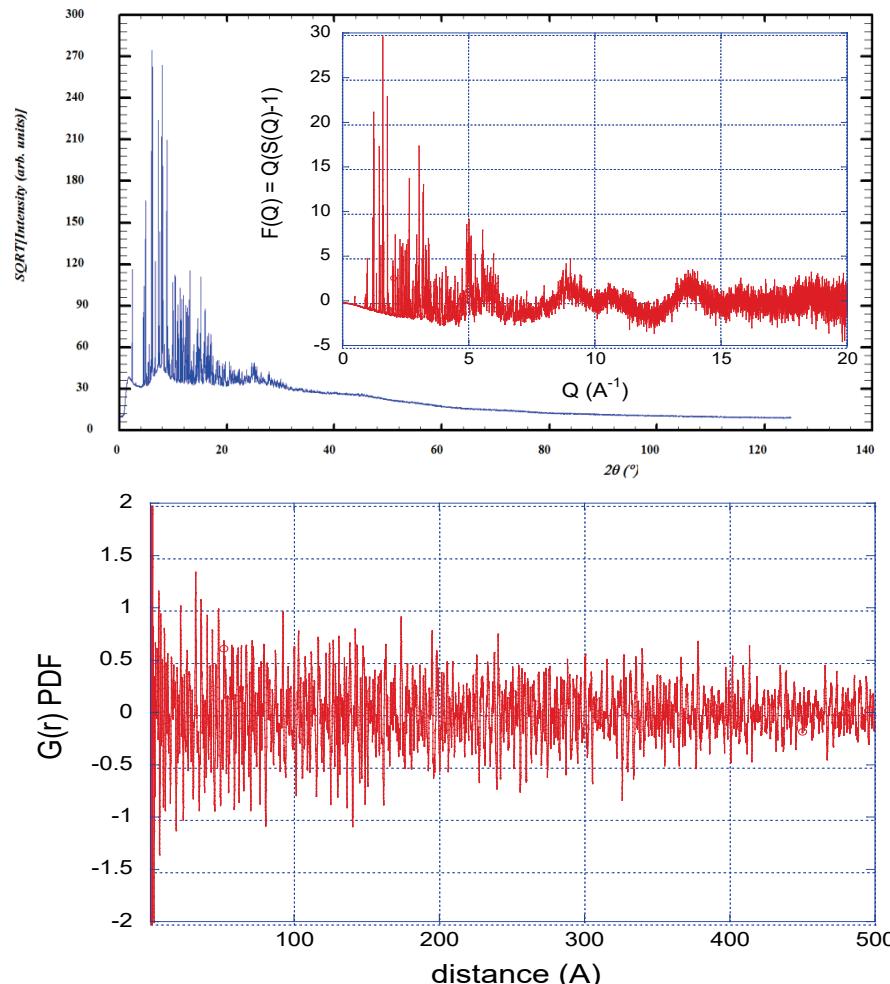
*Effets structuraux du broyage  
Recristallisation/fusion ?  
Broyé/trempé/liquide:  
mêmes amorphes ?*

# Mesures PDF synchrotron ex-situ et in-situ vs T

## Mesures ex-situ:

Ligne CRISTAL à SOLEIL

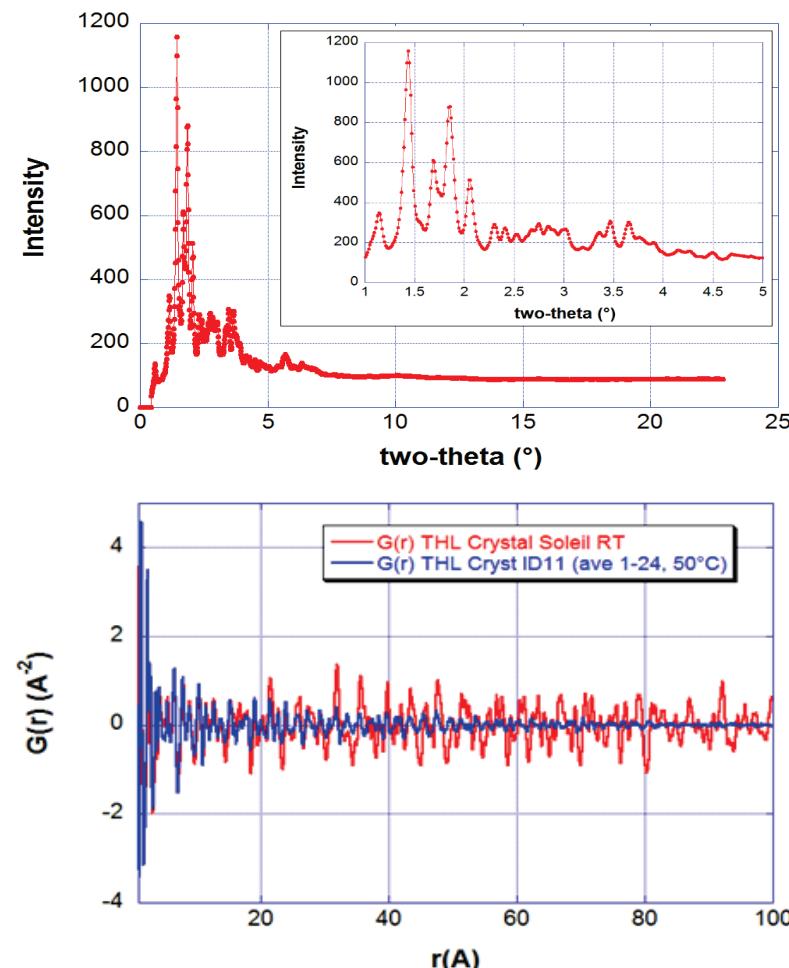
Multianalyseur 21 canaux ,  
 $E=22.8\text{keV}$ ,  $\lambda=0.54\text{\AA}$ ,  $Q_{\text{max}}=20.5 \text{\AA}^{-1}$   
 1 diagramme=6h



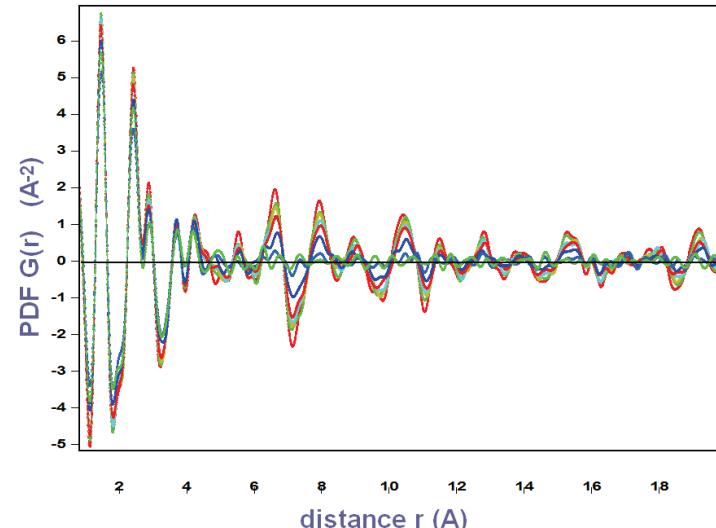
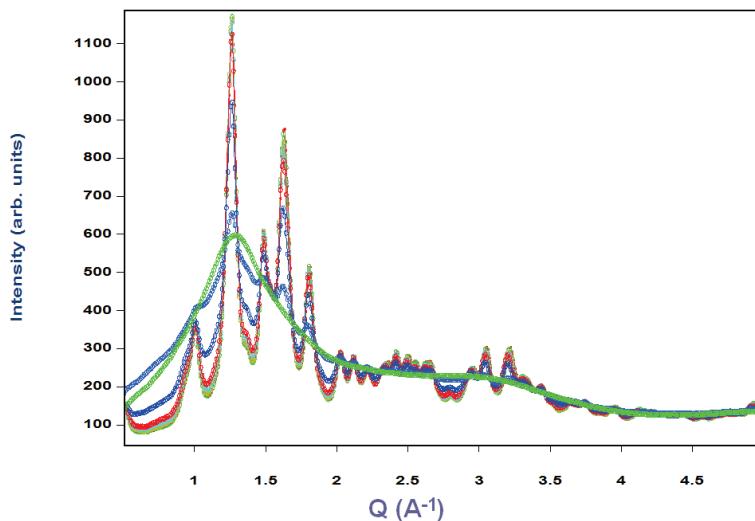
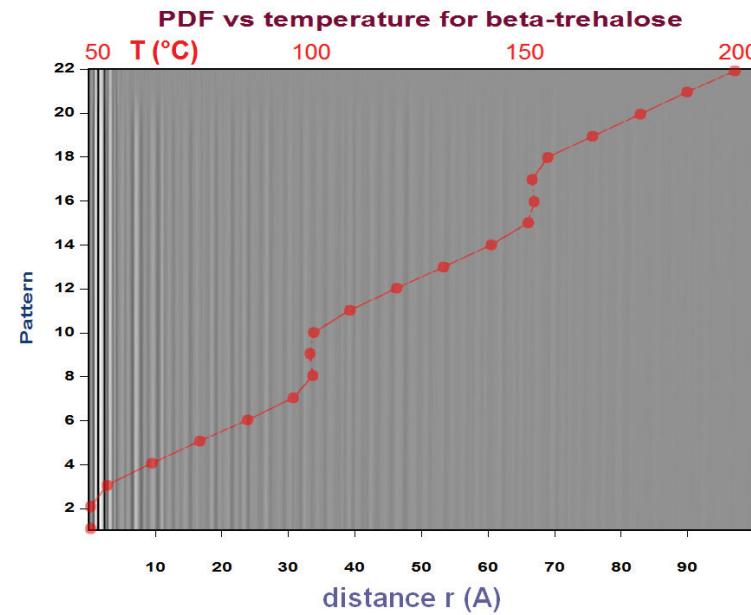
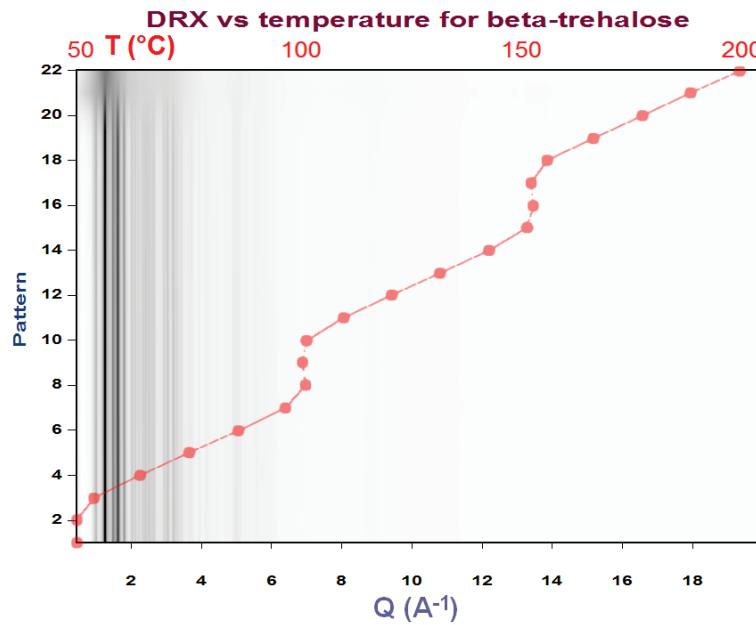
## Mesures in-situ vs T:

Ligne ID11 à ESRF

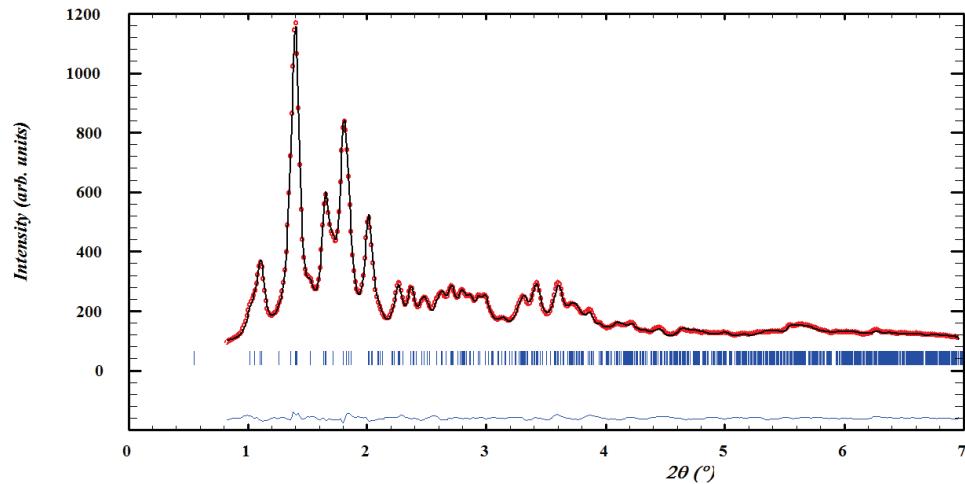
Camera Frelon,  $50\mu\text{m}$ , à  $20.5 \text{ cm}$ ,  
 $E=99.7\text{keV}$ ,  $\lambda=0.124\text{\AA}$ ,  $Q_{\text{max}}=20 \text{\AA}^{-1}$   
 souflette HT,  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  & paliers  
 1 image=20 s =  $1^\circ\text{C}$



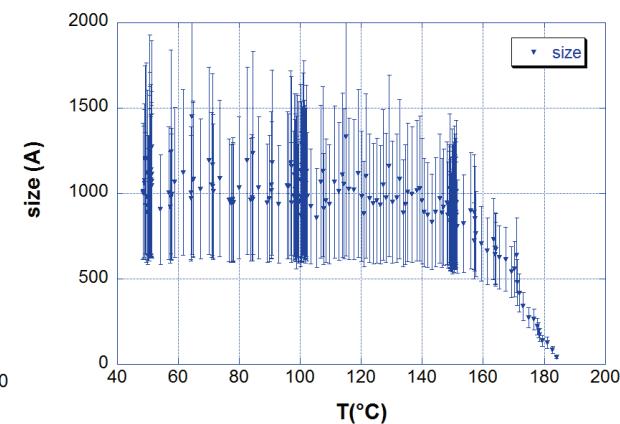
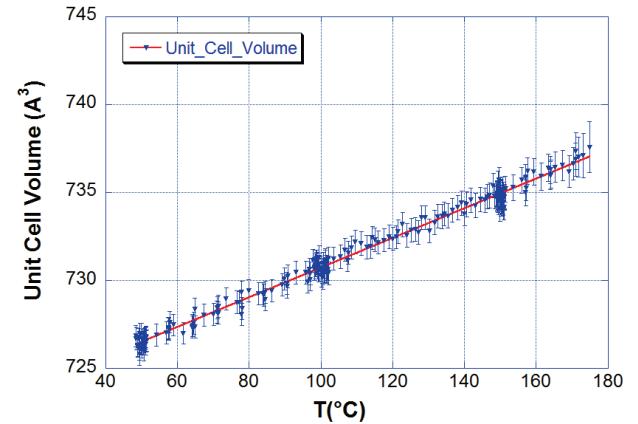
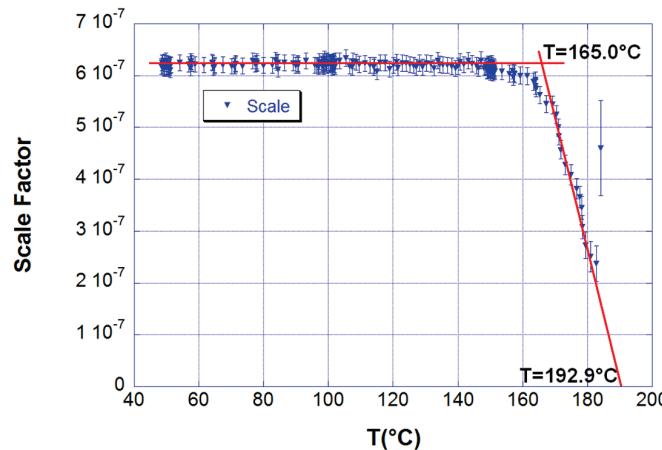
# Évolution au chauffage: fusion du $\beta$ -trehalose



# Rietveld sequentiel (*FullProf*)



La fusion s'étend sur plus de  $20^{\circ}\text{C}$   
Facteur d'échelle et taille  pendant la fusion,  
 $\Rightarrow \text{Fusion} = 2 \text{ phases, LRO et SRO}$



# PDF vs T: comment faire une analyse quantitative

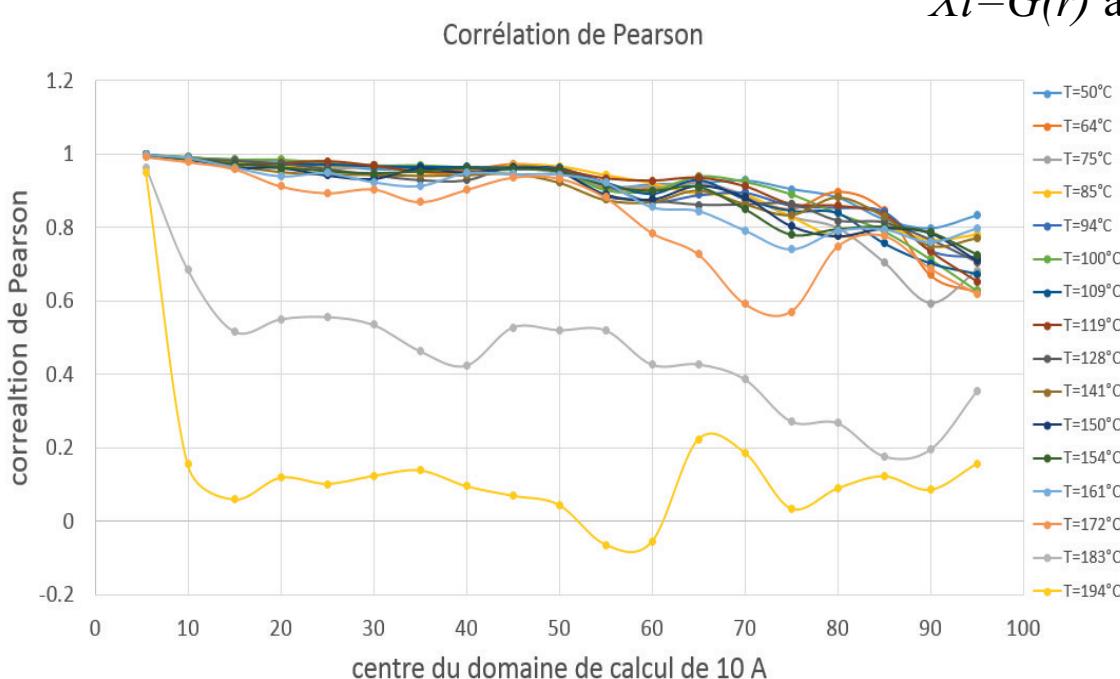
*Si il est difficile d'affiner la PDF*

⇒ Modéliser en évitant l'effet de dilatation thermique

=>*Utilisation de la fonction de corrélation de Pearson*

$$R(X, Y) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left( \frac{X_i - \bar{X}}{\sigma_X} \right) \left( \frac{Y_i - \bar{Y}}{\sigma_Y} \right)$$

Calculée sur des domaines de 10Å  
 $X_i = G(r)$  à  $T_n$ ,  $Y_i = G(r)$  à  $T_{n-1}$



## Résultats:

Fusion commence vers 170°C  
Complète vers 195°C

$R(5)=1$  à toutes T

Faible corrélation  $R(10)$  dans la phase fondue ( $T=194^\circ\text{C}$ )

# PDF vs T: comment faire une analyse quantitative

=>Fit de la PDF à  $T_n$  comme somme d'une phase LRO et SRO

$$G_{calc}(n) = s * [s_n * E(D) * G(n - 1) + (1 - s_n) * G(f)]$$

$G_{calc}(n)$ : PDF calculée à la température  $T_n$

$G(n-1)$ : PDF observée à la température  $T_{n-1}$

$G(f)$ : PDF dans l'état fondu

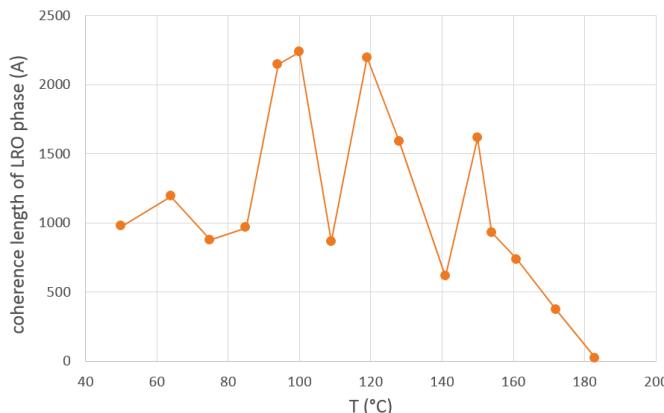
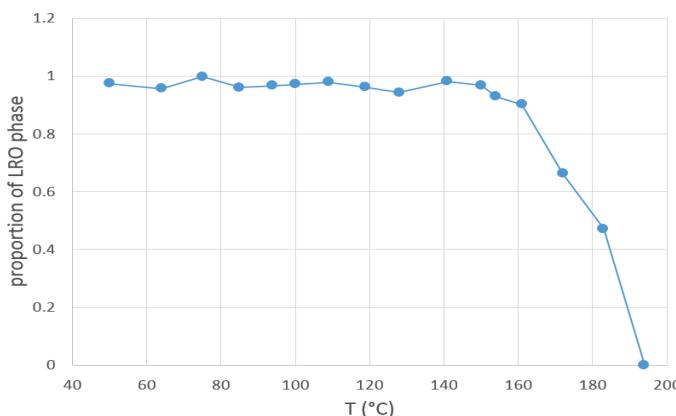
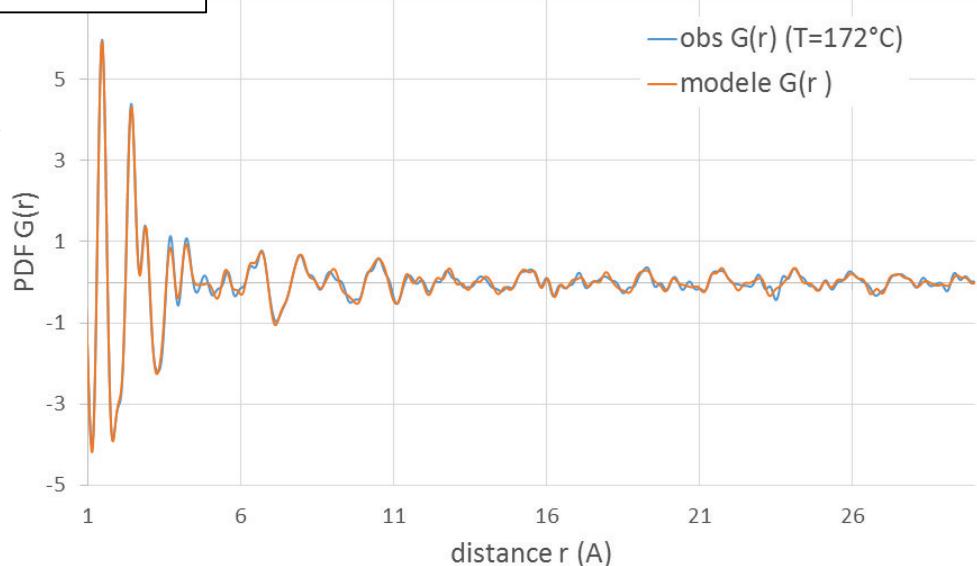
$s$ : facteur d'échelle

$s_n$ : proportion de la phase LRO

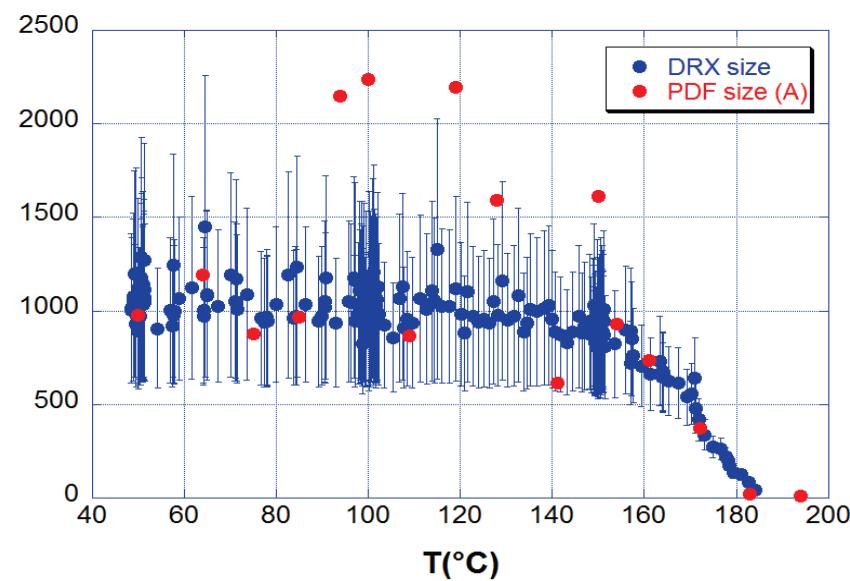
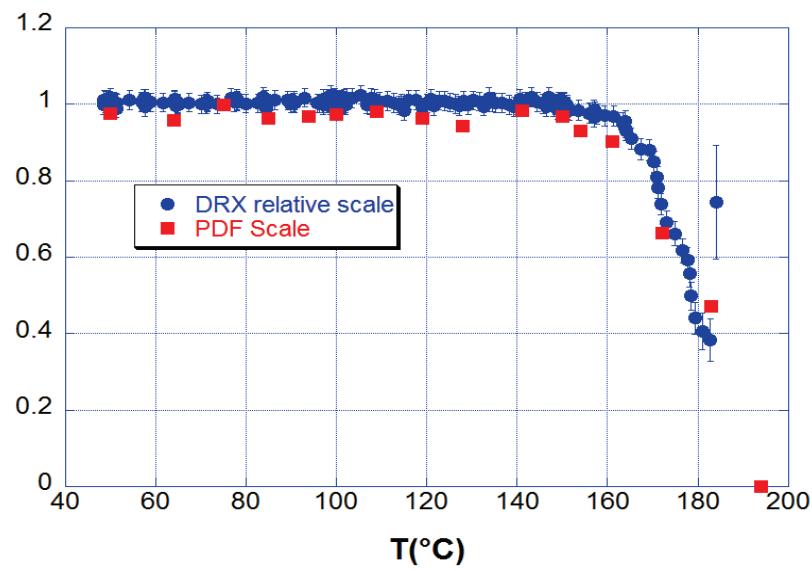
$E(D)$ : fonction enveloppe pour une sphère

$D$ : longueur de cohérence

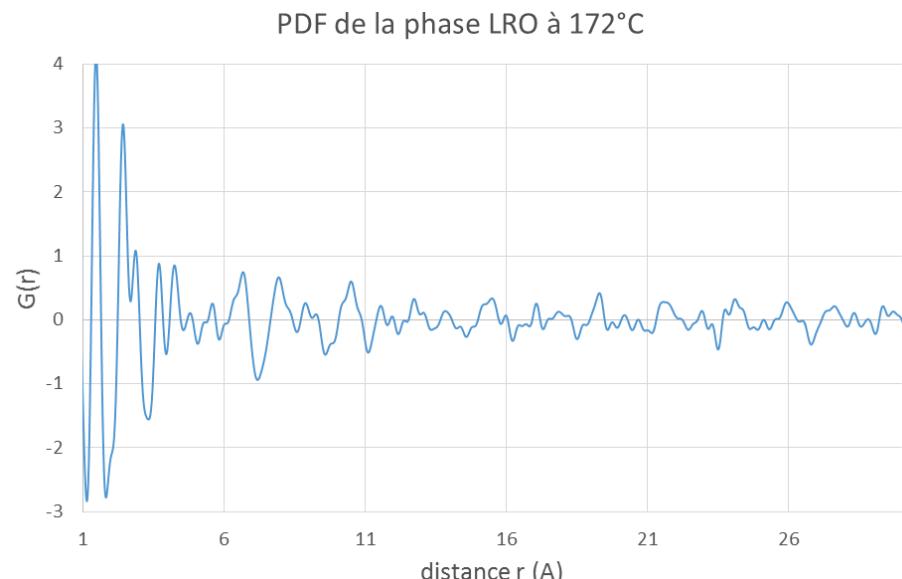
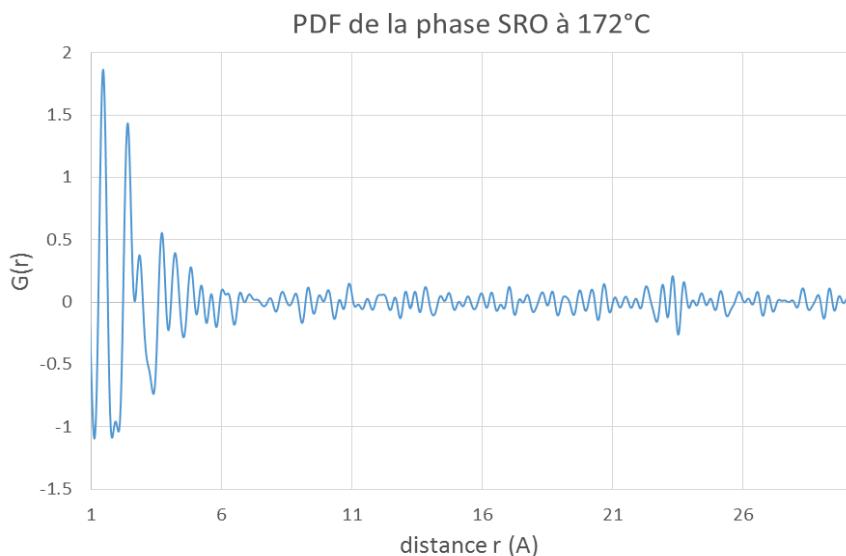
modélisation de la PDF pour  $T=172^\circ\text{C}$



proportion de phase LRO

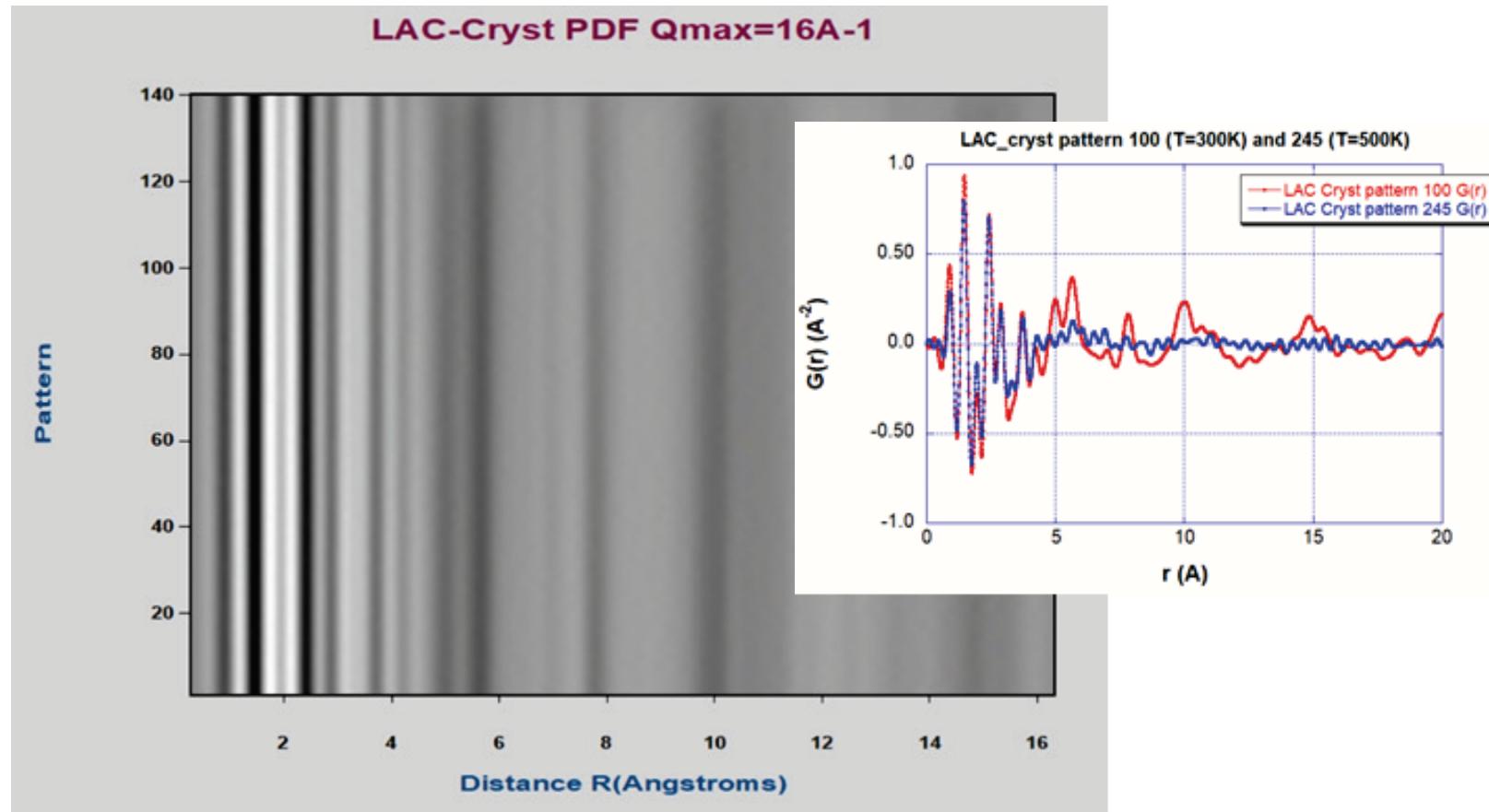


DRX et PDF: résultats concordants. **On peut extraire les PDFs des phases LRO et SRO**

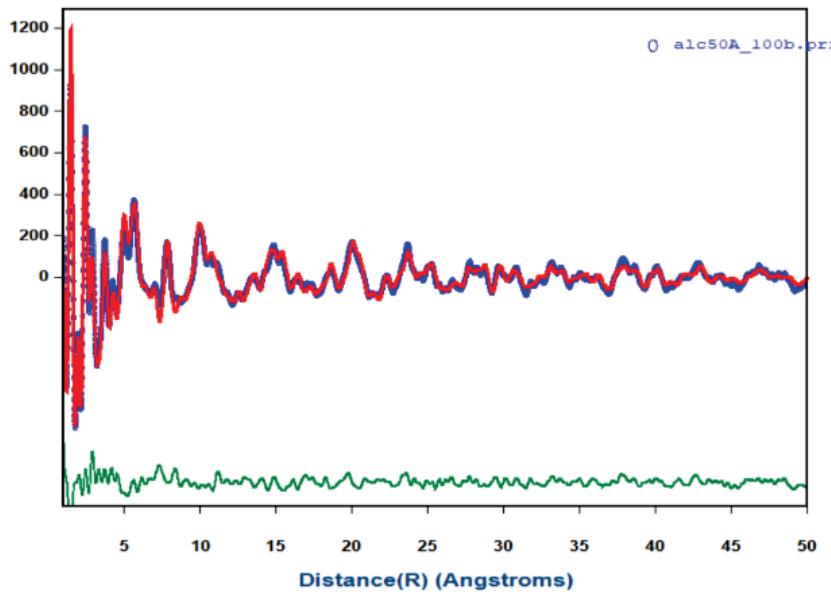


On peut aussi affiner directement en fonction de la température avec PDFGui ou MolPDF

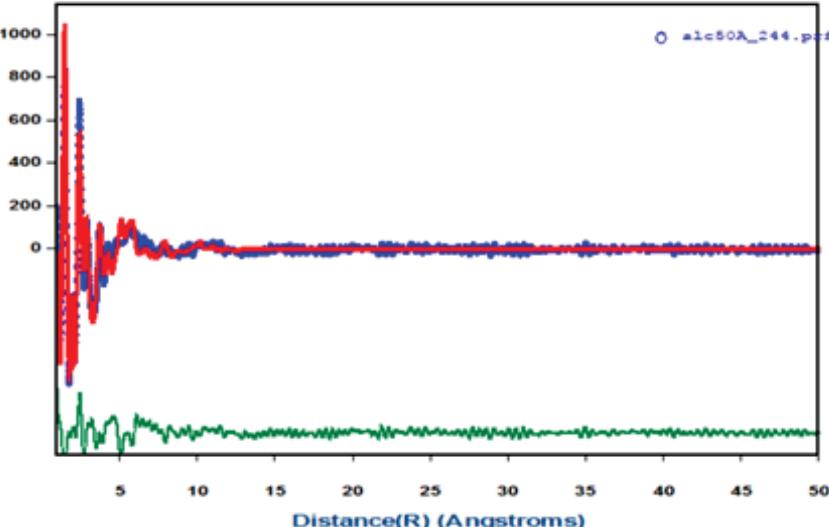
Ex: fusion du lactose, NSLSII



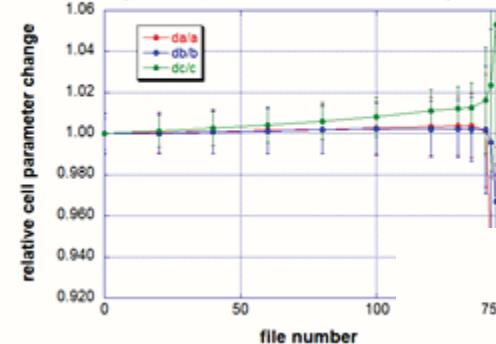
### Observed-Calculated PDF(r) for LAC\_cryst\_QA\_100.gr



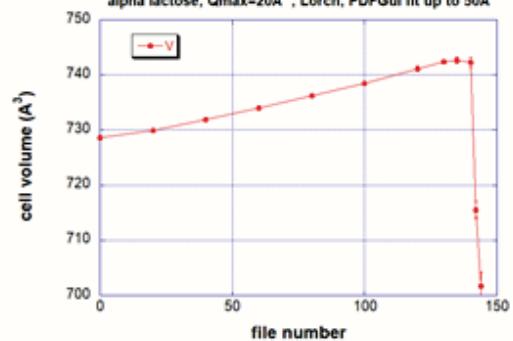
### Observed-Calculated PDF(r) for LAC\_cryst\_QA\_244.gr



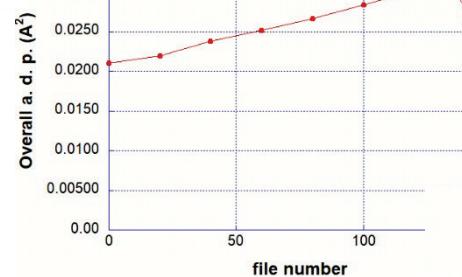
alpha lactose, Qmax=20 $\text{\AA}^{-1}$ , Lorch, PDFGui fit up to 50 $\text{\AA}$



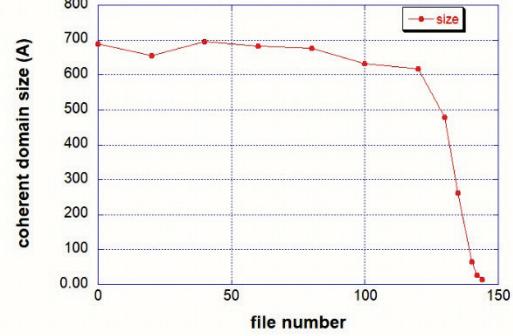
alpha lactose, Qmax=20 $\text{\AA}^{-1}$ , Lorch, PDFGui fit up to 50 $\text{\AA}$



alpha lactose, Qmax=20 $\text{\AA}^{-1}$ , Lorch, PDFGui fit up to 50 $\text{\AA}$

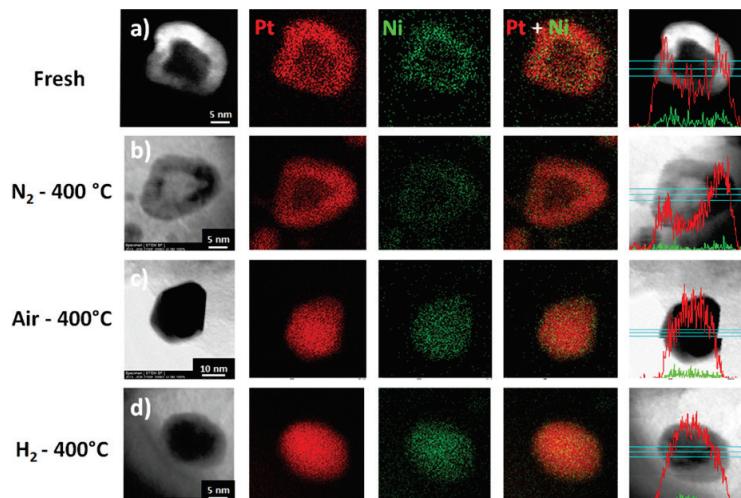


alpha lactose, Qmax=20 $\text{\AA}^{-1}$ , Lorch, PDFGui fit up to 50 $\text{\AA}$



# Nanoparticules PtNi/C nanoparticules creuses pour la réaction de réduction de l'oxygène

Nanoparticules bimétalliques (Pt/Ni) creuses, catalyse de l'ORR dans les piles à combustible à échange de protons (*coll. L. Dubau, F. Maillard, LEPMI*)



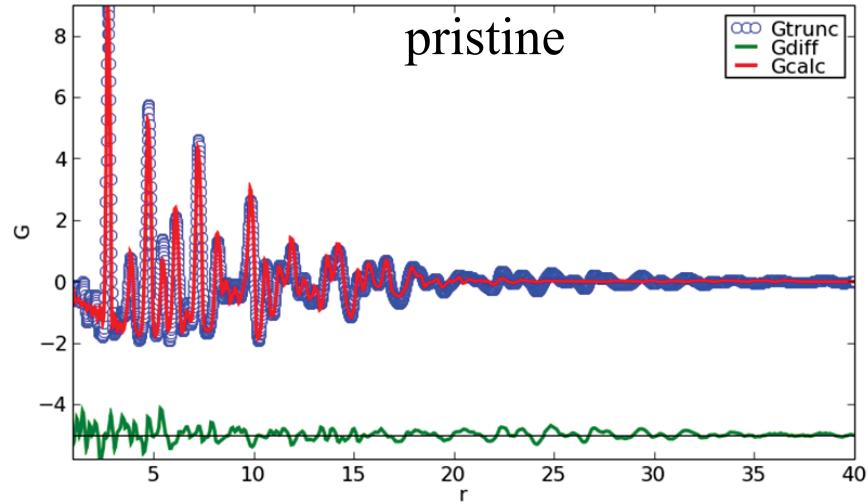
**Figure 1.** HAADF-STEM images, line scan analysis, and elemental distribution in the hollow PtNi/C nanoparticles treated at 400 °C under different atmospheres. A HAADF image is displayed in (a) and STEM images in (b)–(d). In the elemental maps (middle) and in the line scans (right), the Pt atoms are represented in red and the Ni atoms in green. The X-EDS signals recorded at each point of the line scan (blue line) are displayed on the right-hand side.

Diamètre ext. 20-30nm  
Épaisseur 5nm.

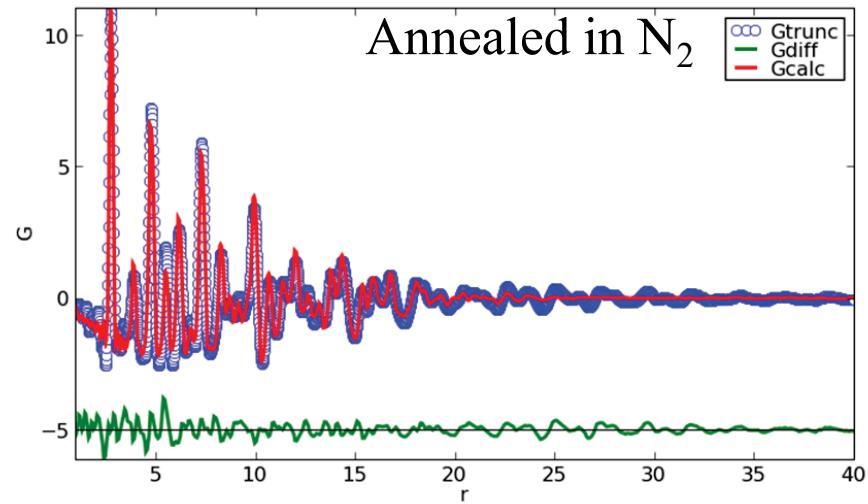
Origine de l'augmentation d'activité ?  
Effets de recuits sous atmosphères  
Corrélation propriétés/structure

*Rietveld + PDF, ID31-ESRF*

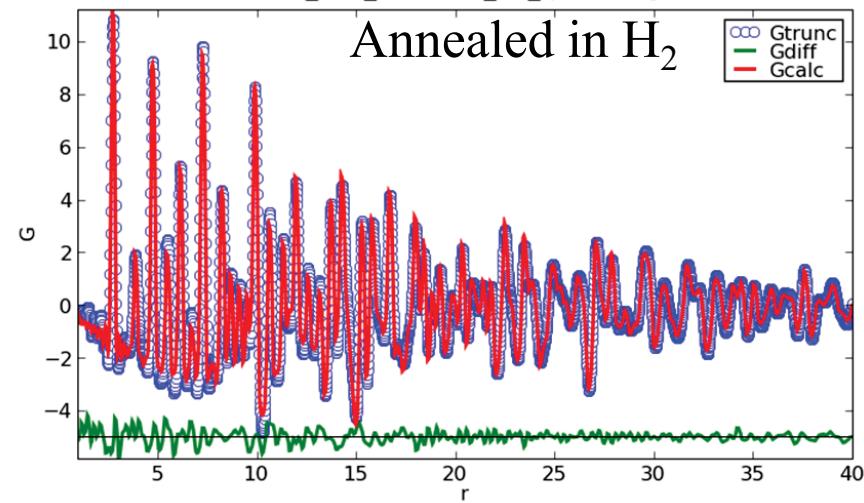
PtNifresh\_281\_0060.edf\_X3\_qmax23.gr: G



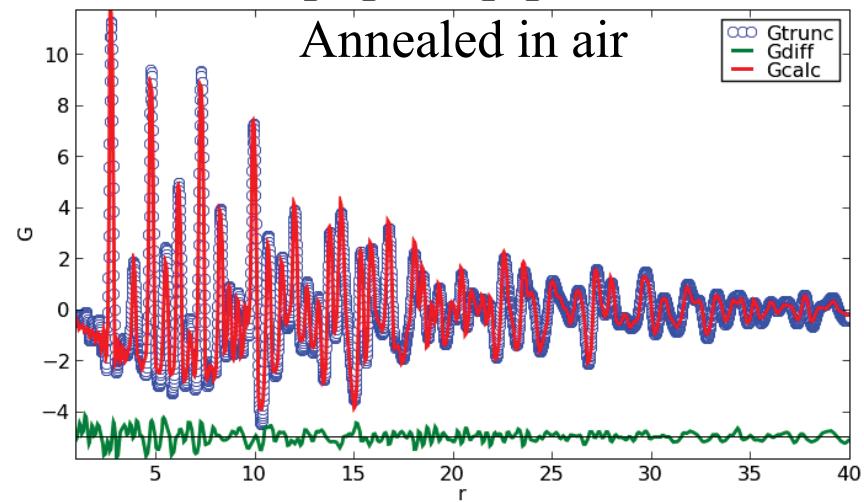
PtNiN2\_281\_0063.edf\_X3\_qmax23.gr: G



PtNiH2\_281\_0073.edf\_X3\_qmax23.gr: G



PtNiAir\_281\_0070.edf\_X3\_qmax23.gr: G

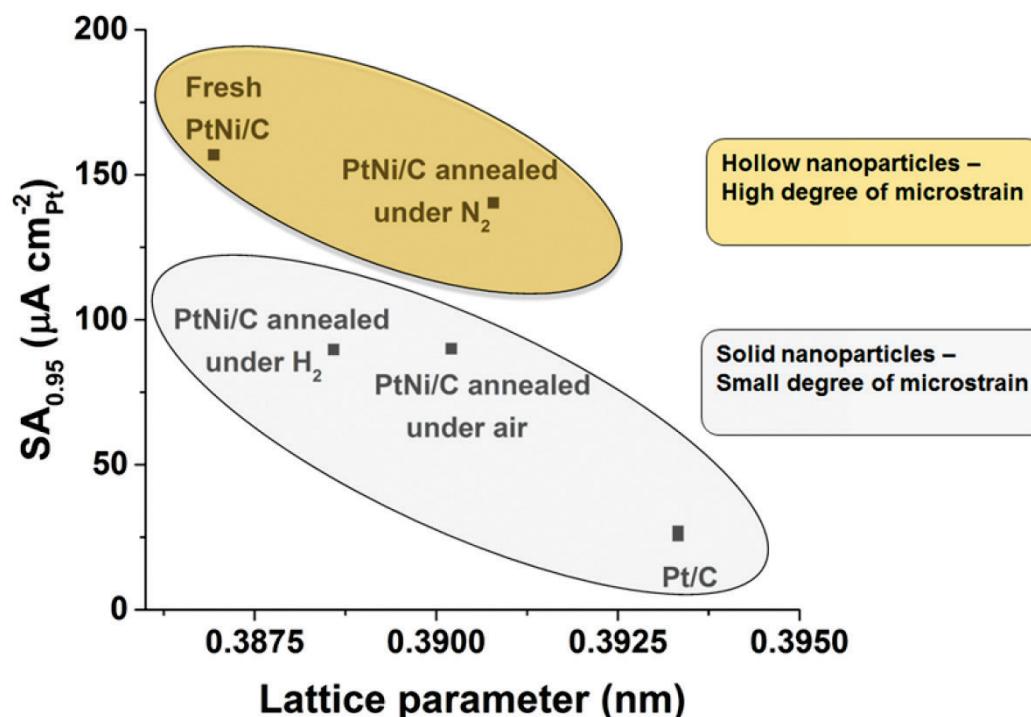


Les nanoparticules sont pluri-domaines.

Meilleures SA = tailles de domaine petite, Uiso grands  
= désordre/microstrain

=> « *Defects do catalysis* »

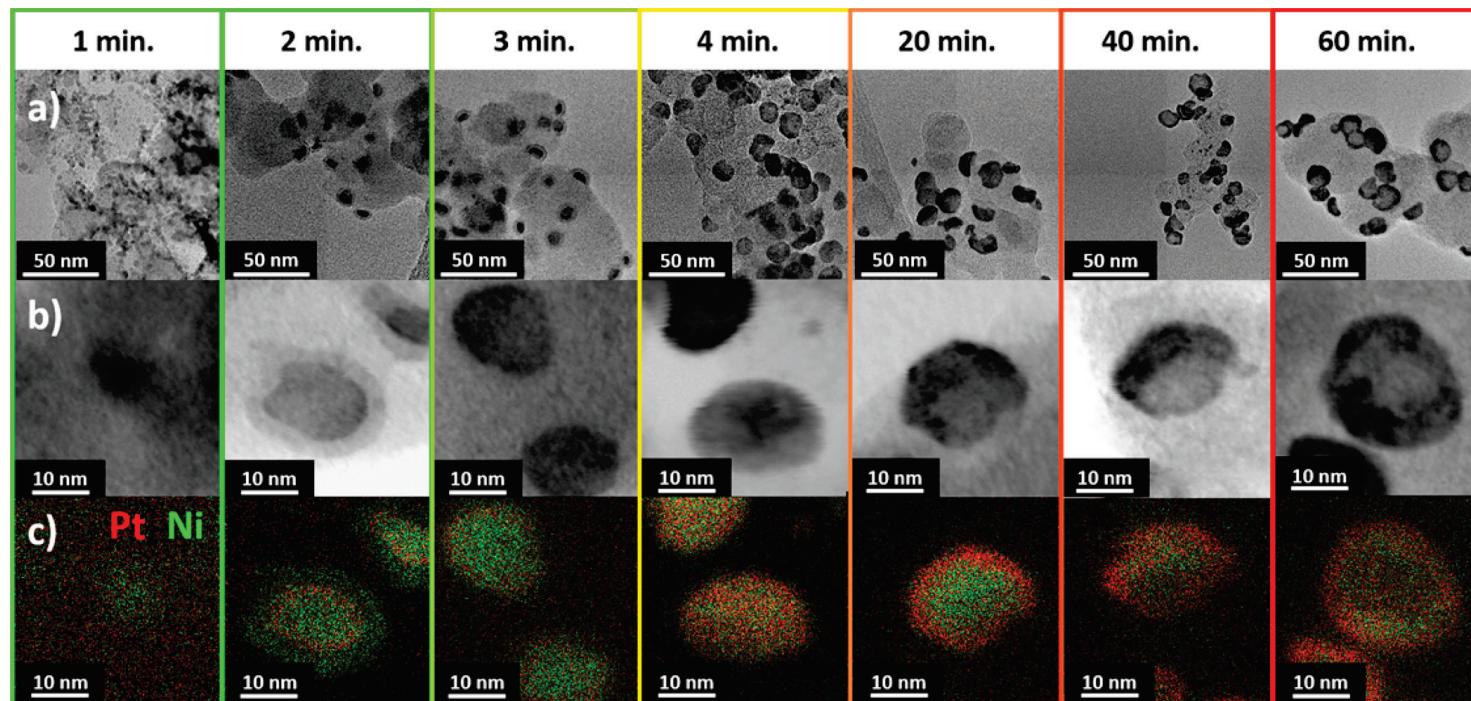
	a (nm)	Crystallite size (nm)	$U_{iso} \times 10^4$ (nm <sup>2</sup> )	Rw (%)
<b>Solid Pt/C</b>	0.39197(3)	2.7(2)	1.2(1)	23.1
<b>Fresh hollow PtNi/C</b>	0.3868(1)	2.67(9)	1.46(7)	17.6
<b>Hollow PtNi/C annealed under N<sub>2</sub></b>	0.3903(1)	2.78(8)	1.38(5)	18.7
<b>Hollow PtNi/C annealed under H<sub>2</sub></b>	0.38852(3)	7.6(2)	0.77(2)	11.8
<b>Hollow PtNi/C annealed under air</b>	0.39016(4)	5.6(1)	0.88(2)	13



# Etude in situ de la formation de nanoparticules creuses de PtNi

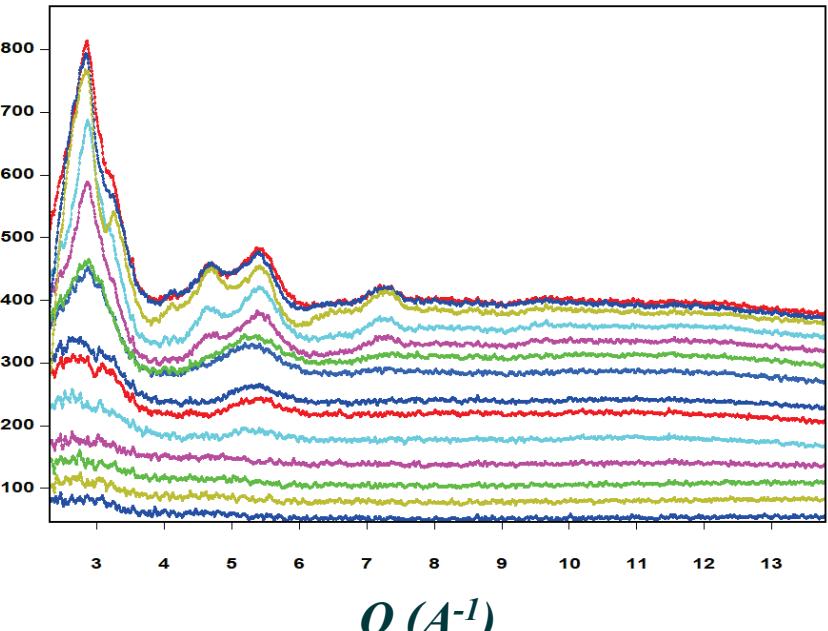
Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O) et NiCl<sub>2</sub> dissous dans l'eau, avec Vulcan XC72 (support carbone), et réduits par l'addition de NaBH<sub>4</sub>. Suivre la formation de nanoparticules creuses de PtNi.

Sur ID31, mesure à 61keV, Qmax=20Å<sup>-1</sup>. 2 détecteurs Perkin Elmer pour SAXS et WAXS.



R. Chattot et al., *Nanoletters* 2017

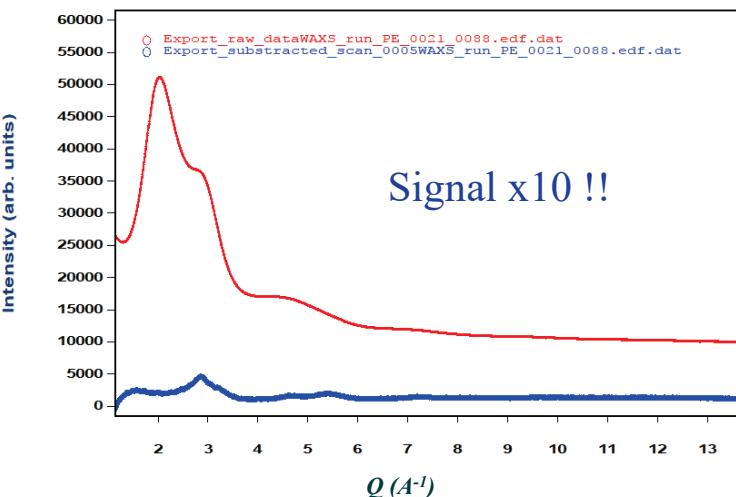
Intensity (arb. units)



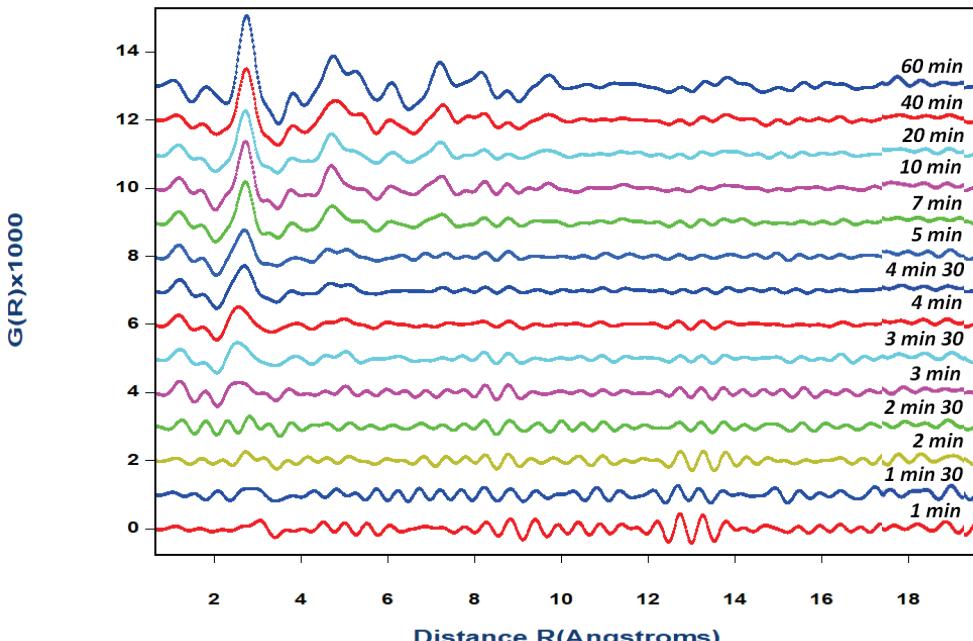
$Q$  ( $\text{\AA}^{-1}$ )

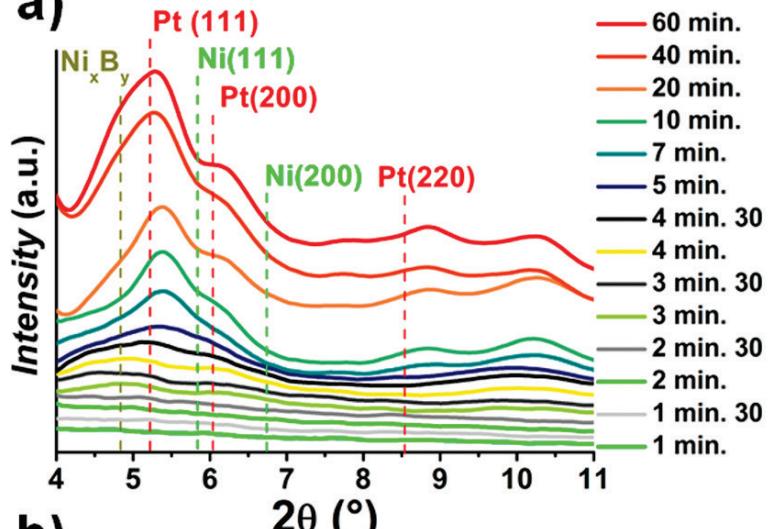
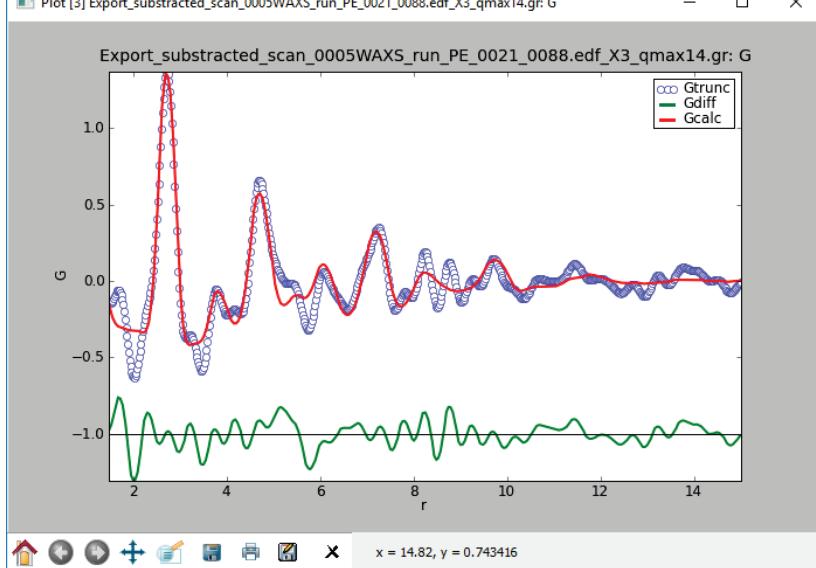
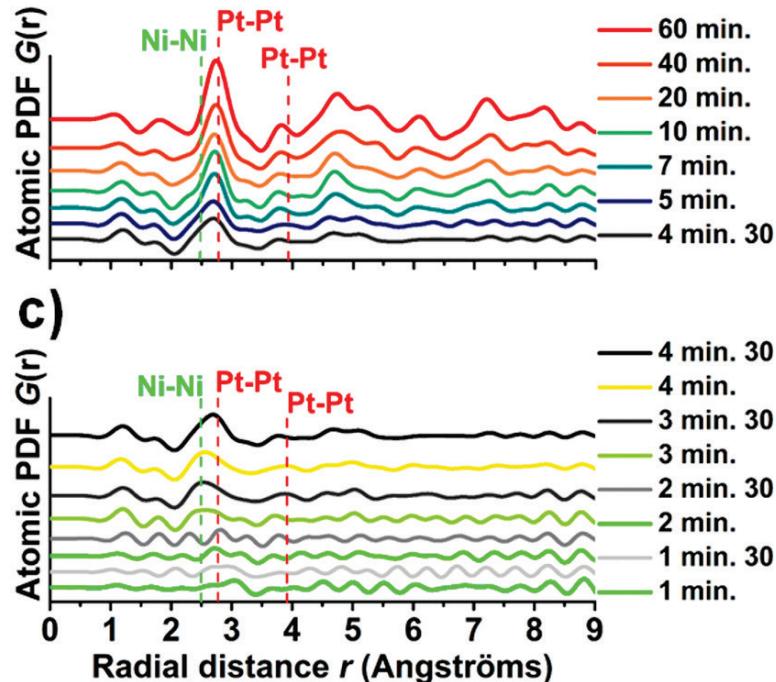
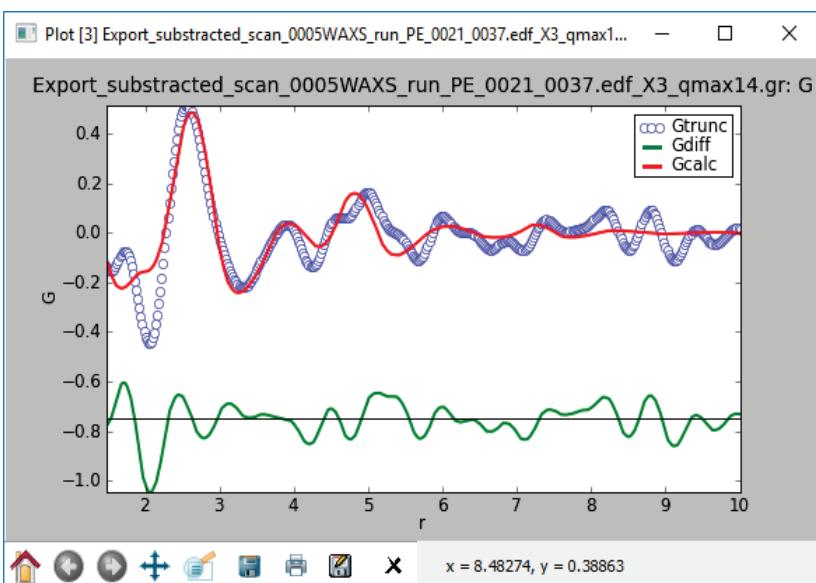
La mesure démarre à la 1<sup>ère</sup> goutte de  $\text{NaBH}_4$  dans la solution.

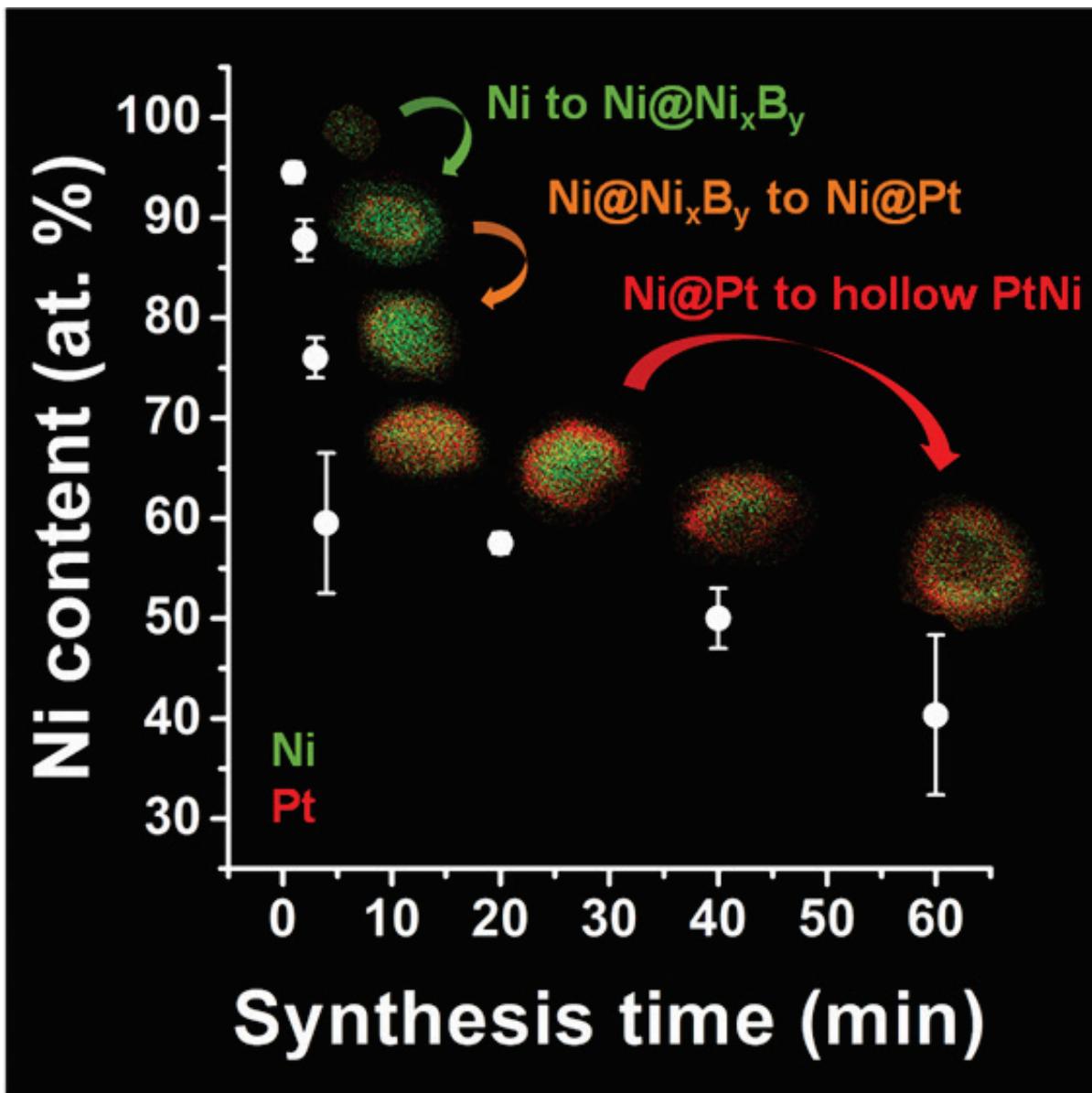
Soustraction du bruit de fond !



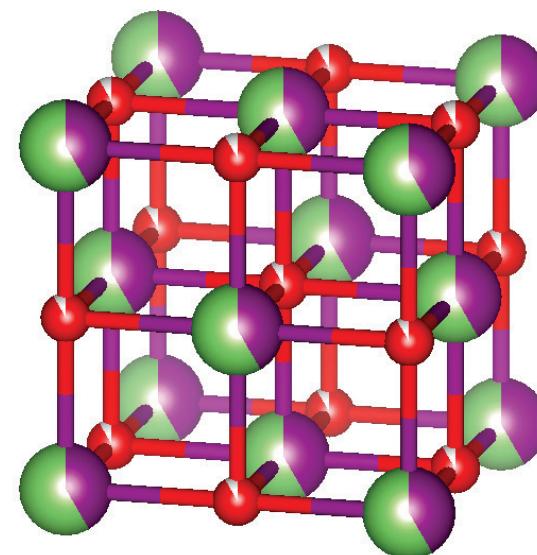
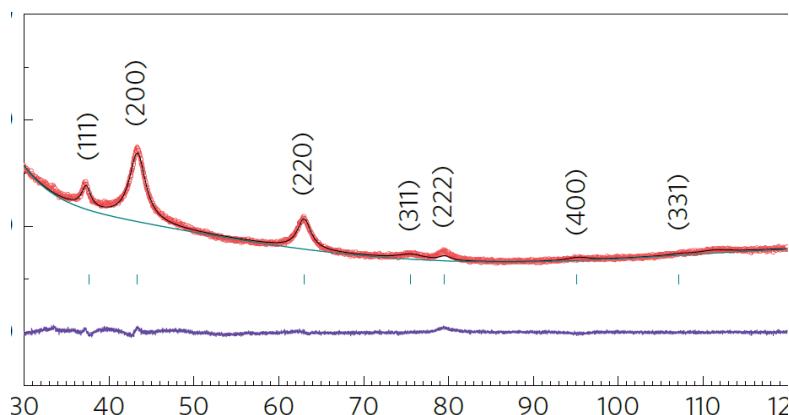
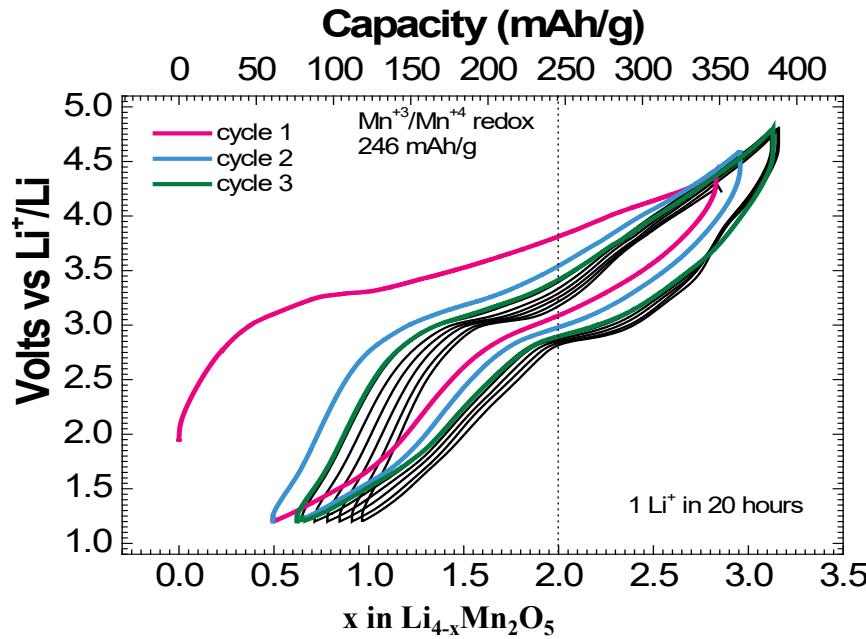
Signal x10 !!



**a)****b)**Fit de la PDF à  $t=10$  min (Pt)Fit de la PDF à  $t=4$  min (PtNi + Ni<sub>3</sub>B)

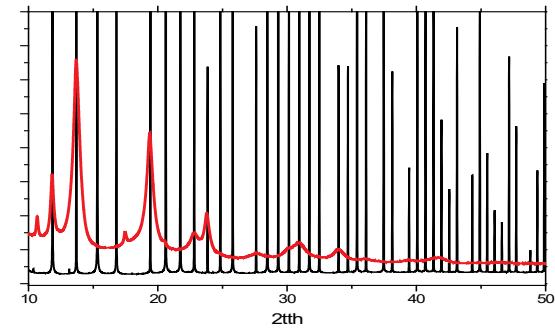
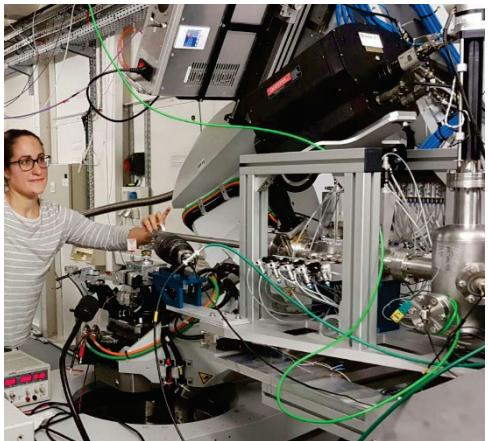


# $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ : utilisation du RMC pour modéliser la PDF



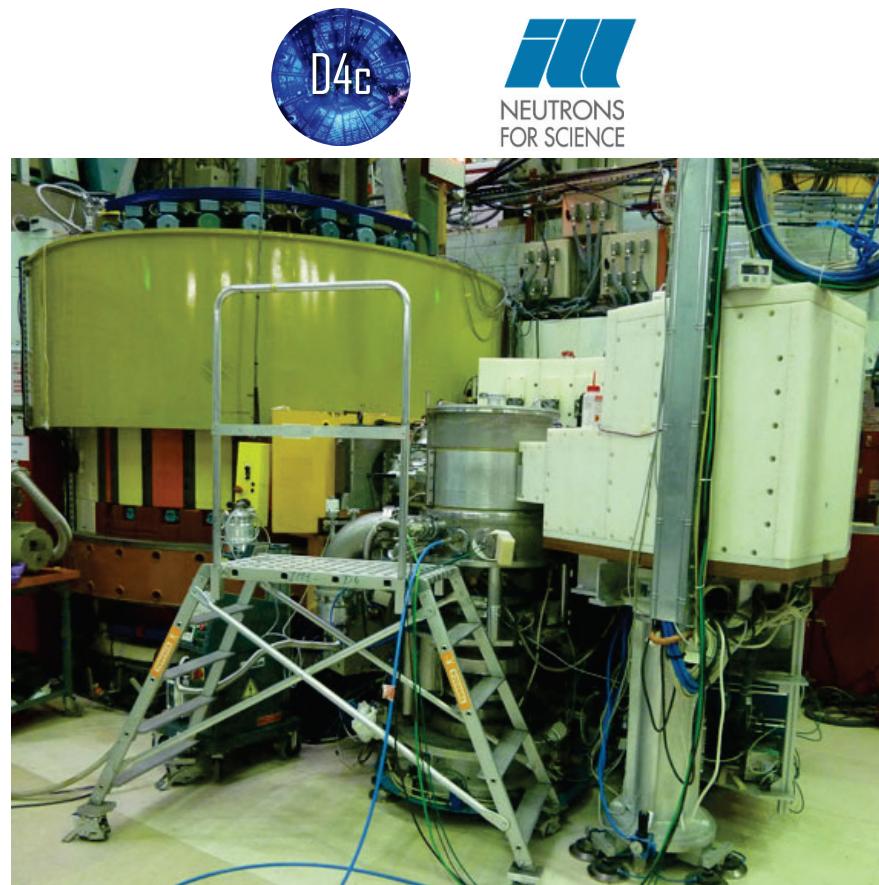
Structure type  $\text{NaCl}$  désordonnée  
1/6 lacunes sur site anion  
2/3 Mn remplacé par Li  
Synthétisé par mécanochimie

# X-PDF

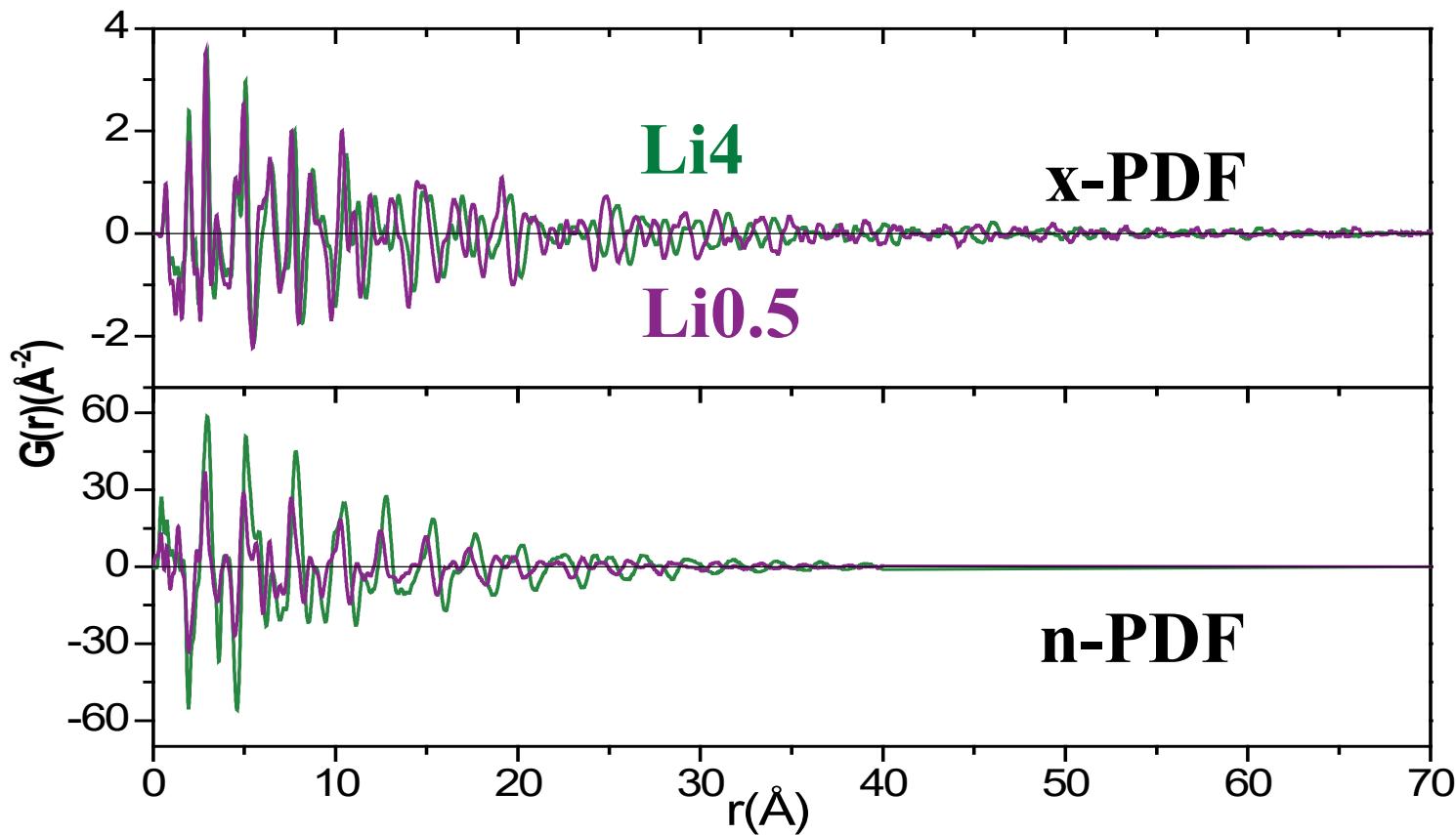


- $\lambda = 0.5 \text{ \AA}$ ,  $E = 25 \text{ keV}$
- $Q_{\max} = 25 \text{ \AA}^{-1}$

# N-PDF

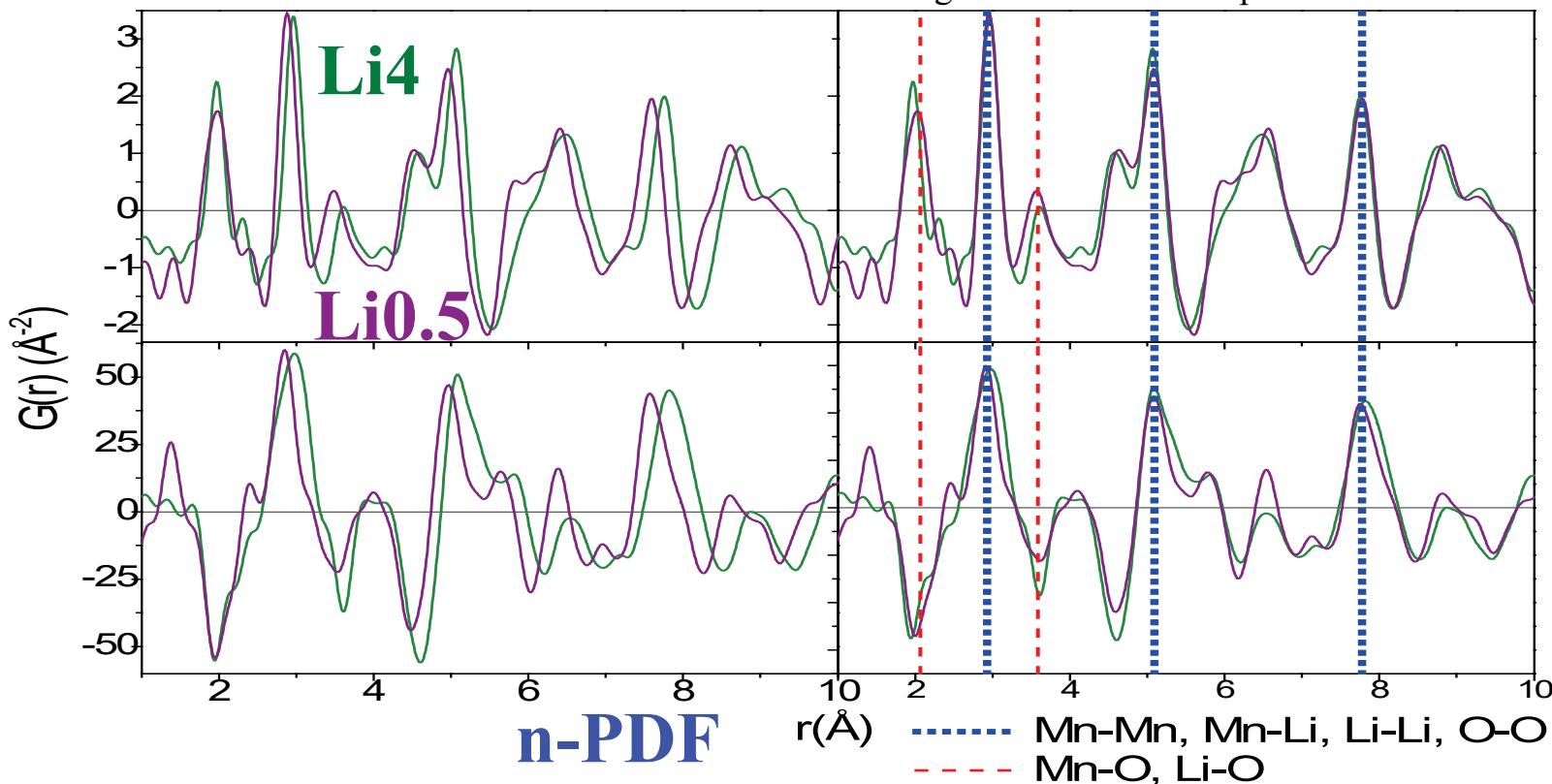


$$\lambda = 0.5 \text{ \AA}, \\ Q_{\max} = 25 \text{ \AA}^{-1}$$

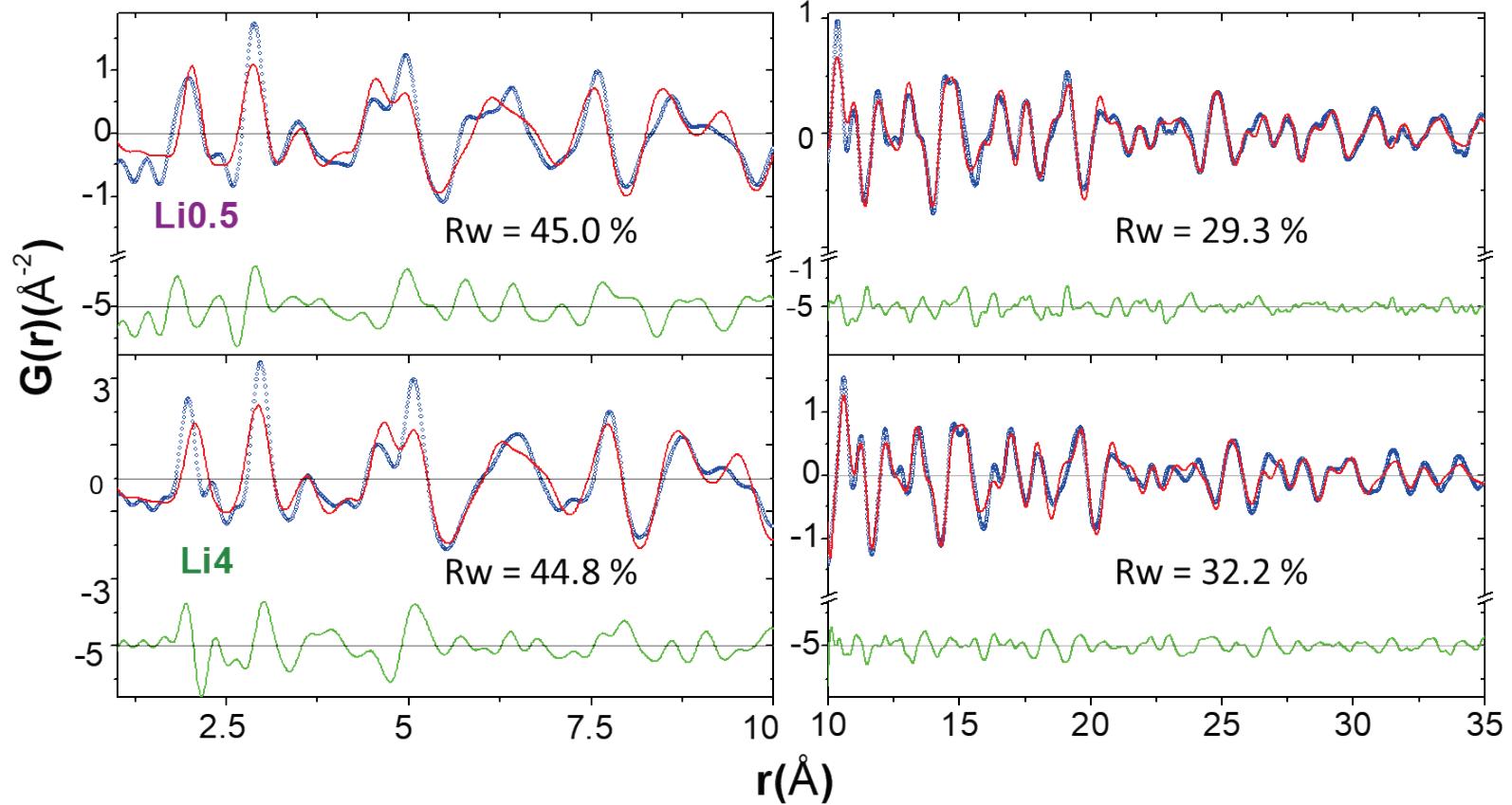


# x-PDF

r-range rescaled with cell parameters

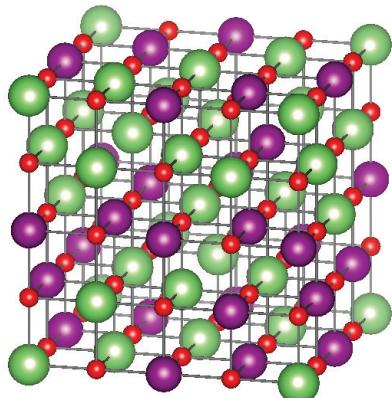


## x-PDF: fit moindres carrés



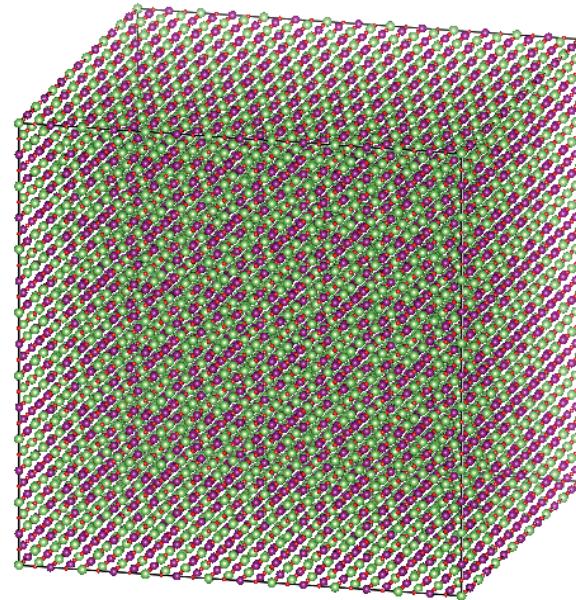
PDFgui: C.L. Farrow et al. J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007) 335219

# Utilisation de l'optimisation par RMC



## « Rietveld » moindres carrés

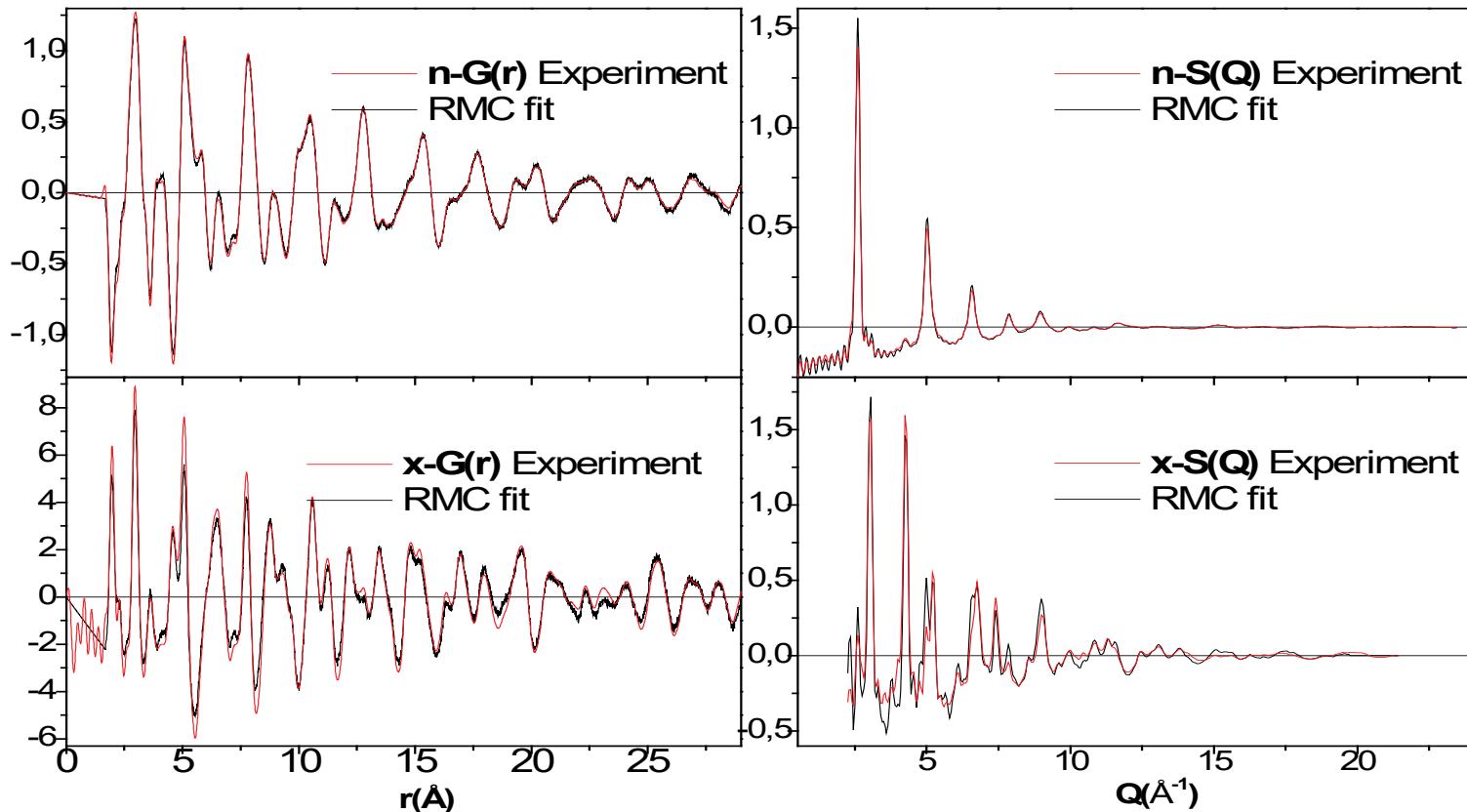
- Petit nombre de paramètres, fortes contraintes.
- Risque de biaiser la solution,
- trop de correlations entre paramètres



## Monte Carlo Inverse (RMC)

- Grand nombre d'atomes (15000-20000)
- Minimisation non biaisée.
- Nécessité d'appliquer des contraintes bien choisies

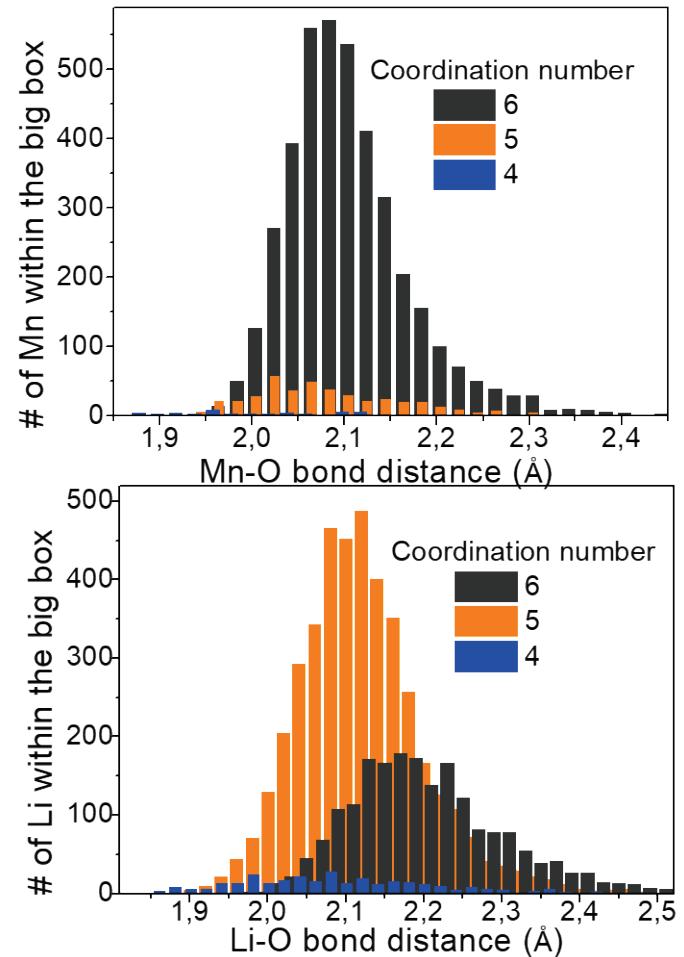
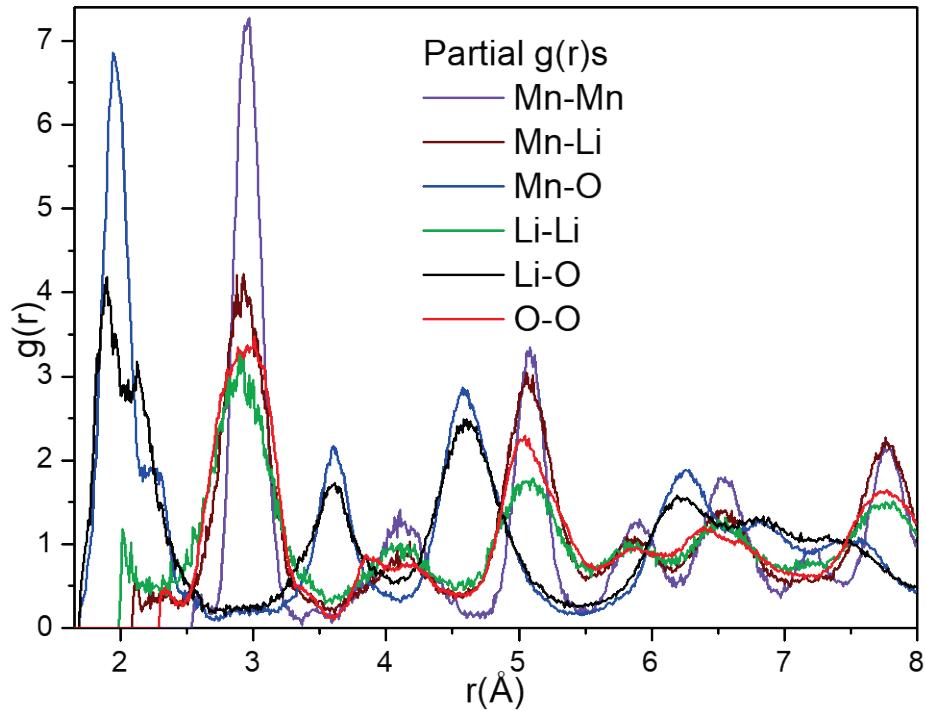
# Résultat du fit RMC, x-PDF & n-PDF



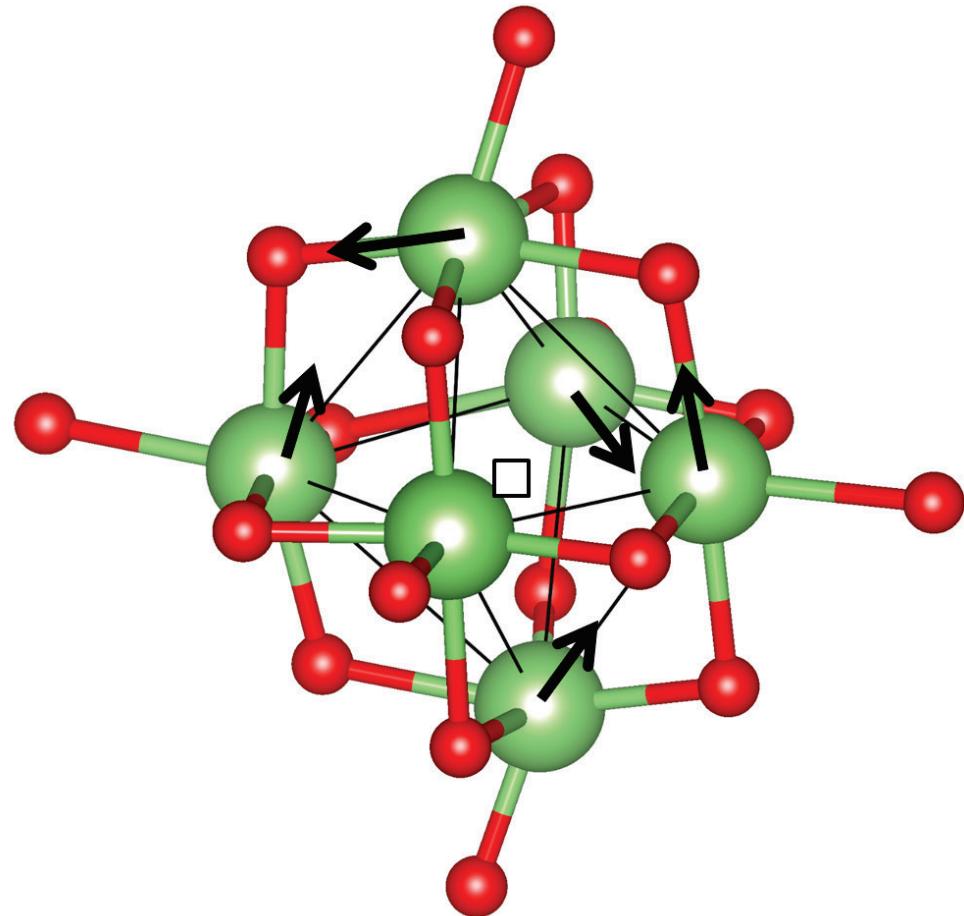
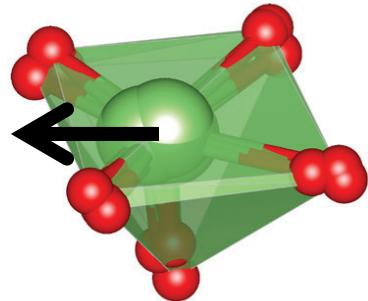
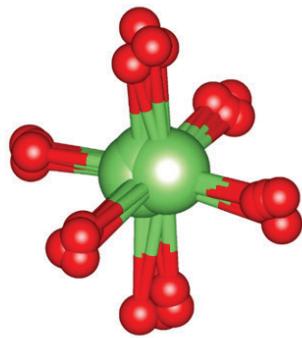
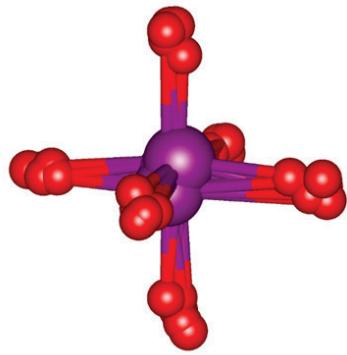
Environ 21000 atomes, maille 14x14x14 / MnO

*RMCProfile*: Tucker, M.G. et al. J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007) 335218

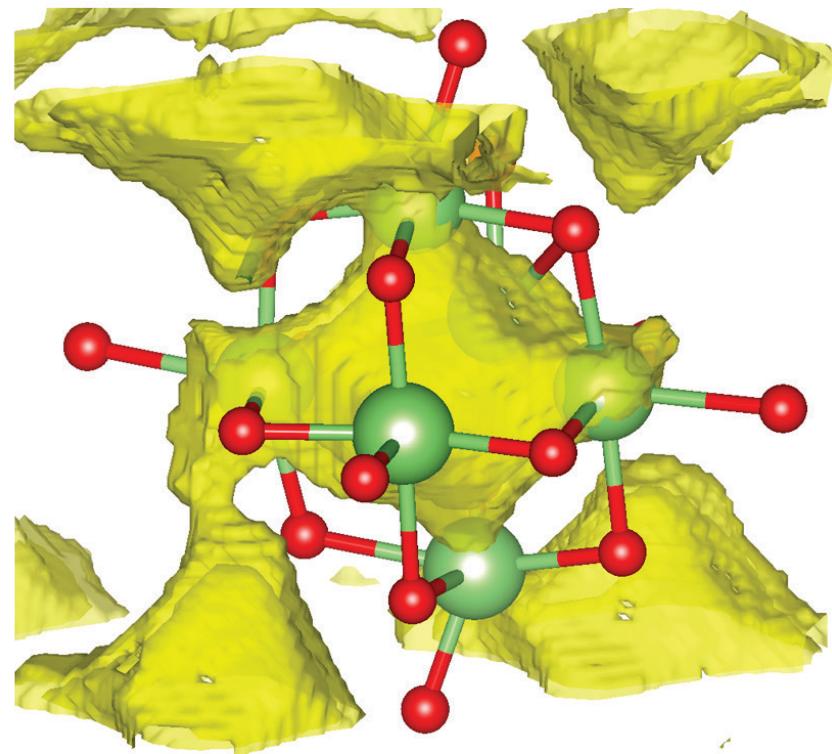
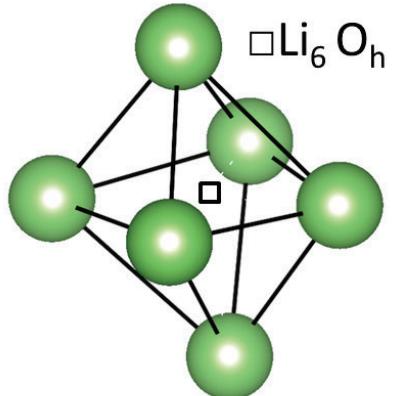
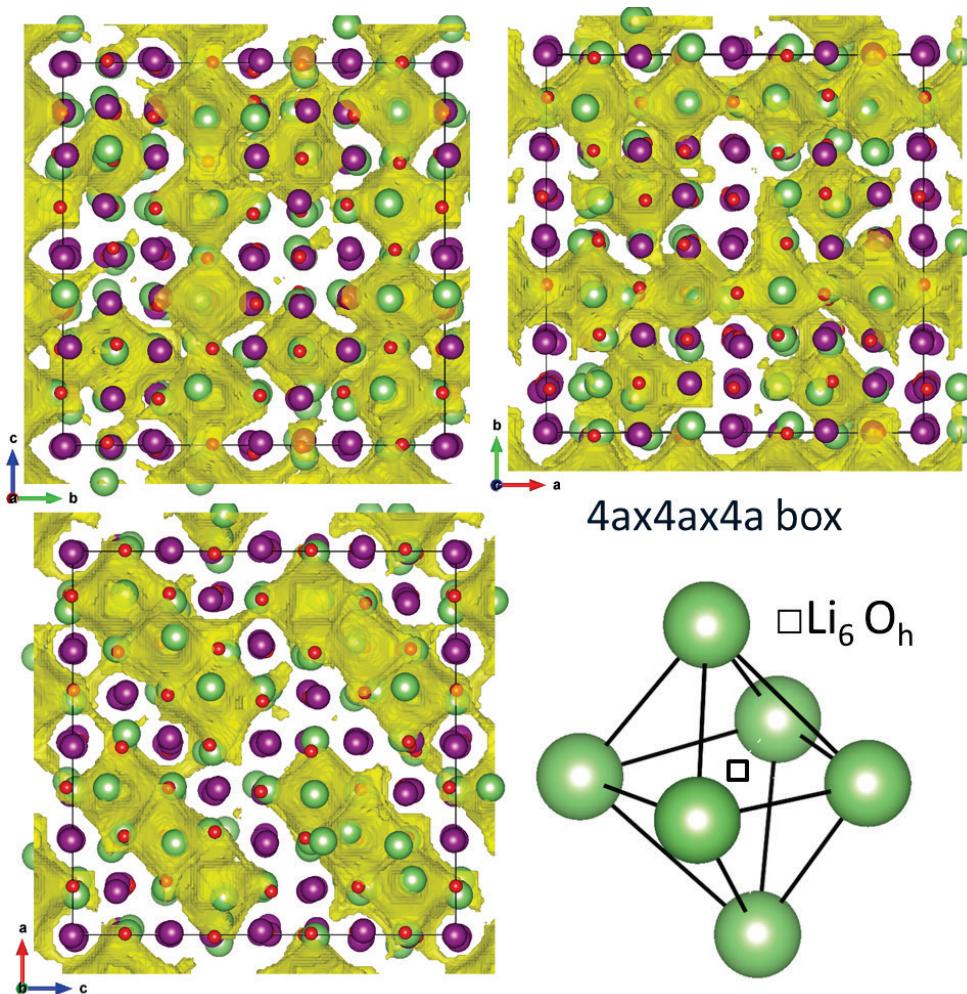
# Analyse de la configuration atomique



# Coordinations cationiques



# Chemins des ions Li<sup>+</sup> dans la charpente, carte BVS



*Merci à...*

*E. Elkaïm*

*A. Bernasconi et J. Wright*

*A. Fitch et M. Coduri*

*J. Drnek*

*J. Rodriguez-Carvajal, A. Bytschkov, H. Fischer*

*E. Dooryhee & Co*

*JF. Willart, E. Dudognon, M. Descamps*

*F. Maillard, L. Dubau, T. Asset, R. Chattot*

*M. Diaz-Lopez, P. Martinetto, O. Leynaud*

*CRISTAL à SOLEIL*

*ID11 à ESRF*

*ID22 à ESRF*

*ID31 à ESRF*

*ILL à Grenoble*

*NSLSII à Brookhaven*

*UMET à Lille*

*LEPMI à Grenoble*

*NEEL à Grenoble*

*...et à vous pour votre attention !*

