

Analyse PDF pour l'étude structurale des matériaux

Pierre BORDET

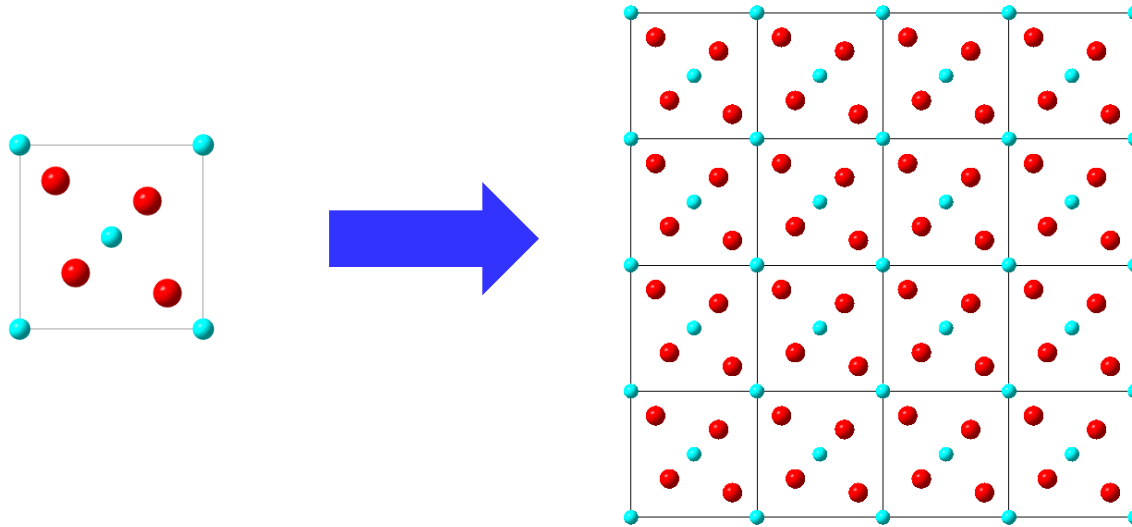
Institut Néel,

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 monocristallins

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 », «operando », etc...

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

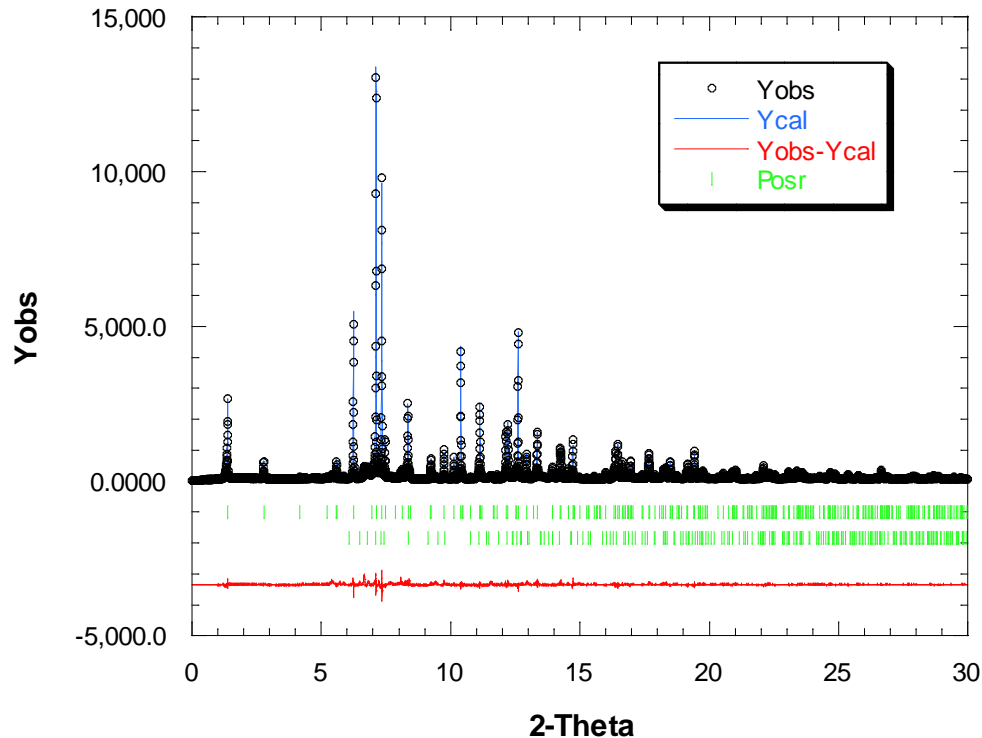
Diffraction, spectroscopies (IR, Raman, RMN), microscopie électronique , SAXS, EXAFS...

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

Diffraction de poudres : méthode de Rietveld

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

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



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

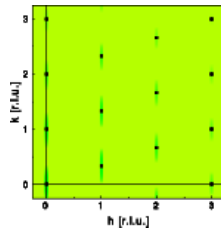
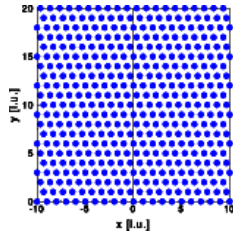
Interactive Tutorial about Diffraction, Neder, R.B. & Proffen, Tj. *J. Appl. Cryst.* (1996), **29**, 727-735

<http://www.pa.msu.edu/cmp/billinge-group/teaching/teaching.html>

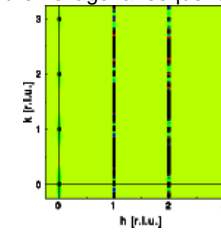
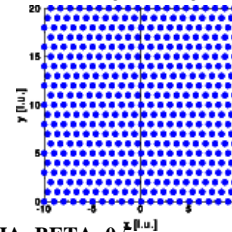
ALPHA probability of "ab" followed by "a"
 1 - ALPHA probability of "ab" followed by "c"
 BETA probability of "ba" followed by "b"
 1 - BETA probability of "ba" followed by "c"

ALPHA BETA
 0.0 0.0
 0.05 0.05
 0.5 0.5
 1.0 1.0

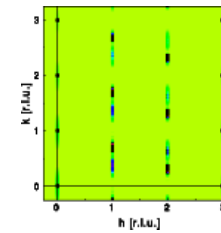
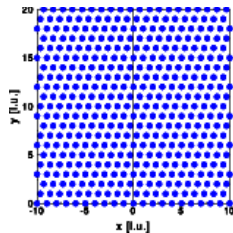
resulting structure
 pure cubic sequence
 Sequence of cubic twins
 random stacking
 pure hexagonal sequence



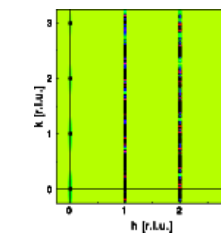
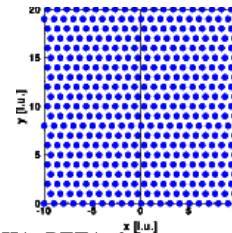
ALPHA=BETA=0.00



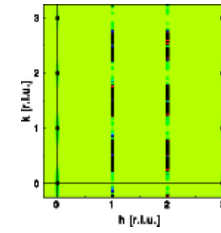
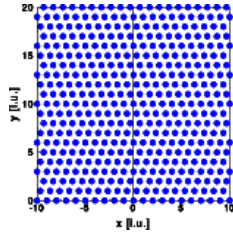
ALPHA=BETA=0.5



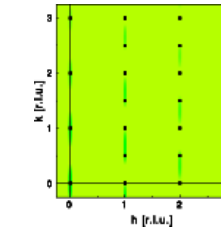
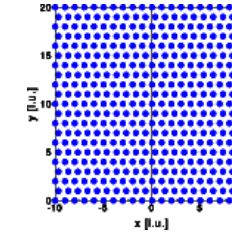
ALPHA=BETA=0.05



ALPHA=BETA=0.8



ALPHA=BETA=0.2



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 ??

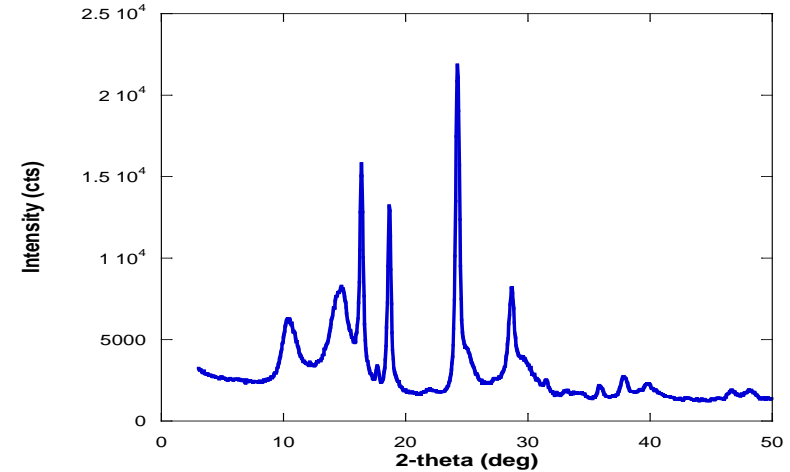
Cristal ordonné + désordre partiel

espace direct:

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

espace réciproque :

présence de pics de Bragg + fond diffus



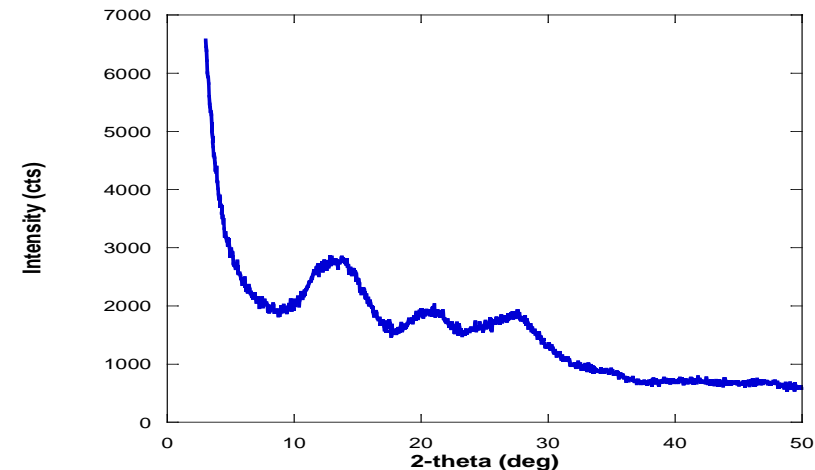
Domaines nano-cristallins

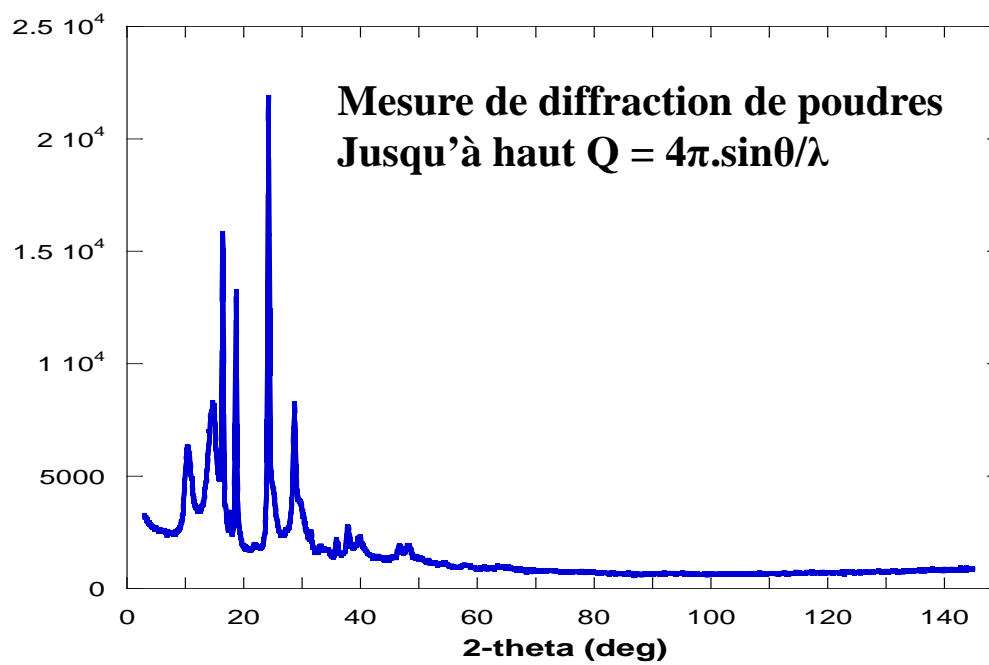
espace direct:

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

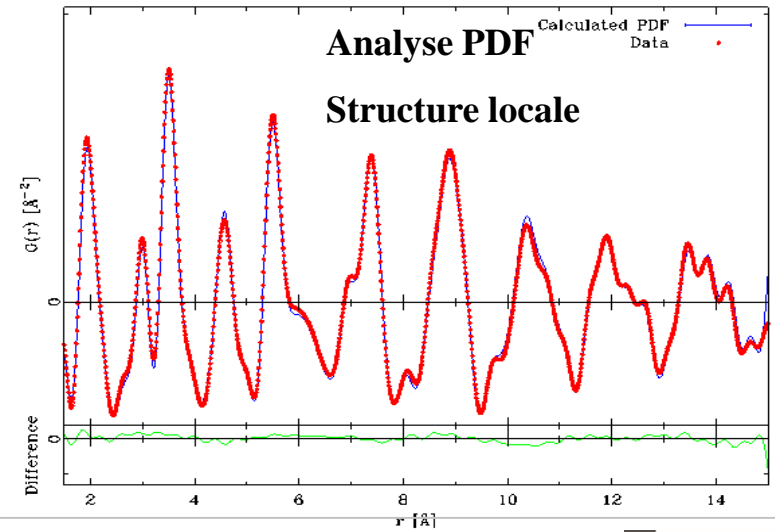
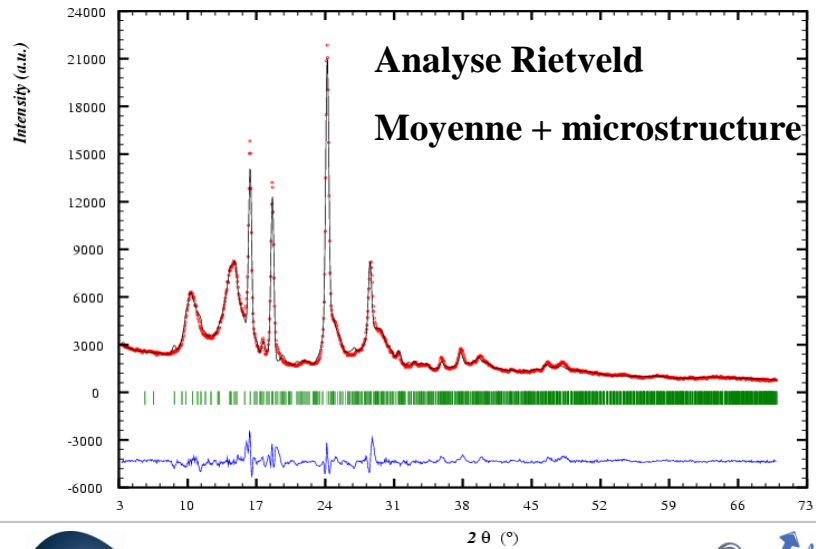




Espace
Réciproque

Espace direct

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) $I_C(Q) = AP \frac{d\sigma_C}{d\Omega}$ Intensité mesurée cohérente
+ corrections d'absorption, polarisation

(3) $\frac{d\sigma_C}{d\Omega} = \sum_{i,j} f_j^* f_i e^{i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} = \langle f(Q) \rangle^2 |\Psi(\mathbf{Q})|^2$ Section efficace de diffusion cohérente

(4) $\Psi(\mathbf{Q}) = \frac{1}{\langle f(Q) \rangle} \sum_{\nu} f_{\nu}(Q) e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}_{\nu}} = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$ Amplitude de diffusion

(5) $S(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} |\Psi(\mathbf{Q})|^2 = \frac{1}{N} \iint \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$ $S(\mathbf{Q})$ = Fonction de structure
 $\rho(\mathbf{r})$ = Densité atomique

(6)
$$TF(S(\mathbf{Q})) = \frac{1}{8\pi^3} \int S(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}} d\mathbf{Q} = \frac{1}{8\pi^3 N} \iiint \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{R})} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' d\mathbf{Q}$$

$$= \frac{1}{N} \iint \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{R}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \frac{1}{N} \int \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}) d\mathbf{r} = \rho_0 g(\mathbf{R})$$

$g(\mathbf{R})$ = fonction de distribution de paires

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

ρ_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 :

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

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

$$(15) \quad I_C^{corr}(Q) = \sum_i f_i^* f_i + \sum_{i \neq j} f_j^* f_i e^{iQ \cdot (R_j - R_i)}$$
$$= N \langle f^2 \rangle + \sum_{i \neq j} f_j^* f_i e^{iQ \cdot (R_j - R_i)}$$

1er terme = autodiffusion, 2ème terme = structure

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

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

On définit :

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

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

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

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

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

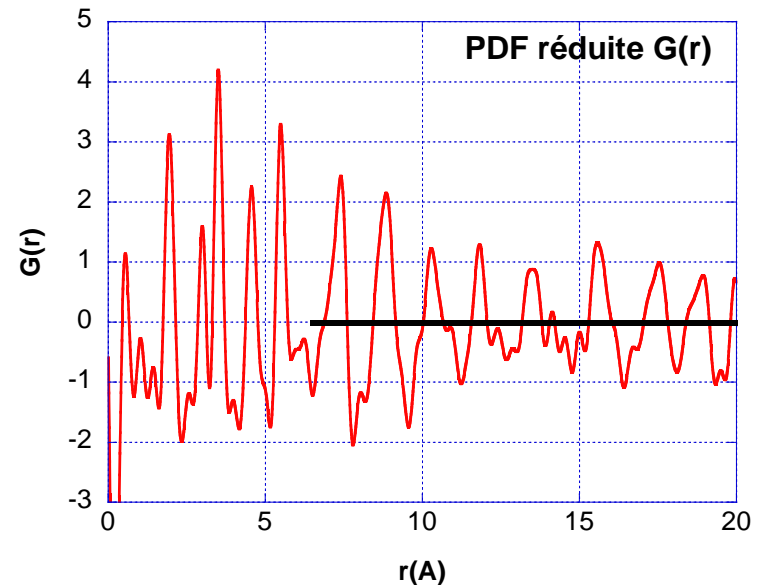
Fonction de distribution de paires

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

Fonction de distribution radiale

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

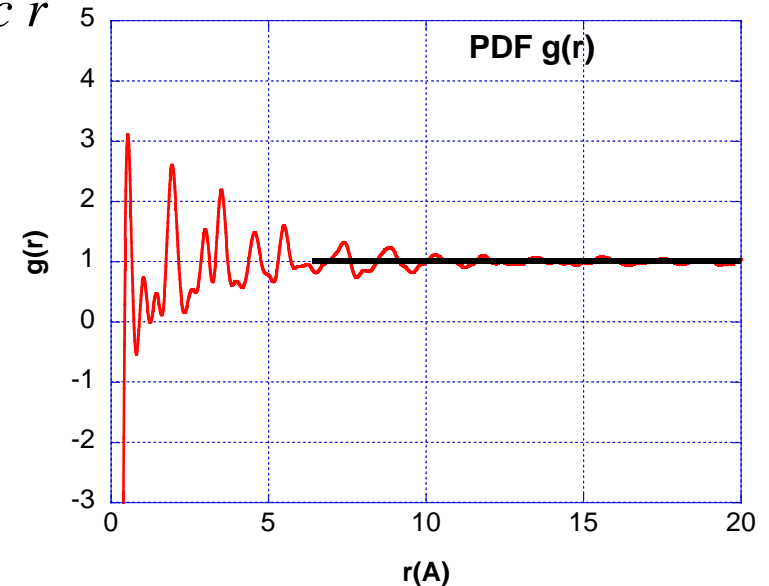
G(r) : fonction de distribution de paires réduite = $TF \{F(Q)=Q.[S(Q)-1]\}$
 $\rightarrow 0$ qd $r \rightarrow \infty$; amplitude indépdt de r , e.s.d.constant avec r



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

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

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

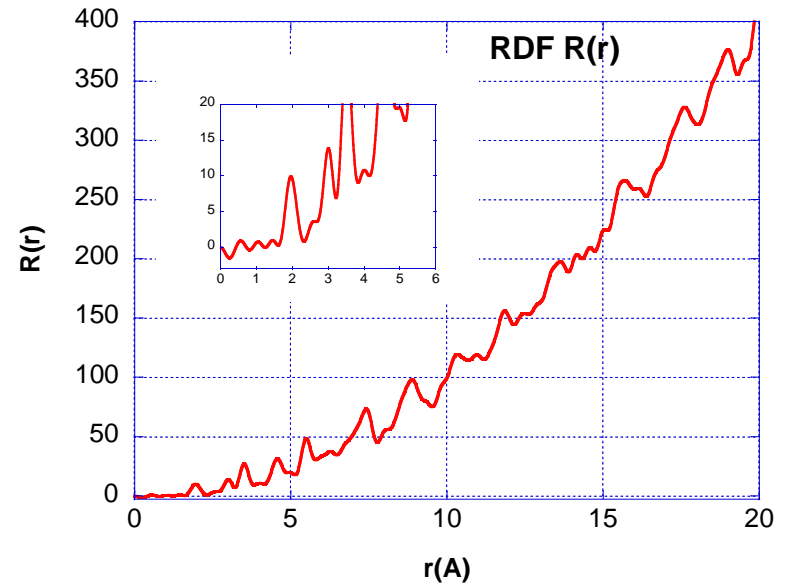


$$R(r) = 4\pi r^2 \rho_0 g(r)$$

R(r) : fonction de distribution radiale

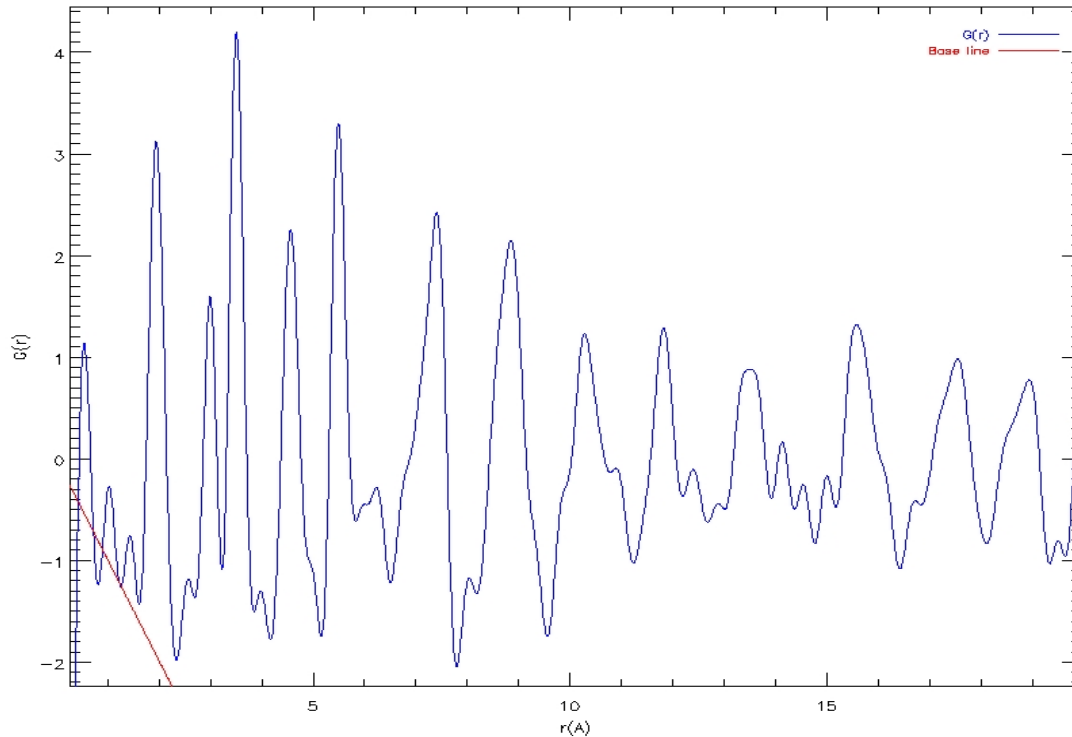
Croît comme r^2

$$Nc = \int_{r_1}^{r_2} R(r) dr$$



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

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



$G(r)$ = 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

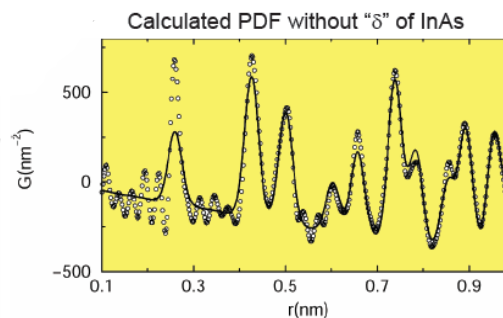
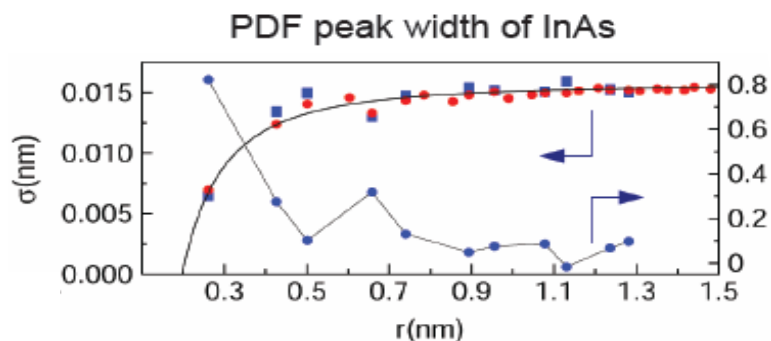
Reflètent la distribution des distances interatomiques dans le matériau

≠ diffraction !!

+ *corrections* :

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

δ_1, δ_2 effets de corrélations de déplacements (HT, BT)



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

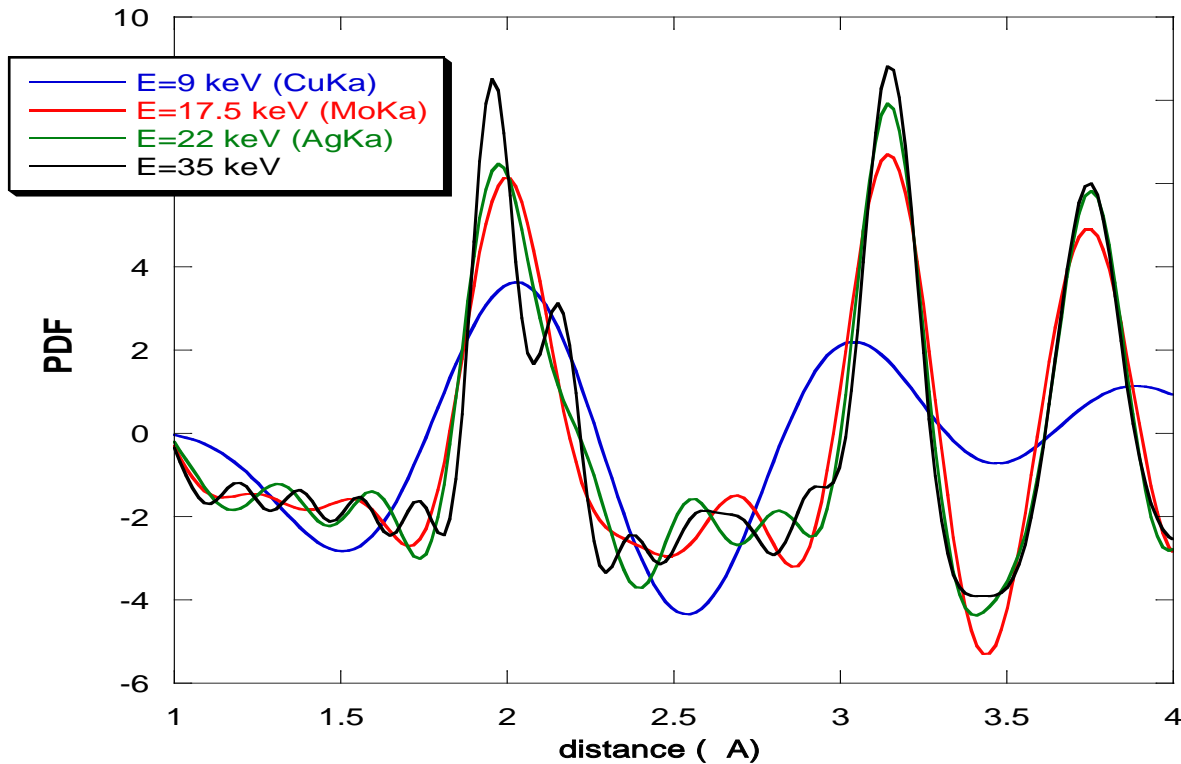
Q_{broad} : élargissement dû à la résolution en Q ou au bruit des données

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

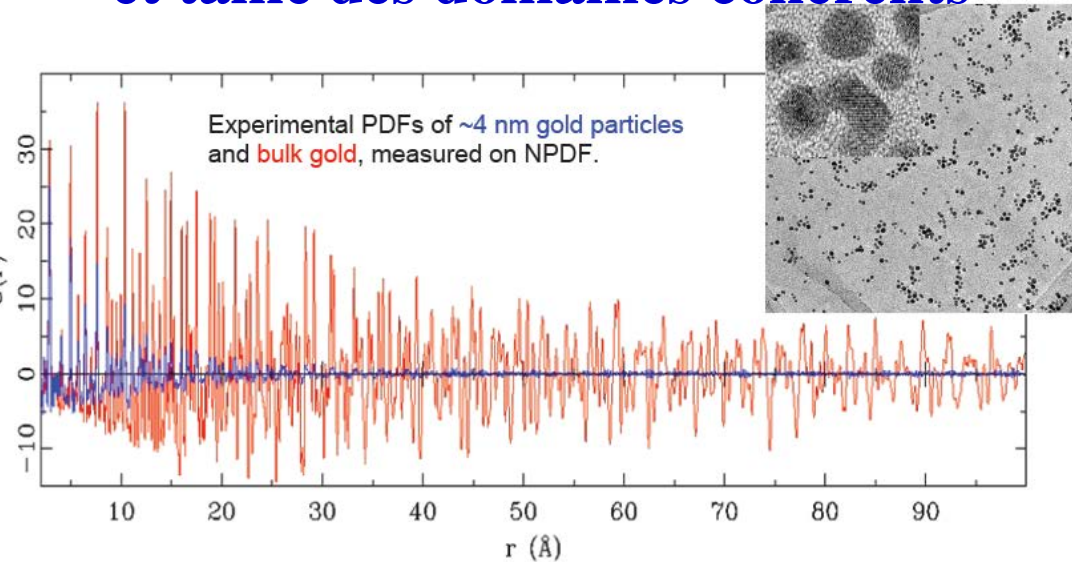
Expérimentalement, on s'arrête avant l' ∞ : Q_{\max}

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

Effet de Q_{\max}



Extension de la PDF, résolution instrumentale et taille des domaines cohérents



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

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

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).

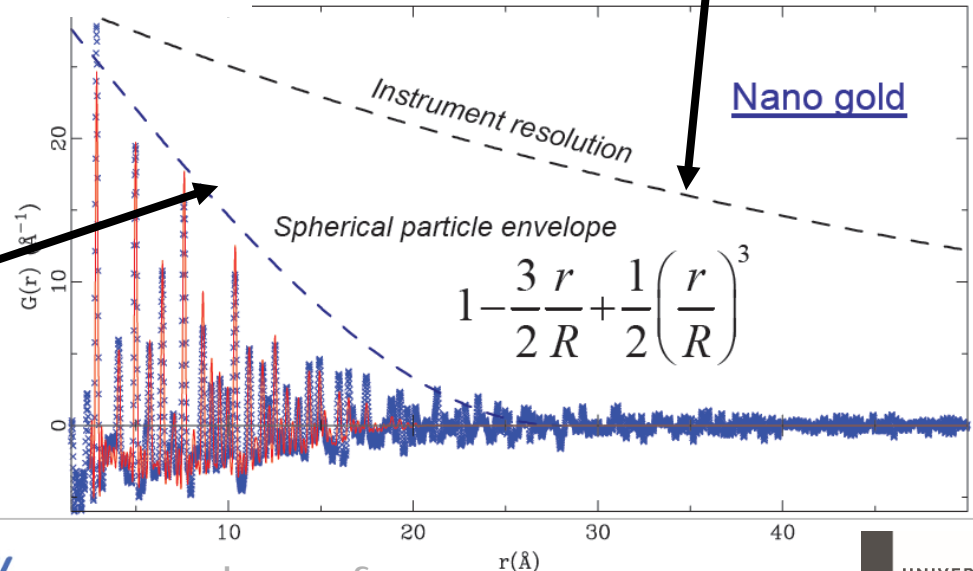
Facteur de forme de la particule:

"Finite Size Effects of Nanoparticles to the Atomic Pair Distribution Functions"
K. Kodama, S. Iikubo, T. Taguchi and S. Shamoto, *Acta Cryst. A* **62** (2006) 444-453.

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

$f(r)$ dépend de la forme (cf SAS)

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



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, ρ_0 : densité numérique moyenne

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

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

A partir d'un modèle de structure:

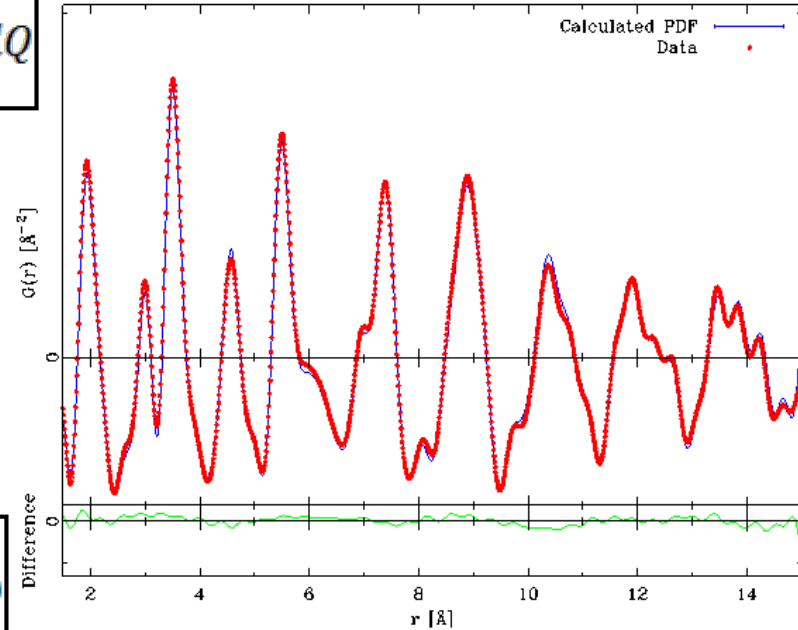
$$G(r) = 4\pi r \rho_0 [g(r) - 1] = \frac{1}{r} \sum_{i,j} \frac{f_i f_j}{\langle f \rangle^2} \delta(r - r_{i,j}) - 4\pi r \rho_0$$

r_{ij} = distance interatomique

b_i : pouvoir diffusant

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

=> **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...)*

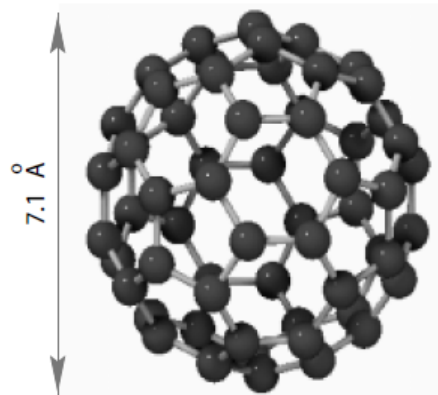
Exemple :

PDF du C60

infos :

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

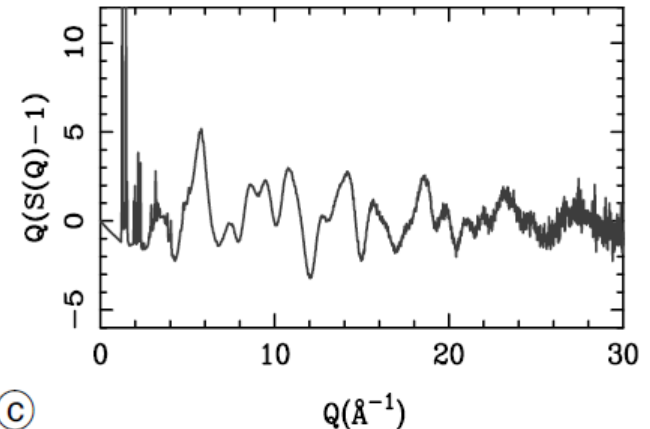
Th. Proffen, S. J. L. Billinge, T. Egami and D. Louca,
Z. Kristallogr. 218 (2003) 132–143



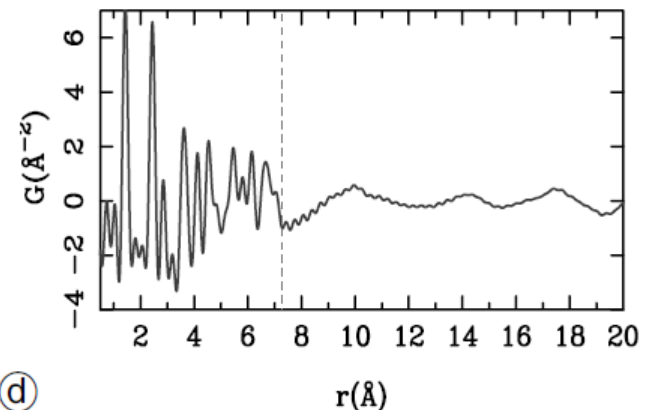
(a)



(b)

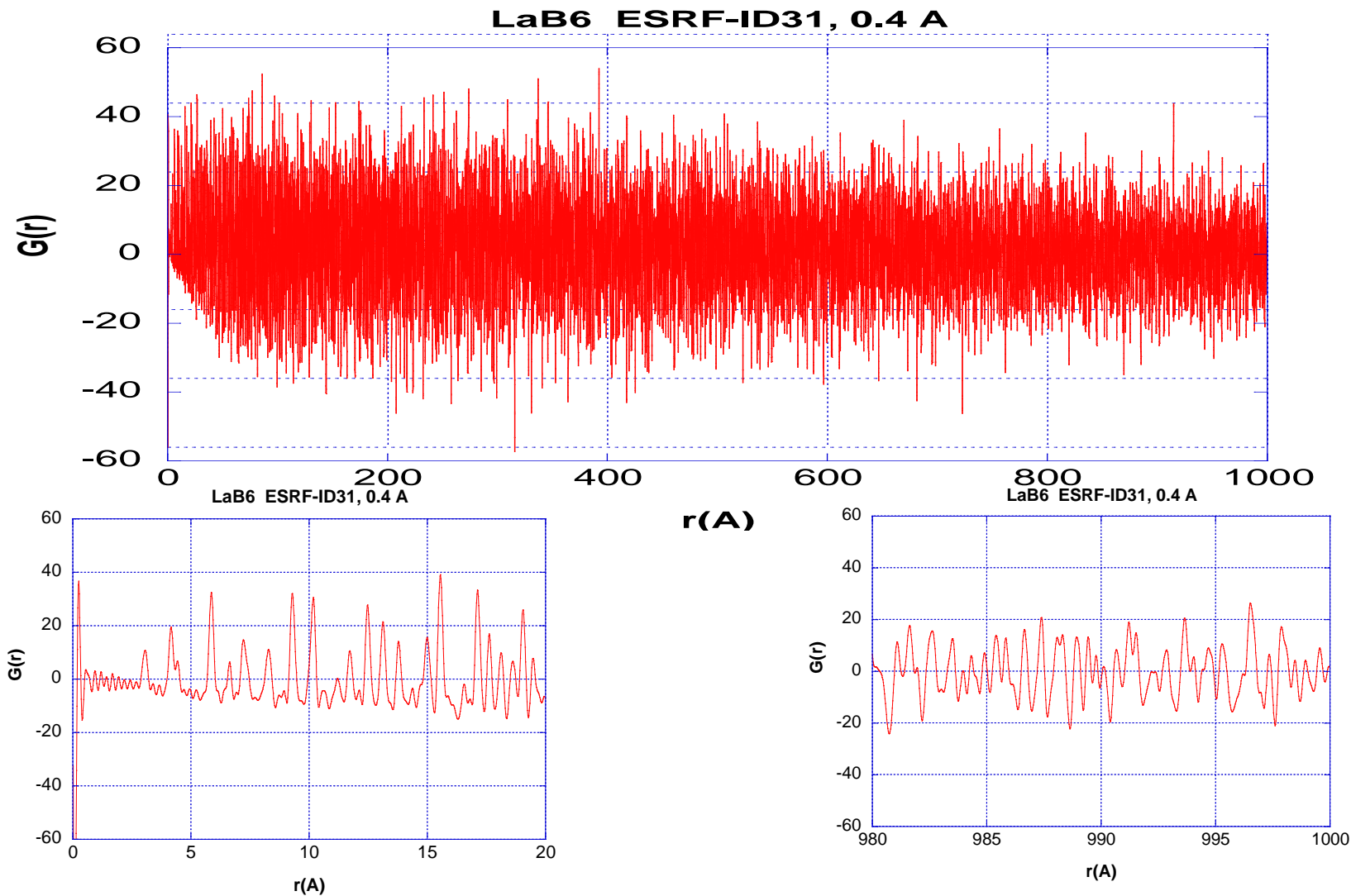


(c)



(d)

PDF = analyse structurale *multi-échelle*



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

Etudes structurales de matériaux nano-cristallins



Différentes températures de recuit

=>différents contenus en eau et cristallinité

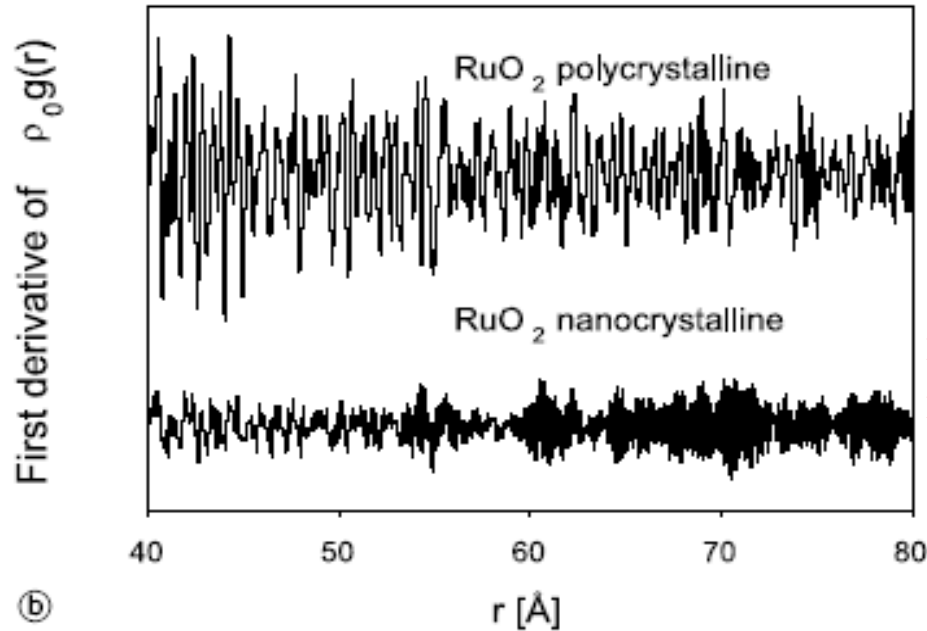
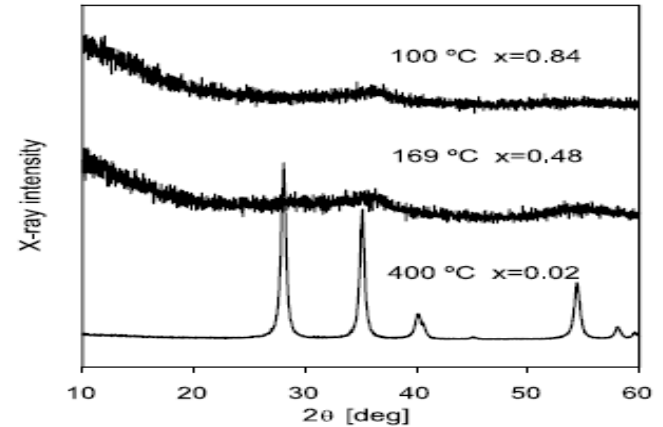
Dérivée de la PDF

=> limite des domaines cohérents

XPD

(lab)

CuK α

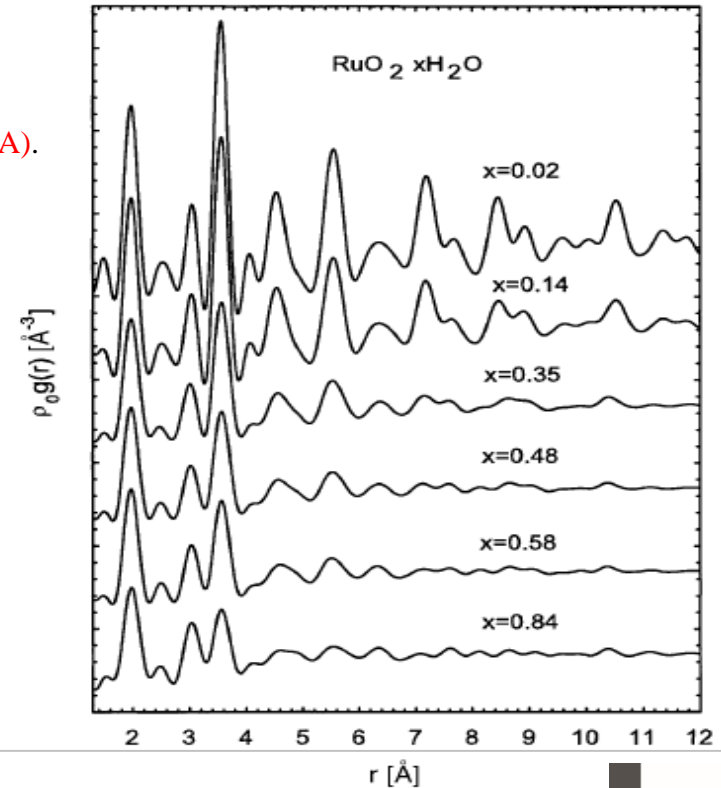


PDF

XPD (X7A).

PDF

Neutron (Argonne)



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

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 nécessité 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, $\lambda=0.7, 0.5, 0.35 \text{ \AA}$ => $Q_{\max} \approx 33 \text{ \AA}^{-1}$,

sources à spallation, ex : ISIS-GEM, LANL-NPDF (dédiée), $Q_{\max} > 45 \text{ \AA}^{-1}$

Synchrotrons rayons X

signal décroît avec $f(2\theta)$

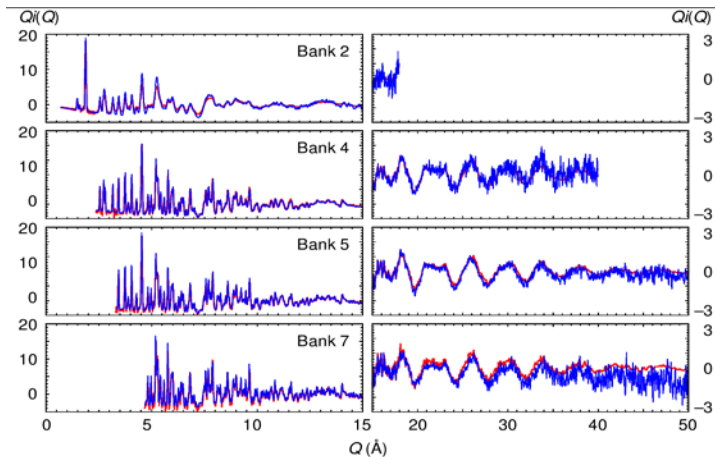
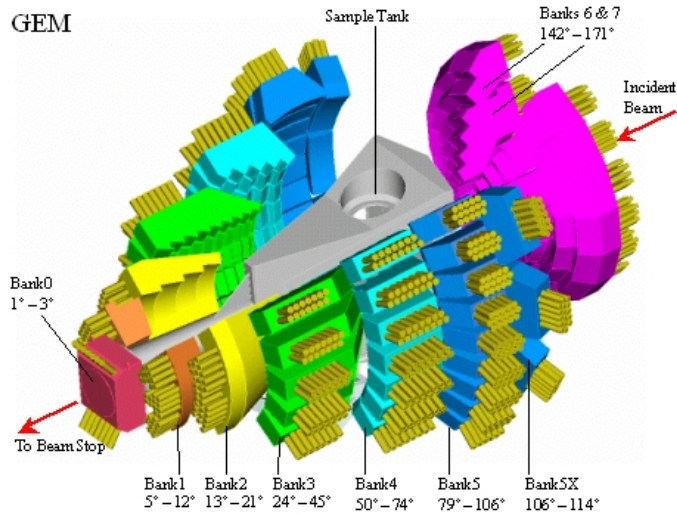
très hauts flux jusqu'à très hautes énergies ($\approx 100 \text{ keV}$)

faisceau parallèle + crystal analyseur-> élimine les contributions élastiques

détecteurs 2D: expériences in-situ, résolues en temps

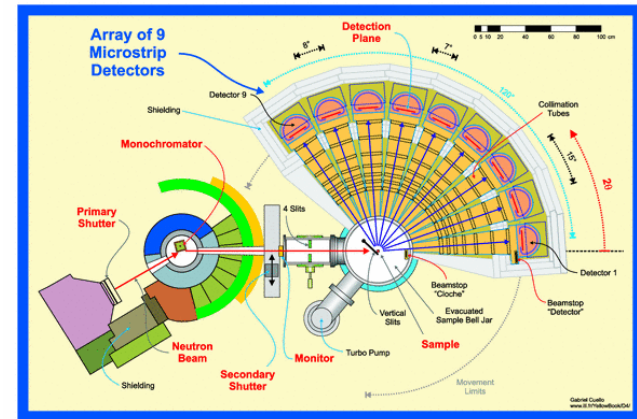
Neutron temps de vol

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 Å^{-1})*

Obtenir la PDF expérimentale, 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

α : absorption

I + corrections pour

absorption

diffusion multiple

Plazcek (diffusion inélastique)

diffusion incohérente

normalisation ($S(Q) \rightarrow 1$ when $Q \rightarrow \infty$)

$\Rightarrow S(Q)$

$\Rightarrow F(Q) = Q \cdot (S(Q) - 1)$

$FT \Rightarrow PDF$

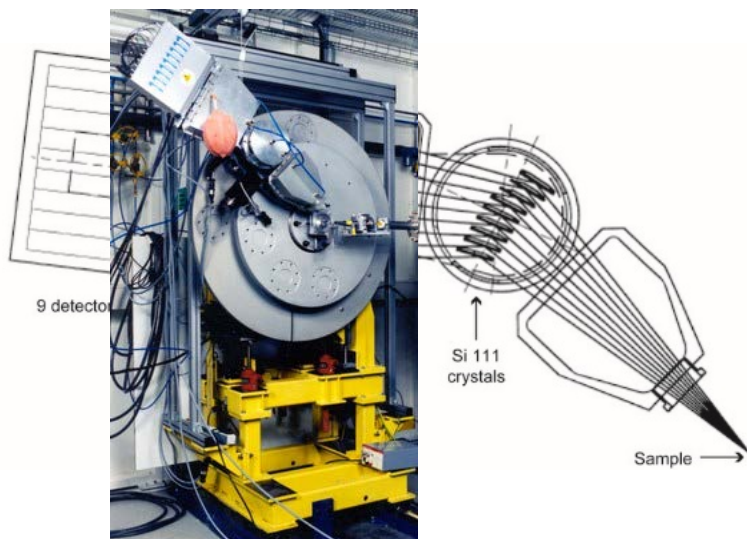
Mesures PDF au Synchrotron: *haute énergie, haute intensité*

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**

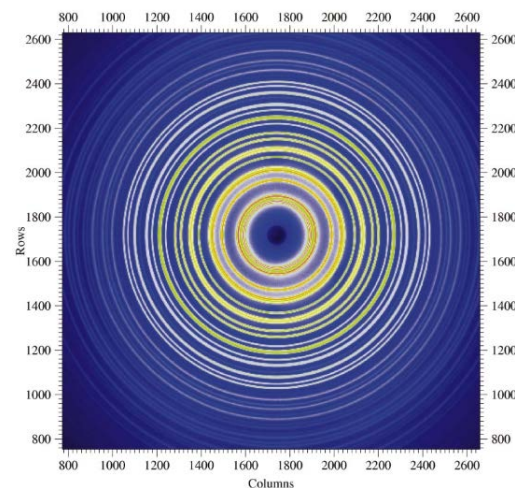
=> 1 mesure = plusieurs heures

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 I. 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

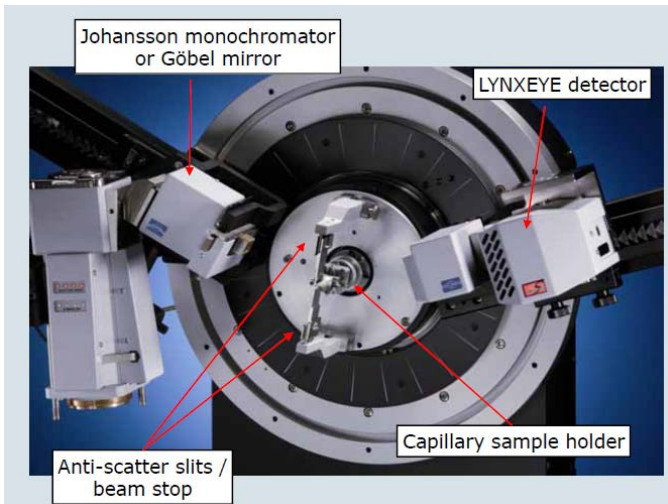
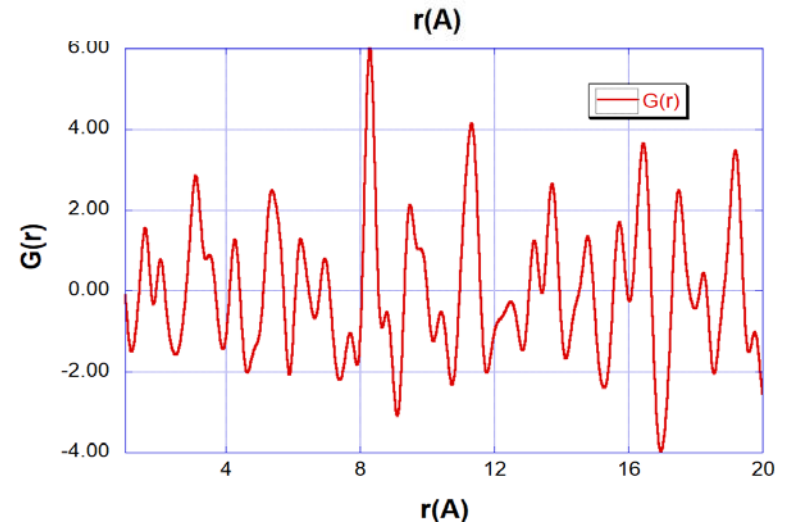
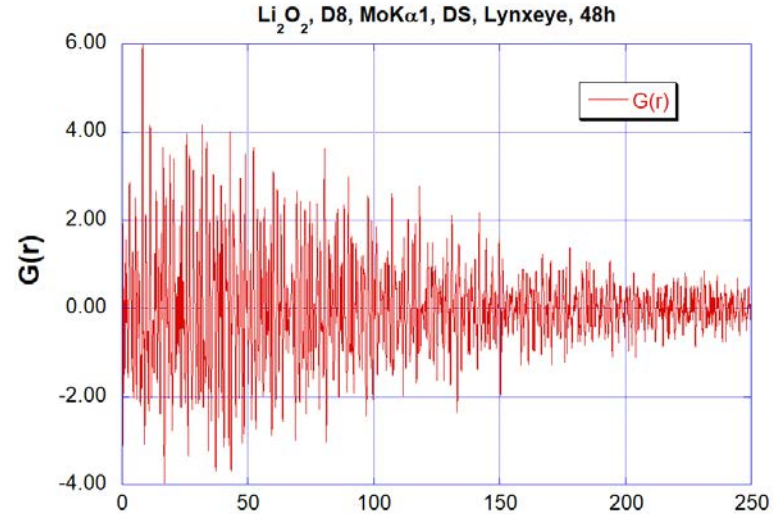
Diffrauto de poudres de labo optimisé pour hauts Q et statistique, 2θ max $> 150^\circ$

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

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

- 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 Q_{max} 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



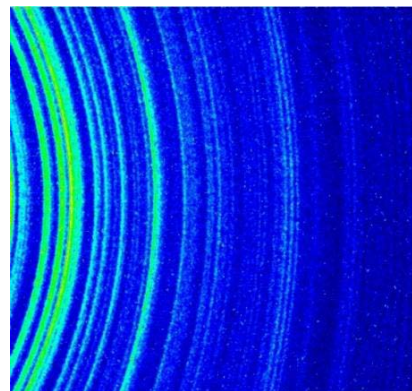
Exemple au labo: KappaCCD + camera ApexII (\approx qq h à 1 j/mesure)
Possible également sur CRG-D2AM-ESRF, Cristal-Soleil... (\approx <1 h/mesure)



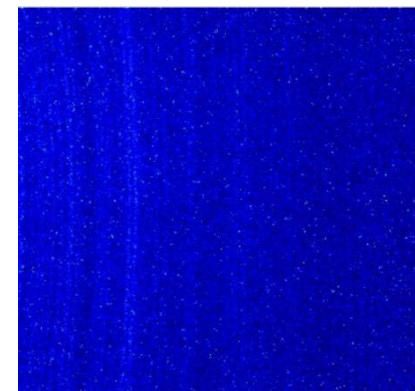
$\theta=0^\circ$



$\theta=9^\circ$

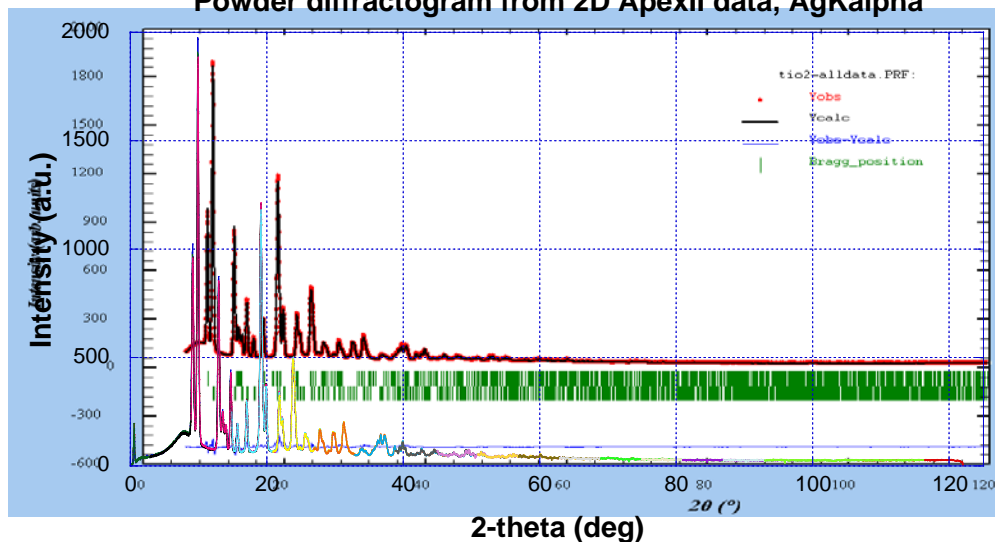


$\theta=25^\circ$



$\theta=41^\circ$

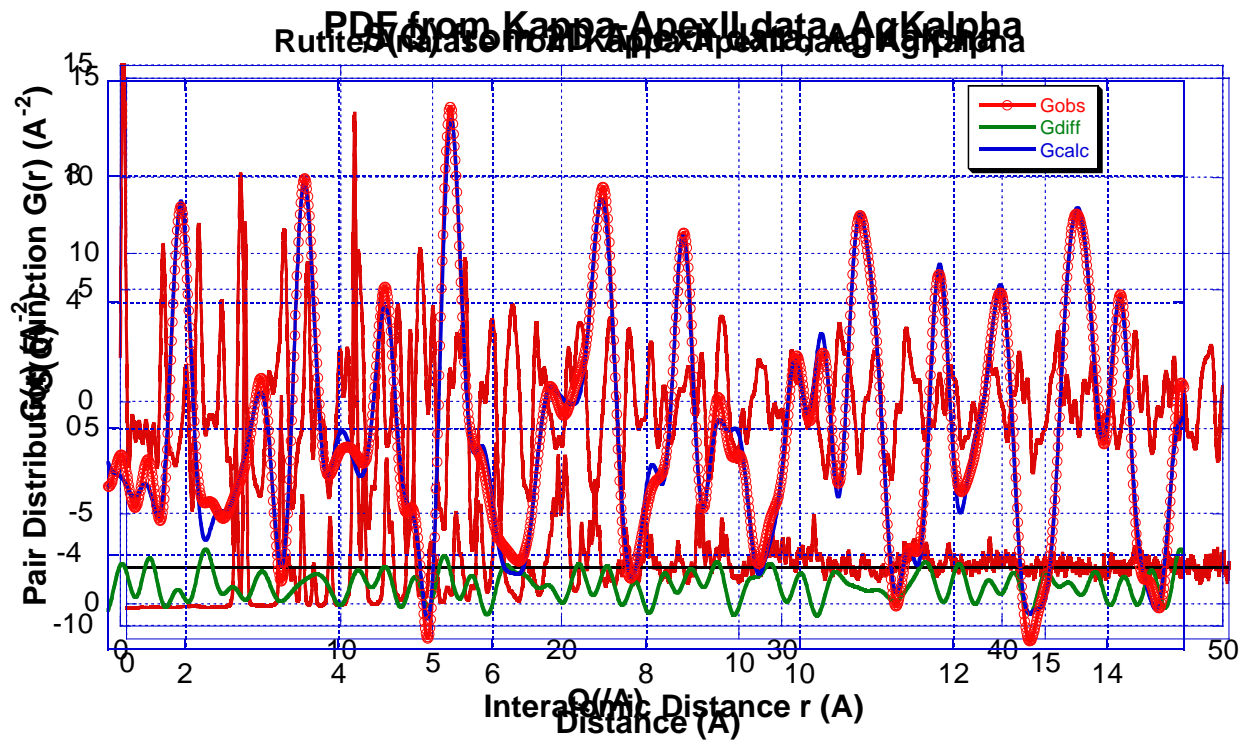
Powder diffractogram from 2D ApexII data, AgKalpha



36 images mesurées tous les 3° , 5min/image

Utilisation de pyFAI/ImageReducer pour intégrer/fusionner les images

Fit de la PDF, mélange TiO₂ Rutile + Anatase

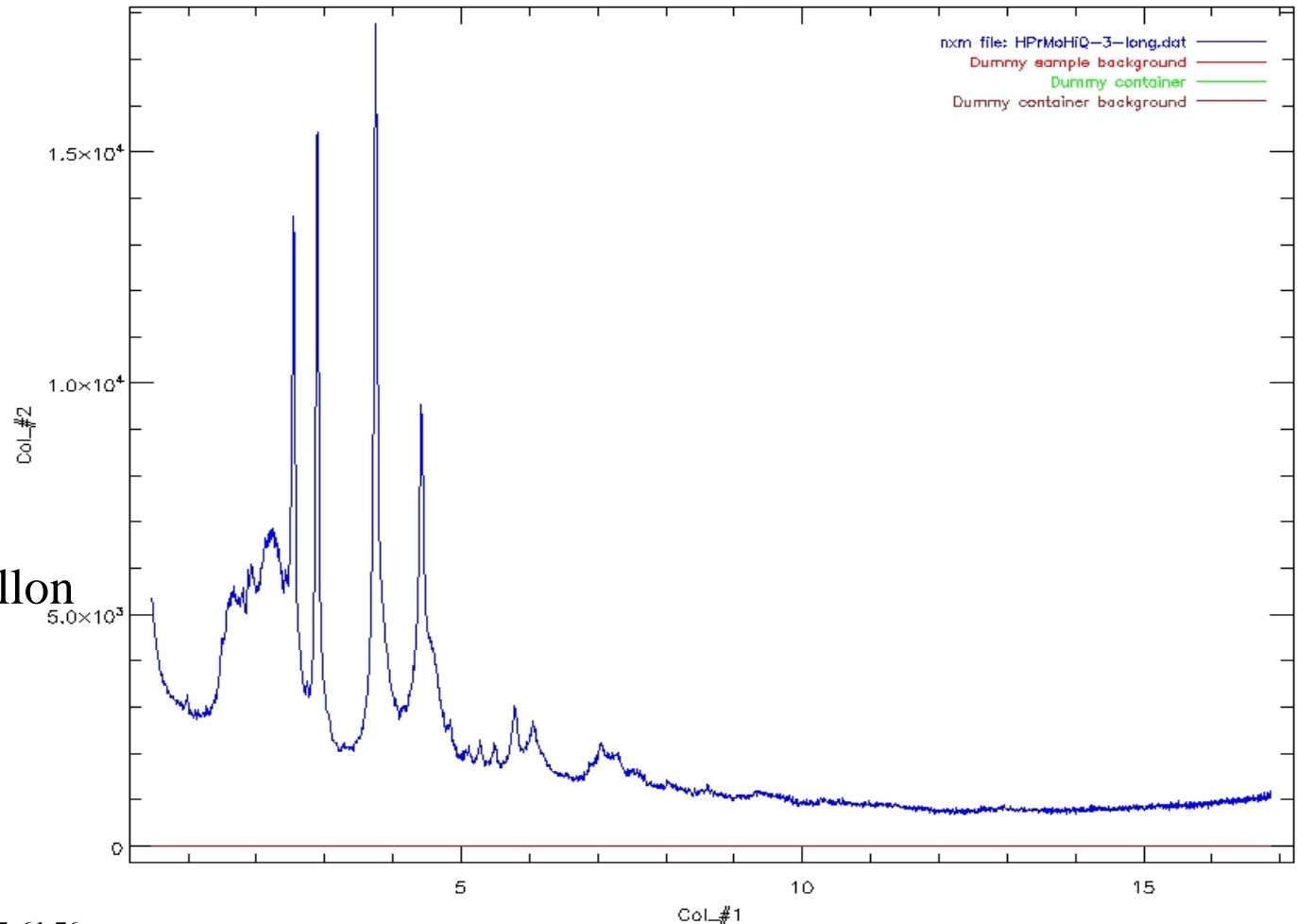


*Comment traiter le diagramme
pour en extraire la PDF ??*

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
 $\lambda\text{MoK}\alpha$
Miroir Göbel
Pas de porte échantillon



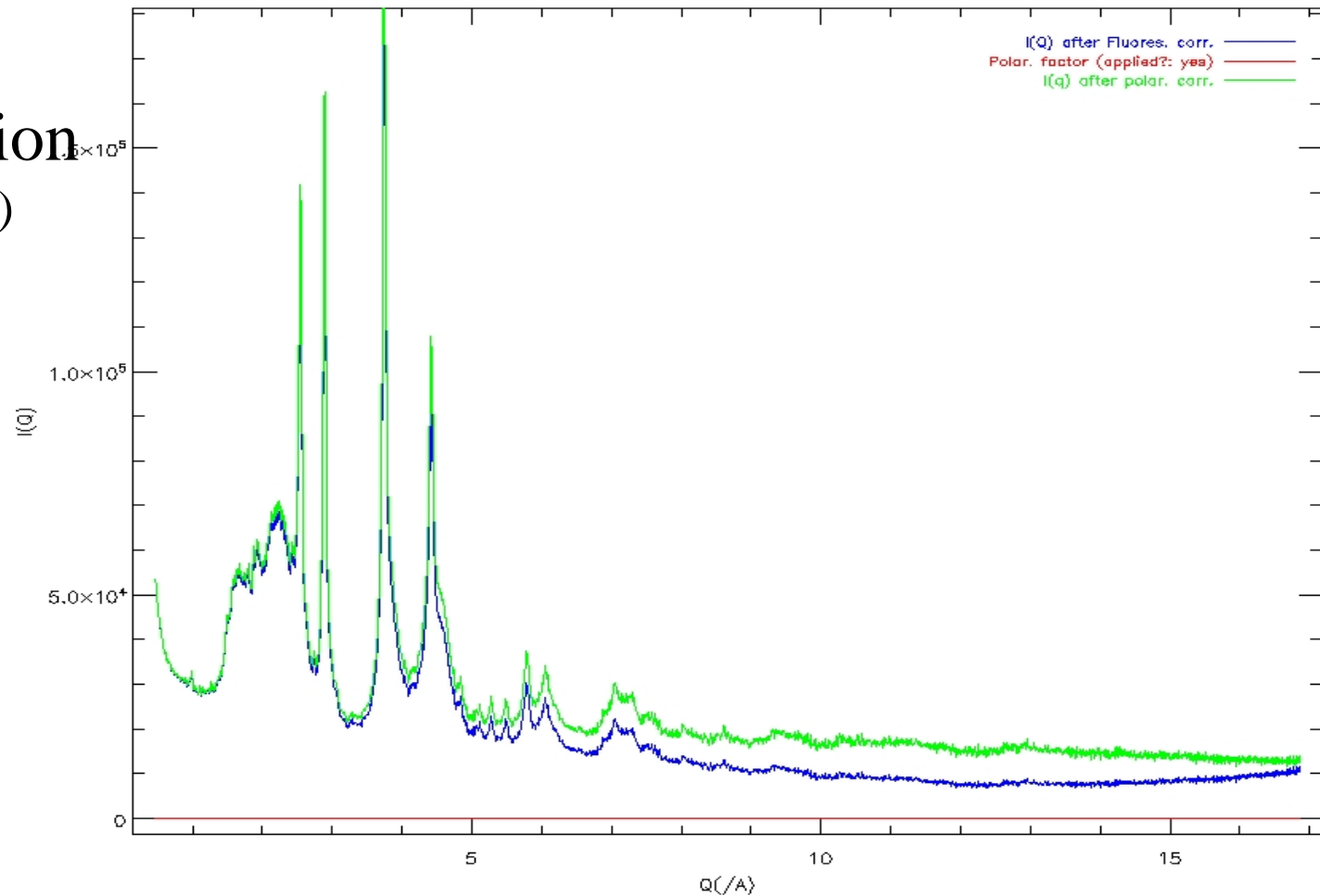
B.J. Thijsse, J. Appl. Cryst. (1984). 17, 61-76

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, $y=1$

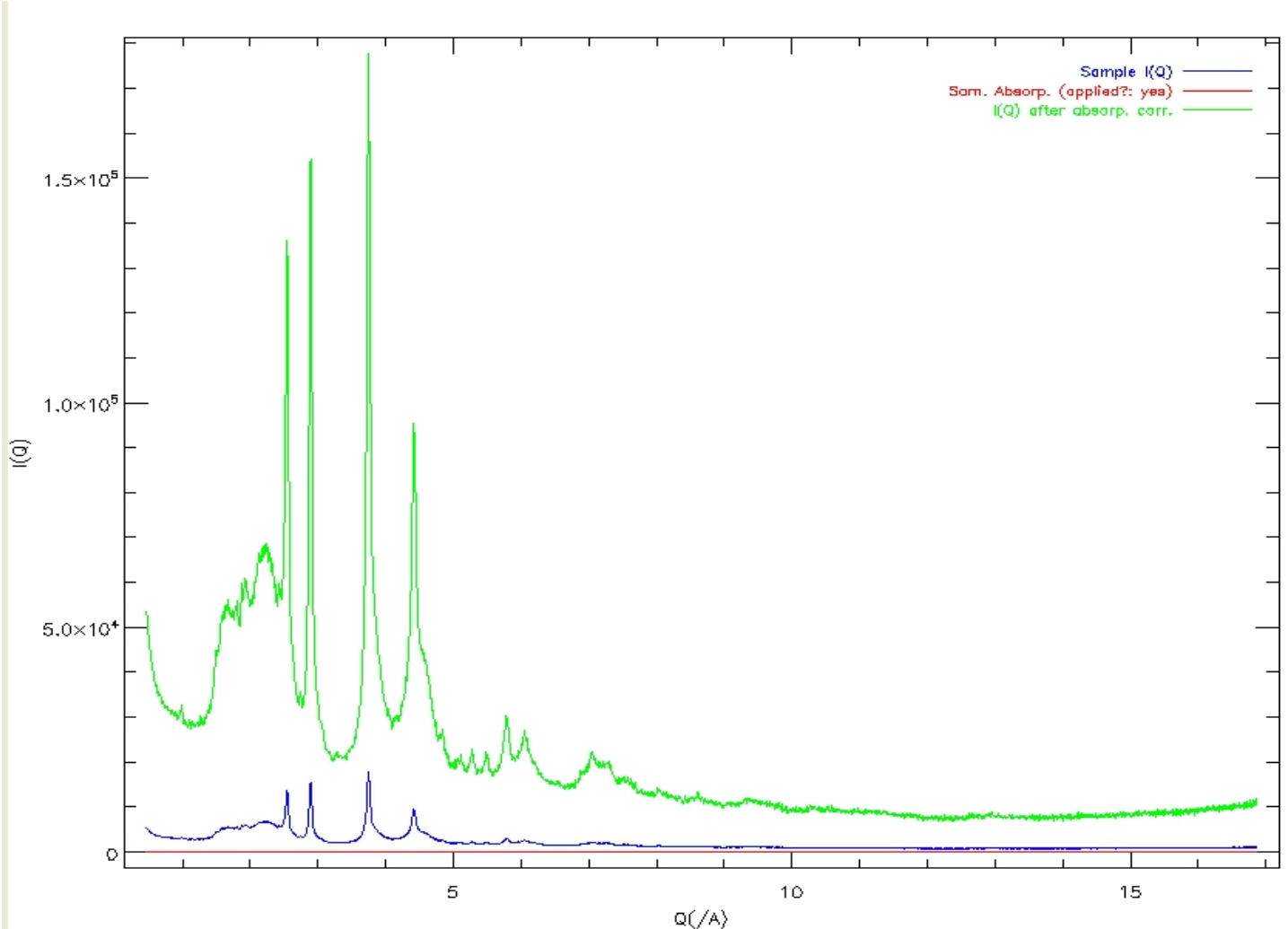
Polarisation
(pas Lorentz)



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.)

Compton

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

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

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

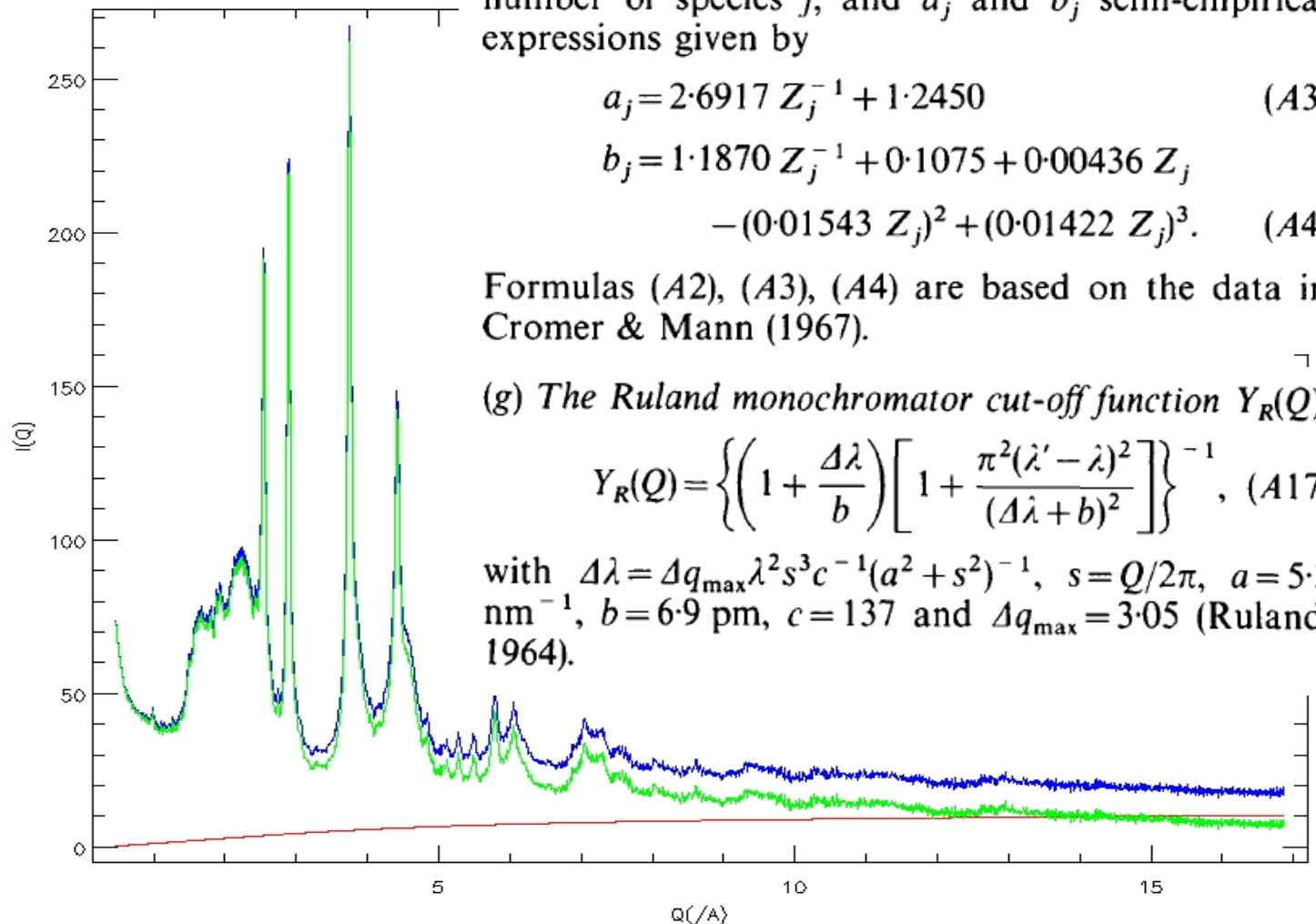
$$b_j = 1.1870 Z_j^{-1} + 0.1075 + 0.00436 Z_j - (0.01543 Z_j)^2 + (0.01422 Z_j)^3. \quad (A4)$$

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

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

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

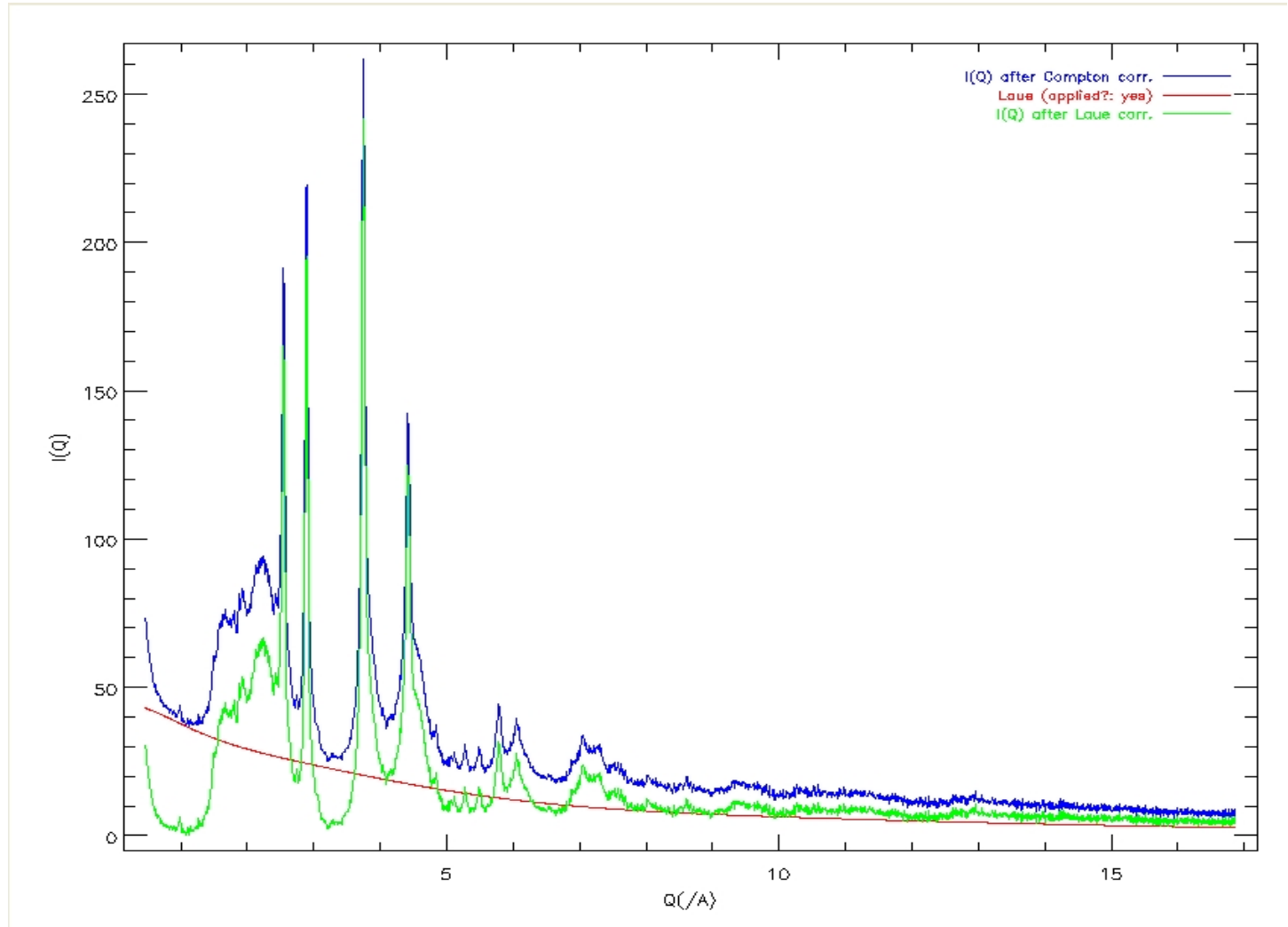
with $\Delta\lambda = \Delta q_{\text{max}} \lambda^2 s^3 c^{-1} (a^2 + s^2)^{-1}$, $s = Q/2\pi$, $a = 5.3 \text{ nm}^{-1}$, $b = 6.9 \text{ pm}$, $c = 137$ and $\Delta q_{\text{max}} = 3.05$ (Ruland, 1964).



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

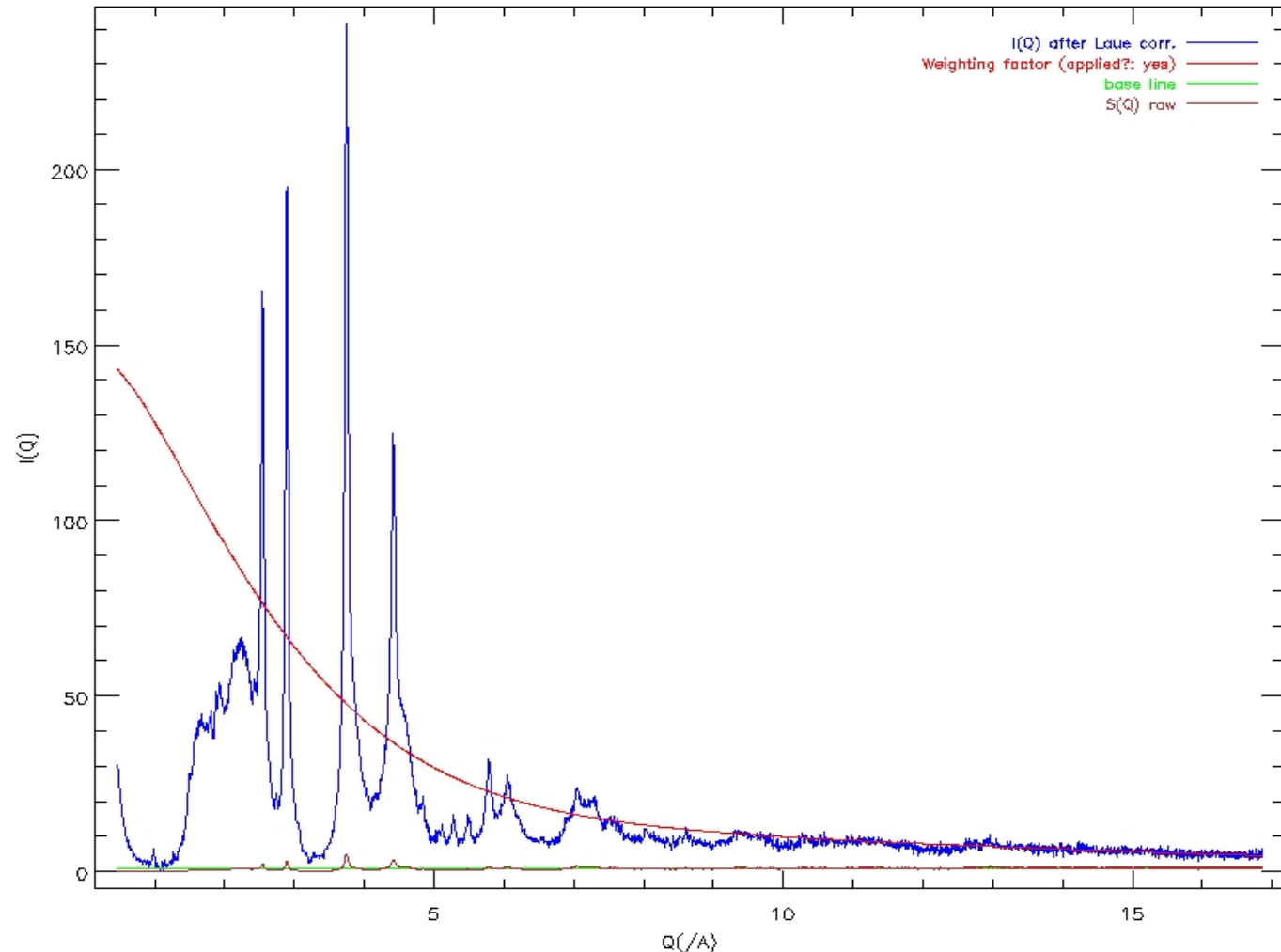


Obtenir la PDF expérimentale (cas des rayons X B.B.)

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

Normalisation

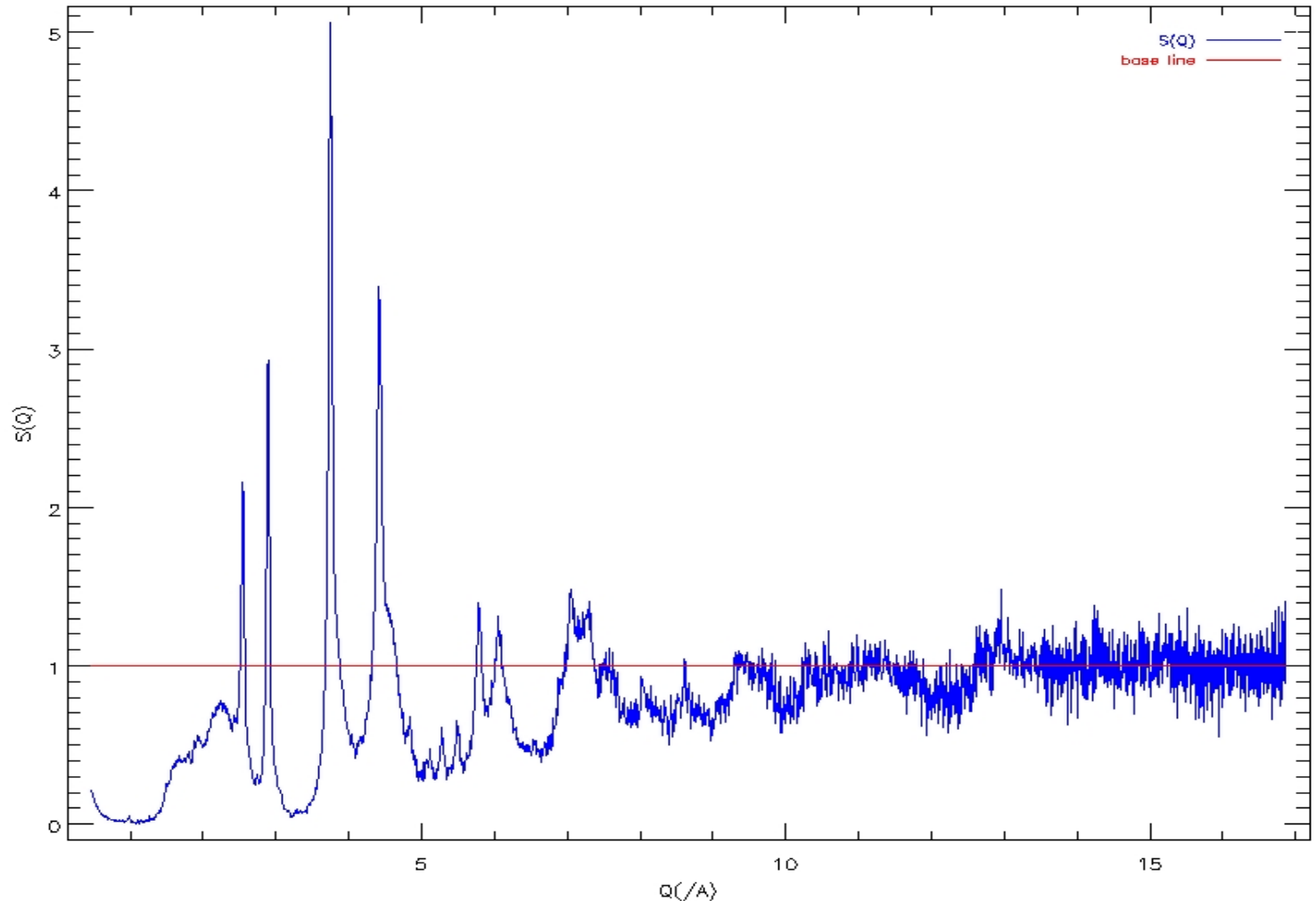
$\langle f \rangle^2$



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

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

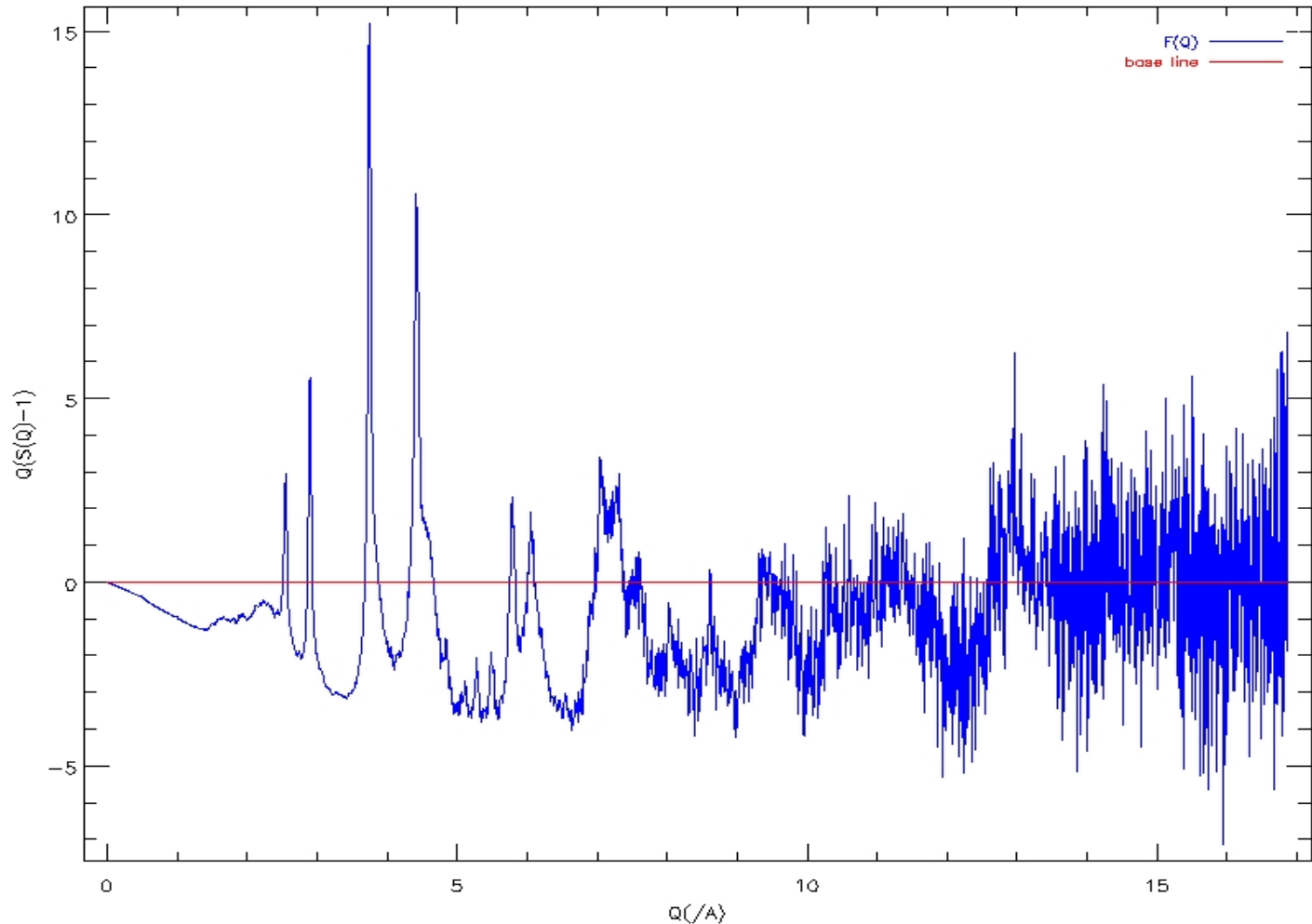
$S(Q)$



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

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

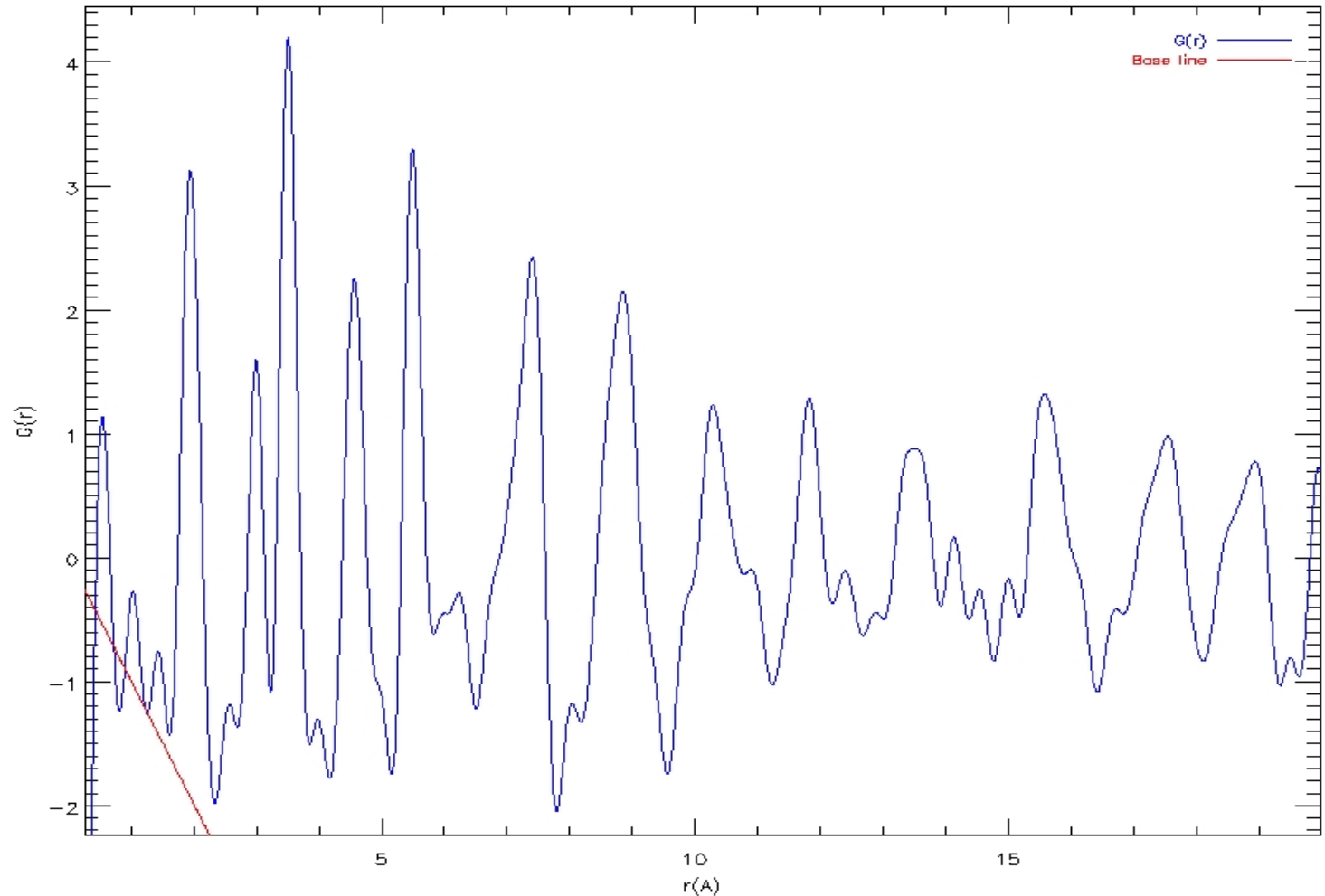
$F(Q)$
 $F(Q) = Q(S(Q) - 1)$

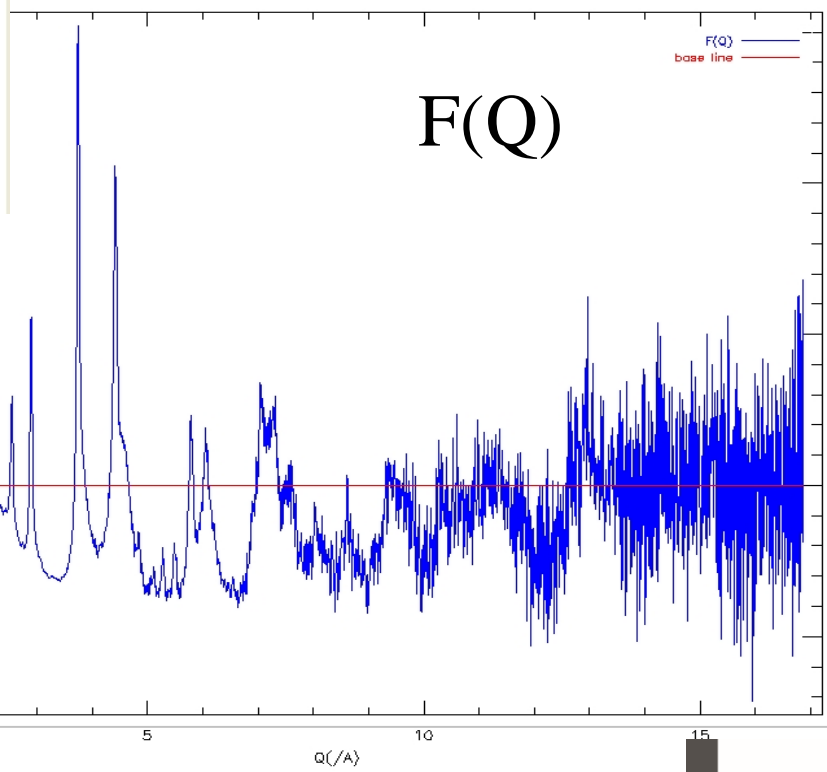
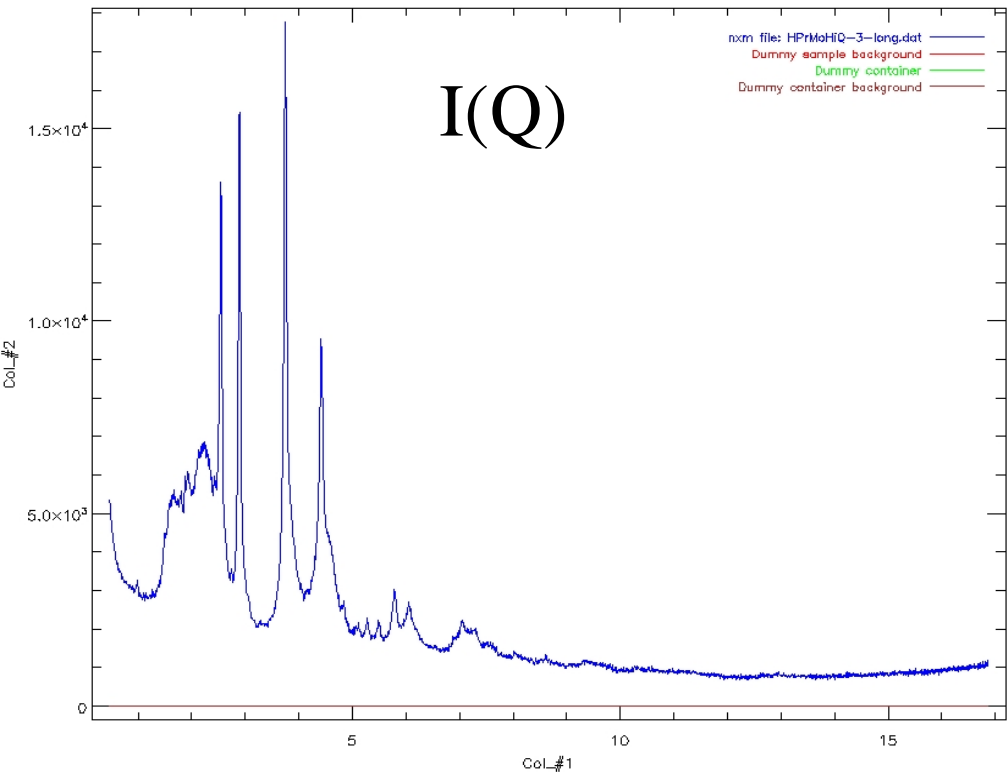


Obtenir la PDF expérimentale (cas des rayons X B.B.)

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

$G(r)$





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

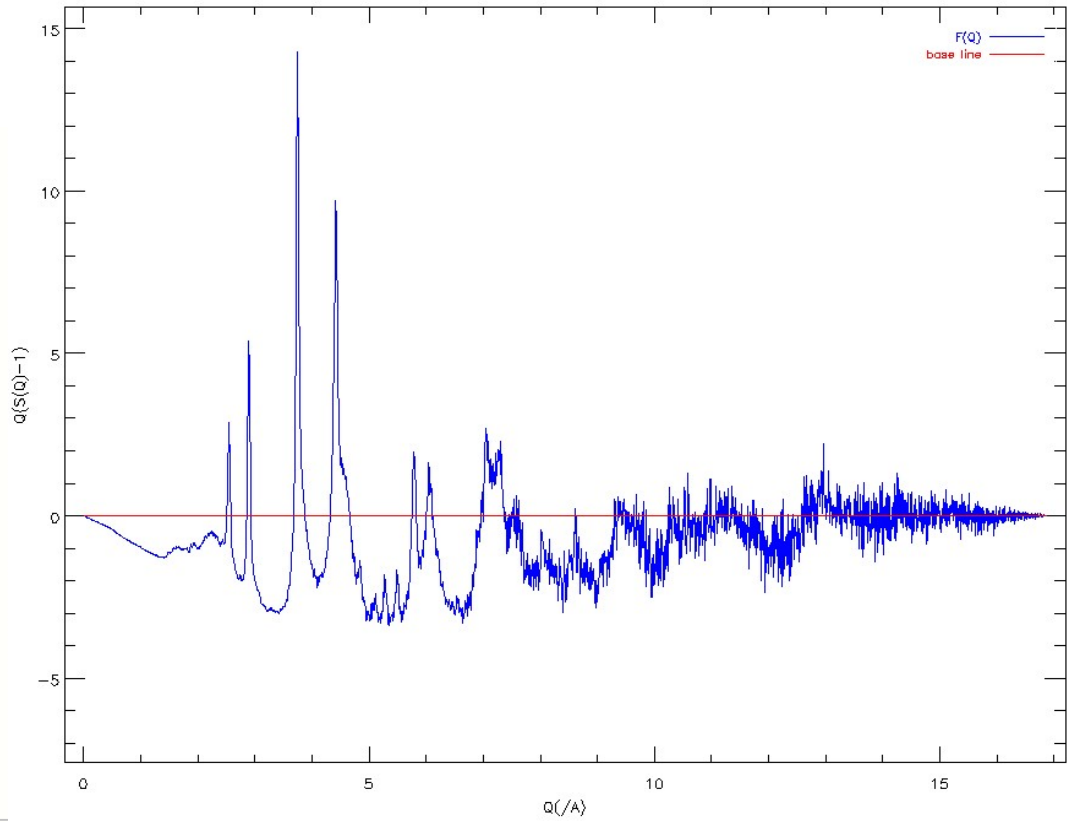
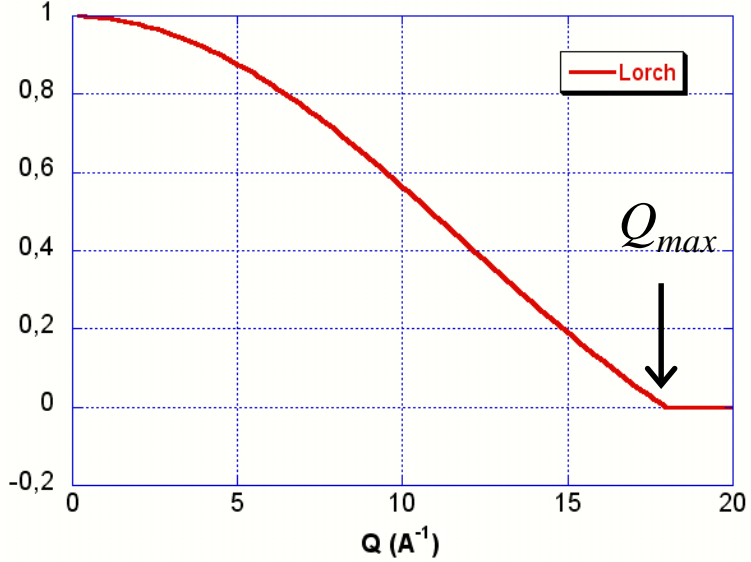
$$L = \sin(Q \cdot \pi / Q_{max}) / (Q \cdot \pi / Q_{max})$$

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

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

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

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

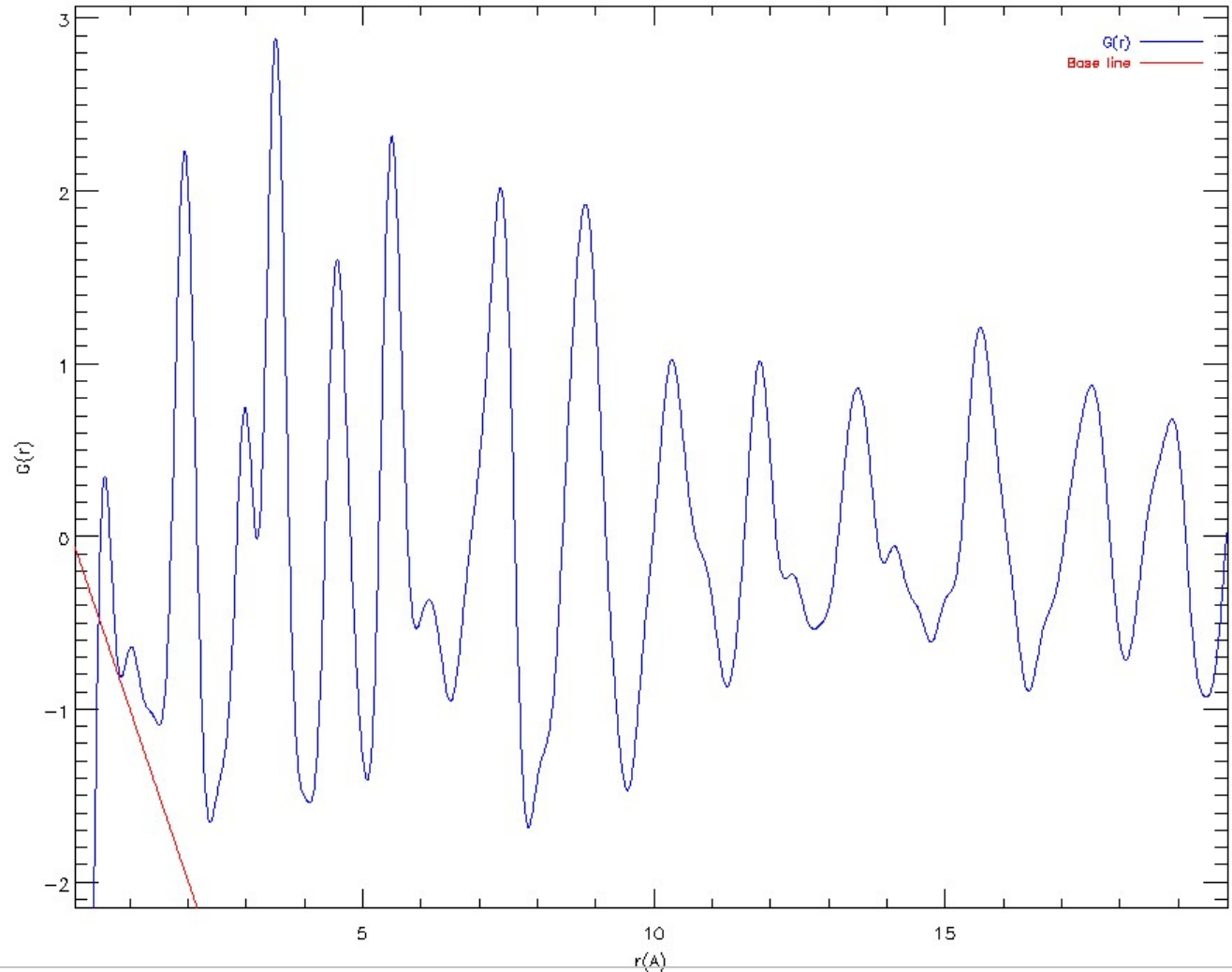


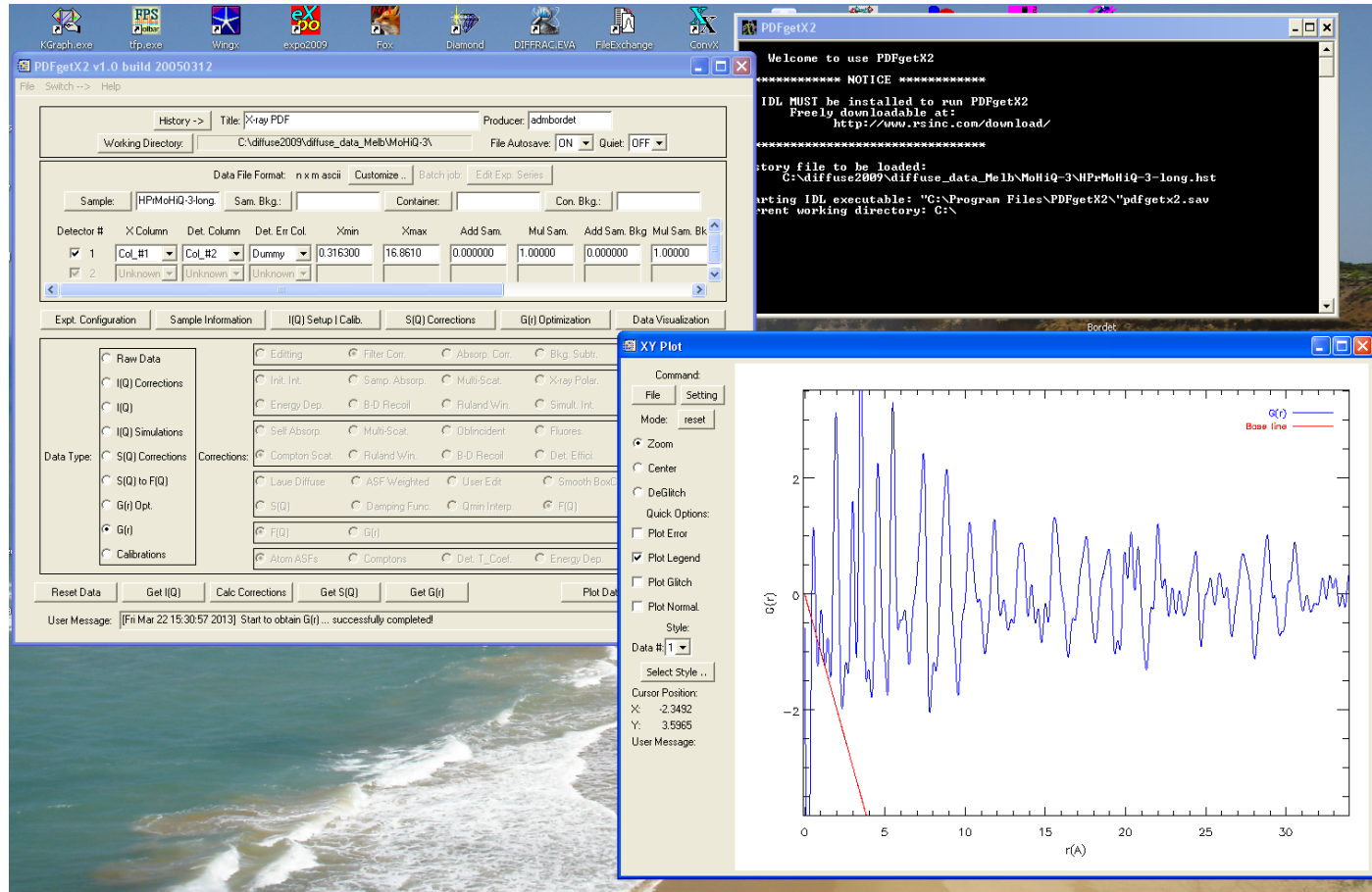
Obtenir la PDF expérimentale (cas des rayons X B.B.)

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

$G(r)$

$F(Q)$ amortie, Lorch





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 corrélations 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

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

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

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

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

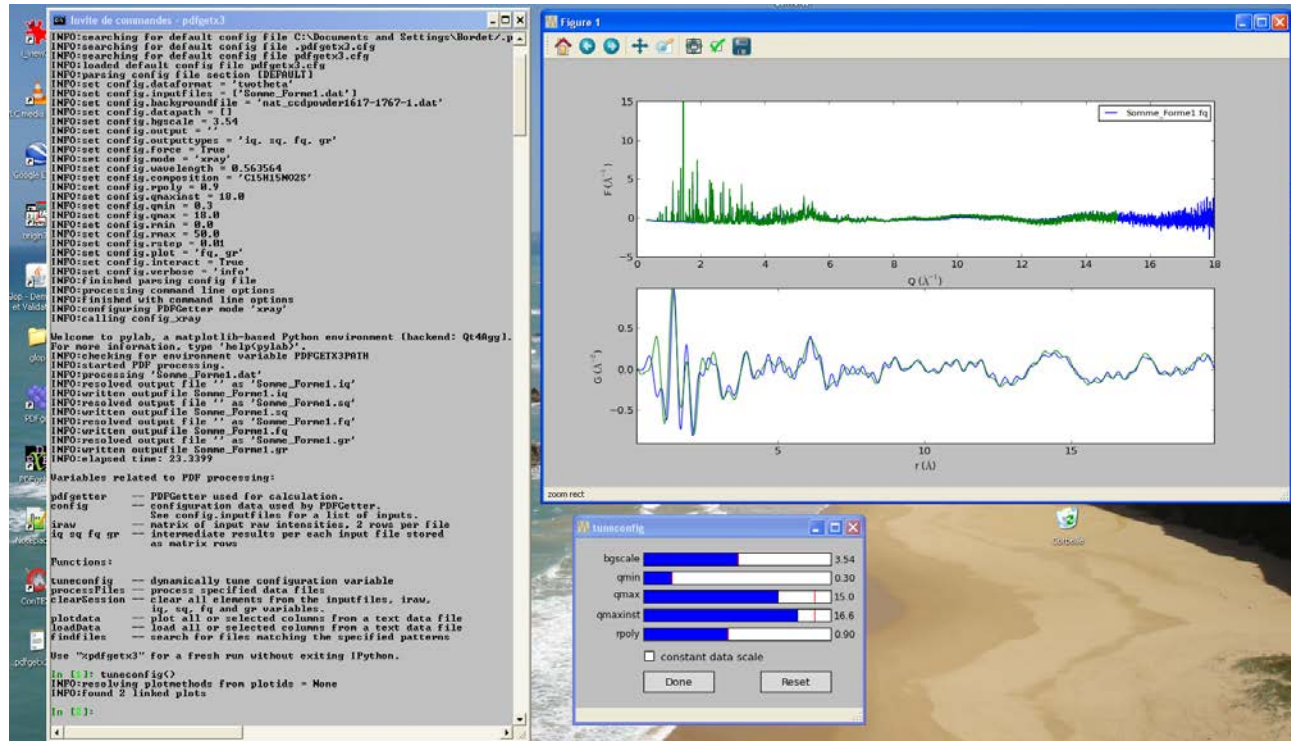
$\Delta F(Q)$ Peut être approximé par une fonction oscillant autour de 0, de $\frac{1}{2}$ période Q_{\maxinst}/n

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

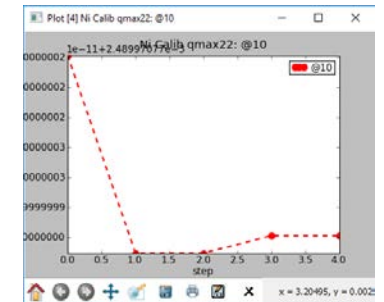
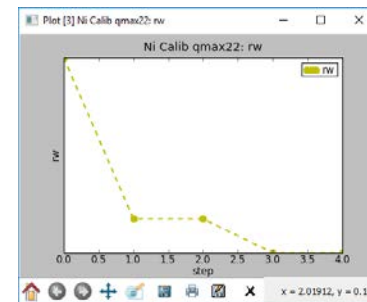
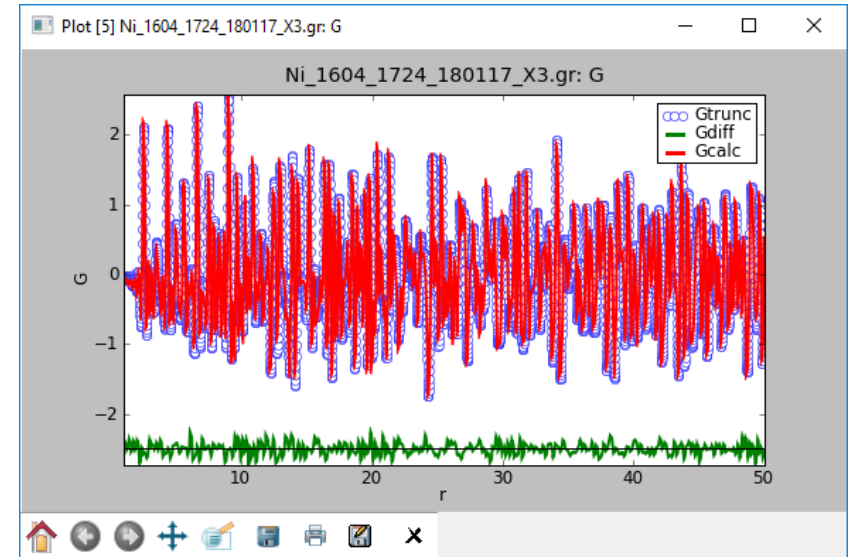
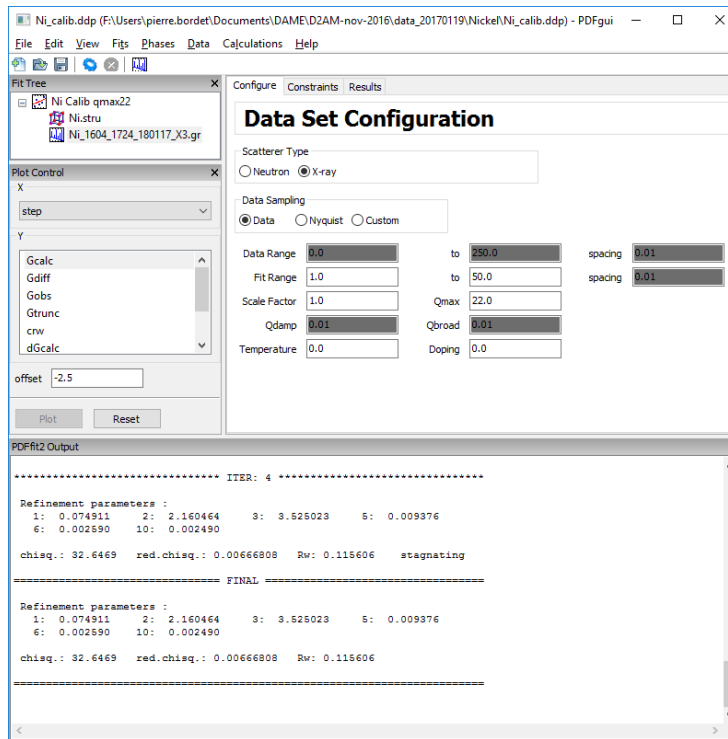
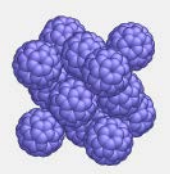
=> **PDFgetX3** (P. Juhas et al. ArXiv 2013)



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

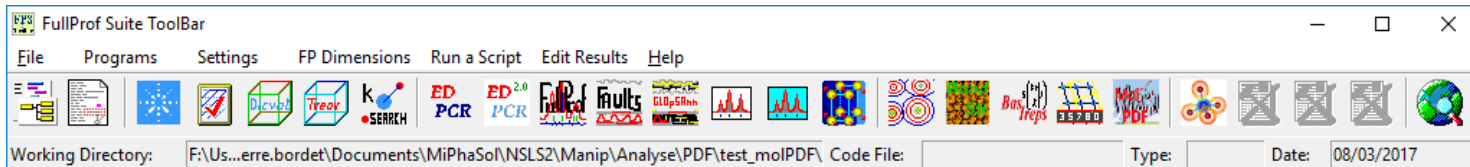
Affiner la PDF à partir d'un modèle structural

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)

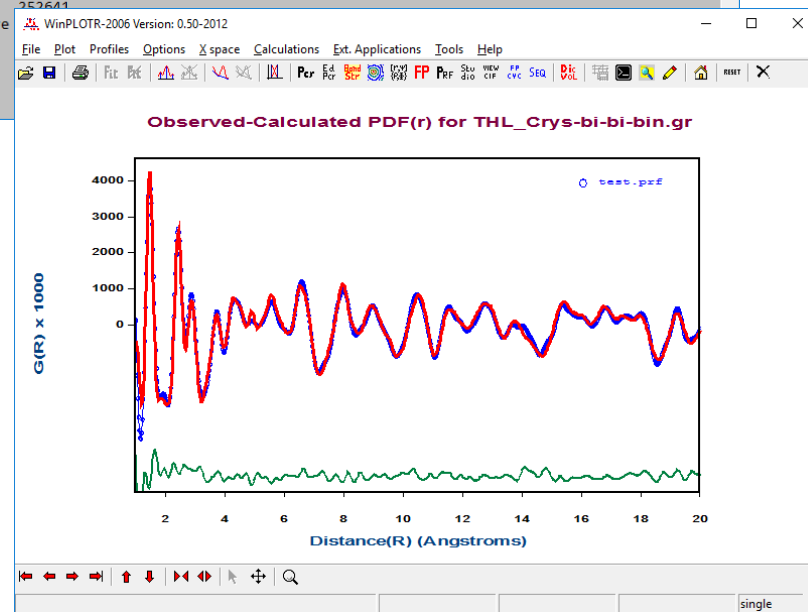


```
C:\WINDOWS\SYSTEM32\cmd.exe
=> Initial information taken from 'test_new.cfl' file
=> Number of patterns found in file test_new.cfl : 1
=> Number of phases found in file test_new.cfl : 1
=> X-rays Job ....
=> Information on distance and angle restraints is in 'CFML_Restraints_noH2.rest' file
=> Concentration of the phase 'Phase 1' is 1.00
=> The formula you've entered is: C12O11
=> The Number Density of the compound is 0.063383
=> The Mass Density of the compound is 1.464960 g/cm^3

Warning! Acentric SPG, for refinement don't forget to fix the appropriate coordinates of one atom

=> Reading the data G(r) (PDF_GUI format) file
=> Data is limited to range: 1.000 20.000 for refinement
=> Total number of restraints: 60
=> Total number of free parameters: 77
=> Applying Levenberg-Marquardt Fit procedure to 761 G(r) points and 60 restraints for GLOBAL ITERATION: 1
Iteration: 1 R-F(Sum(|Gobs-Gcal|)/Sum|Gobs|): 17.766 Chi2= 488.2 Rest_dist: 0.4079E+05 Rest_ang: 0.2757E+05
Iteration: 2 R-F(Sum(|Gobs-Gcal|)/Sum|Gobs|): 17.624 Chi2= 482.6 Rest_dist: 0.4043E+05 Rest_ang: 0.2741E+05
Iteration: 3 R-F(Sum(|Gobs-Gcal|)/Sum|Gobs|): 17.638 Chi2= 475.8 Rest_dist: 0.4024E+05 Rest_ang: 0.2721E+05
-> Current Value of Chi2: 475.77 Number of calculated Gaussians: 252641
=> Tikhonov regularization: 0.0000 Convergence reached: The relative error between x and the solution is at most 0.10000E-06
=> Applying Levenberg-Marquardt Fit procedure to 761 G(r) points and 60 restraints for GLOBAL ITERATION: 2
-> Current Value of Chi2: 475.77 Number of calculated Gaussians: 252641
=> Tikhonov regularization: 0.0000 Convergence reached: The relative error between x and the solution is at most 0.10000E-06
=> CPU-time used for everything: 1.8281 seconds
=> MolPDF Finished!

=> Press <enter> to finish
```



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-moléculaires

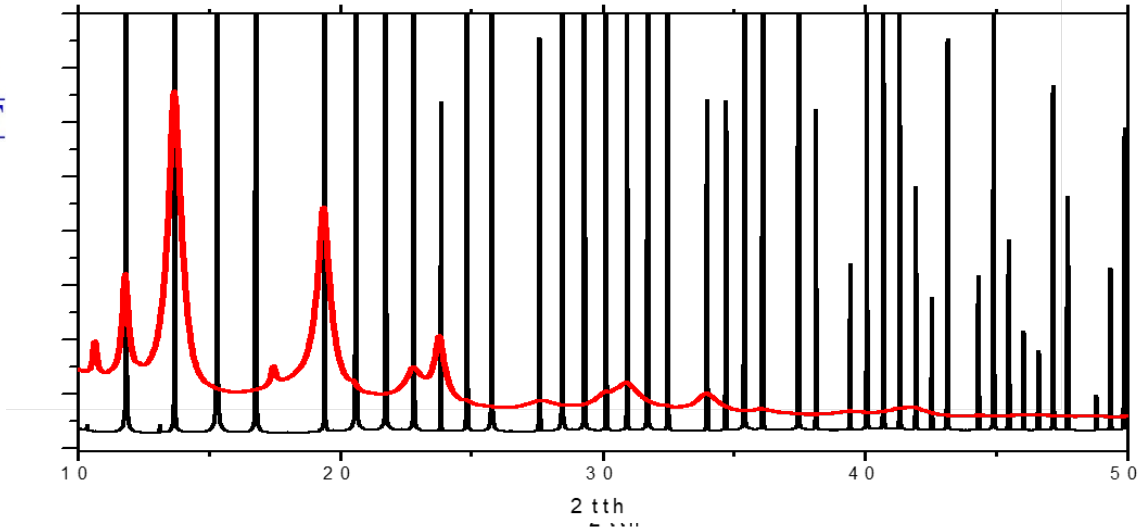
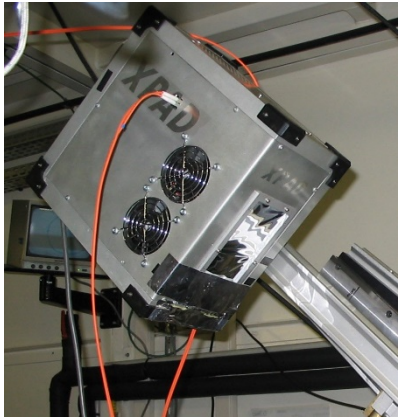
Distribution de tailles de domaines

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 ($\approx 25\text{-}30\text{keV}$)

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



- Détecteur pixel XPAD
- 120 images, tous les degrés en 2theta ($\approx < 1\text{h}$)
- Calibration avec LaB_6
- résolution: $\Delta Q/Q \sim 10^{-3} - 10^{-4}$ (depend de la distance ech-détecteur)
- $\lambda = 0.5 \text{\AA}$, 25 keV
- $Q_{\text{max}} = 25 \text{\AA}^{-1}$
- Intégration azimuthale rapide avec pyFAI

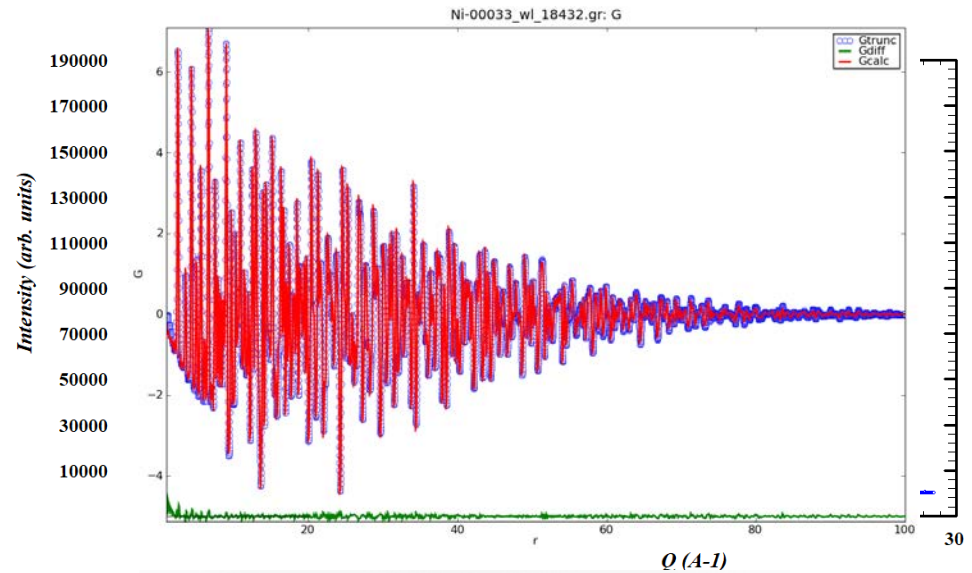
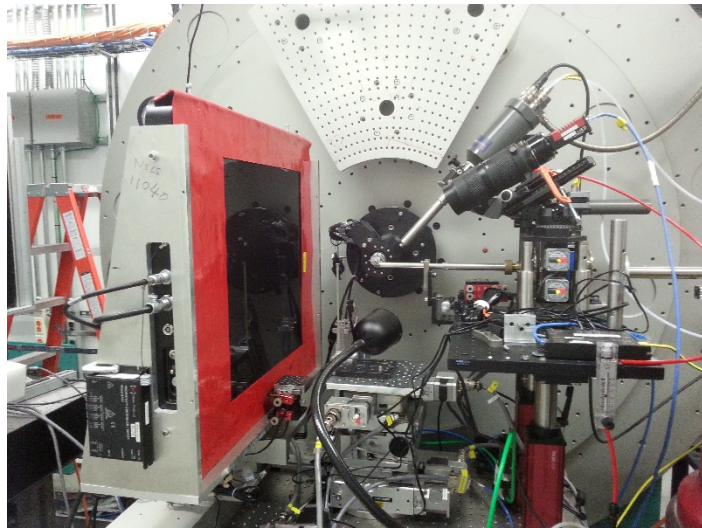
pyFAI J. Kieffer et al. *Journal of Applied Crystallography* (2015) 48 (2), 510-519

Méthode 2 = « grand » détecteur 2D, sur lignes très haute énergie (>60keV)

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

distance échantillon/détecteur fixée par Q_{\max} et taille du détecteur,

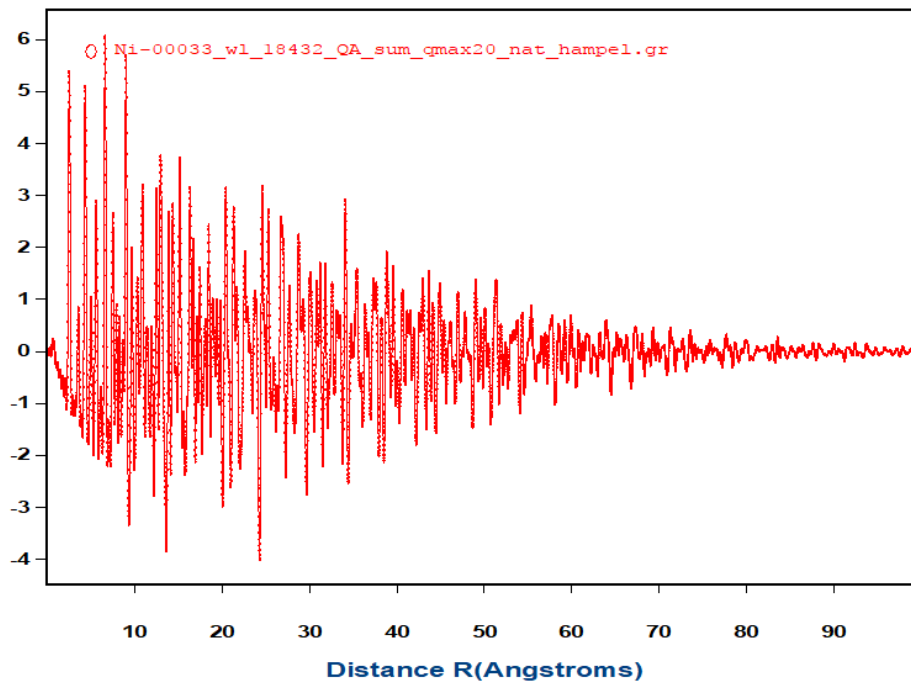
résolution spatiale limitée par taille de pixels et distance échantillon/détecteur



- 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°/image (DSC))
- Calibration avec Ni
- Distance échantillon-détecteur = 240 mm (1 pixel= 0.024°)
- $\lambda = 0.186 \text{ \AA}$, 66.7 keV
- $Q_{\max} > 20 \text{ \AA}^{-1}$
- Intégration azimuthale rapide avec PDFGetX3

!! Attention aussi à Q_{\min} !!

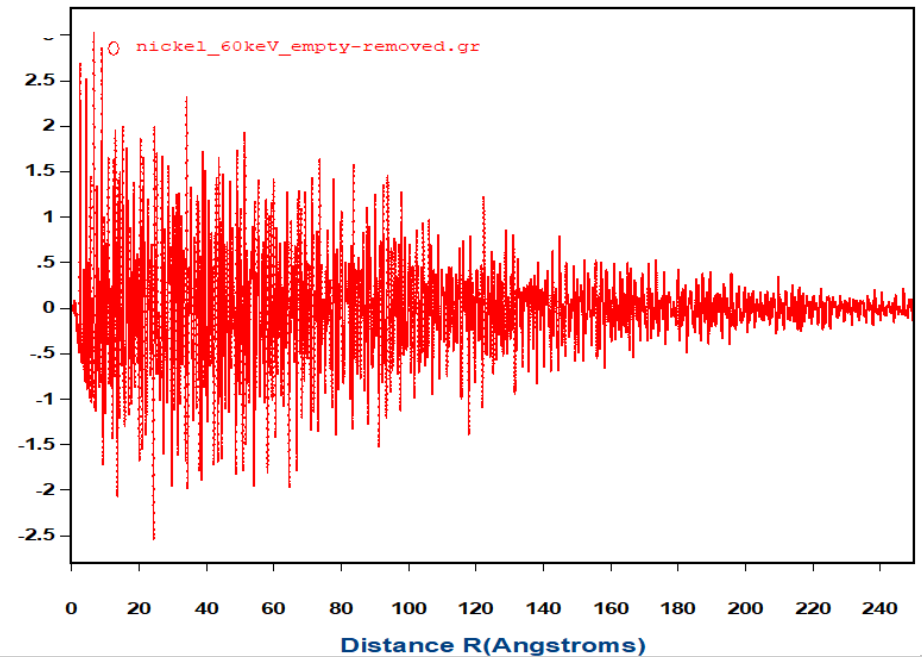
Ne pas couper de réflexion à bas angles



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

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

G(R)x1000



Exemples

Structure locale de « TiO₂ » nano-cristallin

TiO₂ nano-cristallin pour pile solaires (cellules de Graetzel)

Synthésisé par chimie douce (sol-gel)

recuit => anatase

quelle est la structure locale?

X-ray diffraction de poudres

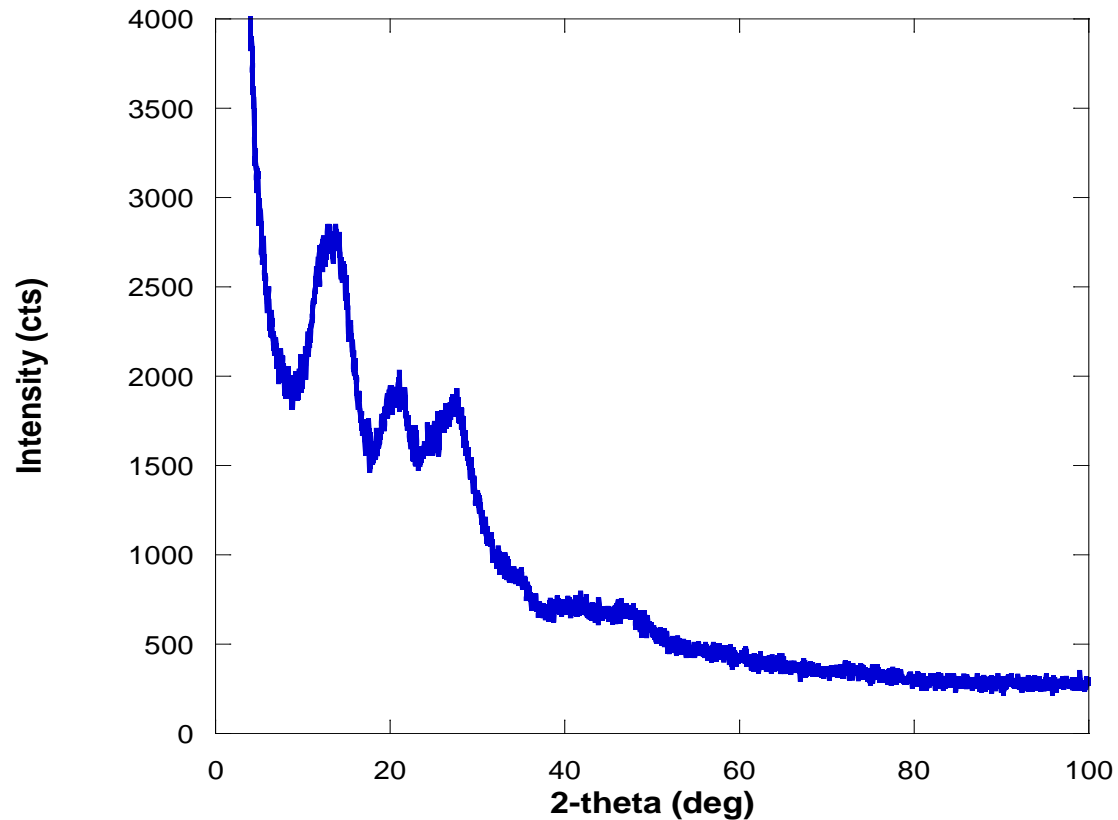
Panalytical X'pert diffract.

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

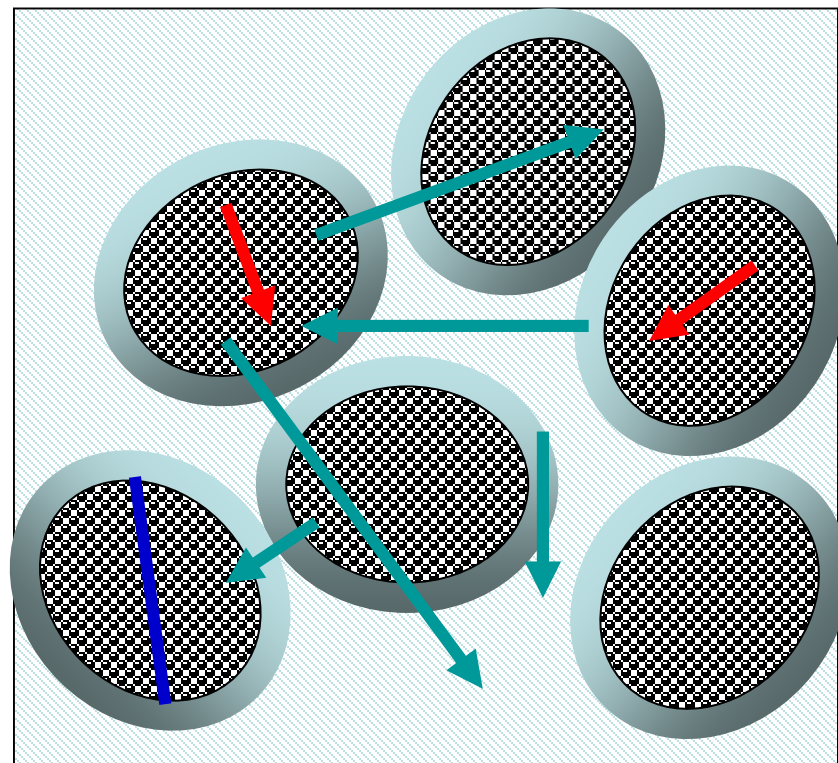
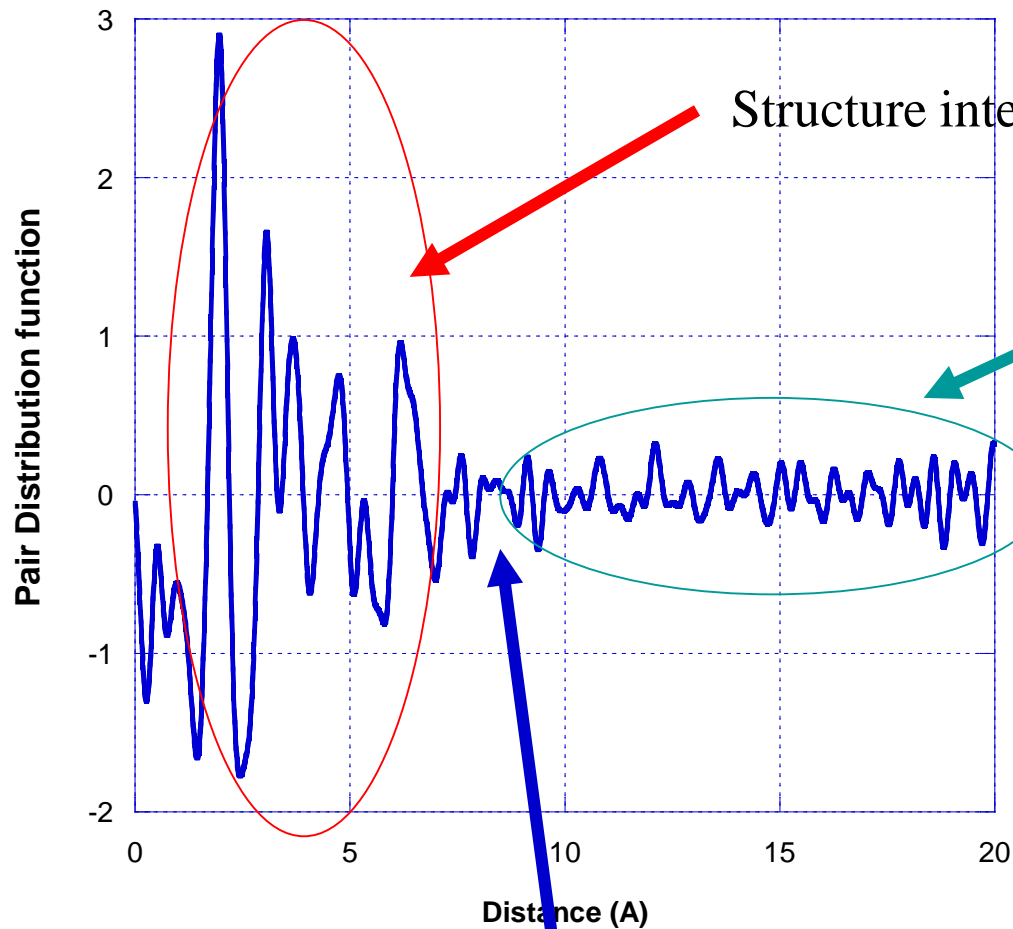
Bragg-Brentano geometry

X'celerator detector

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

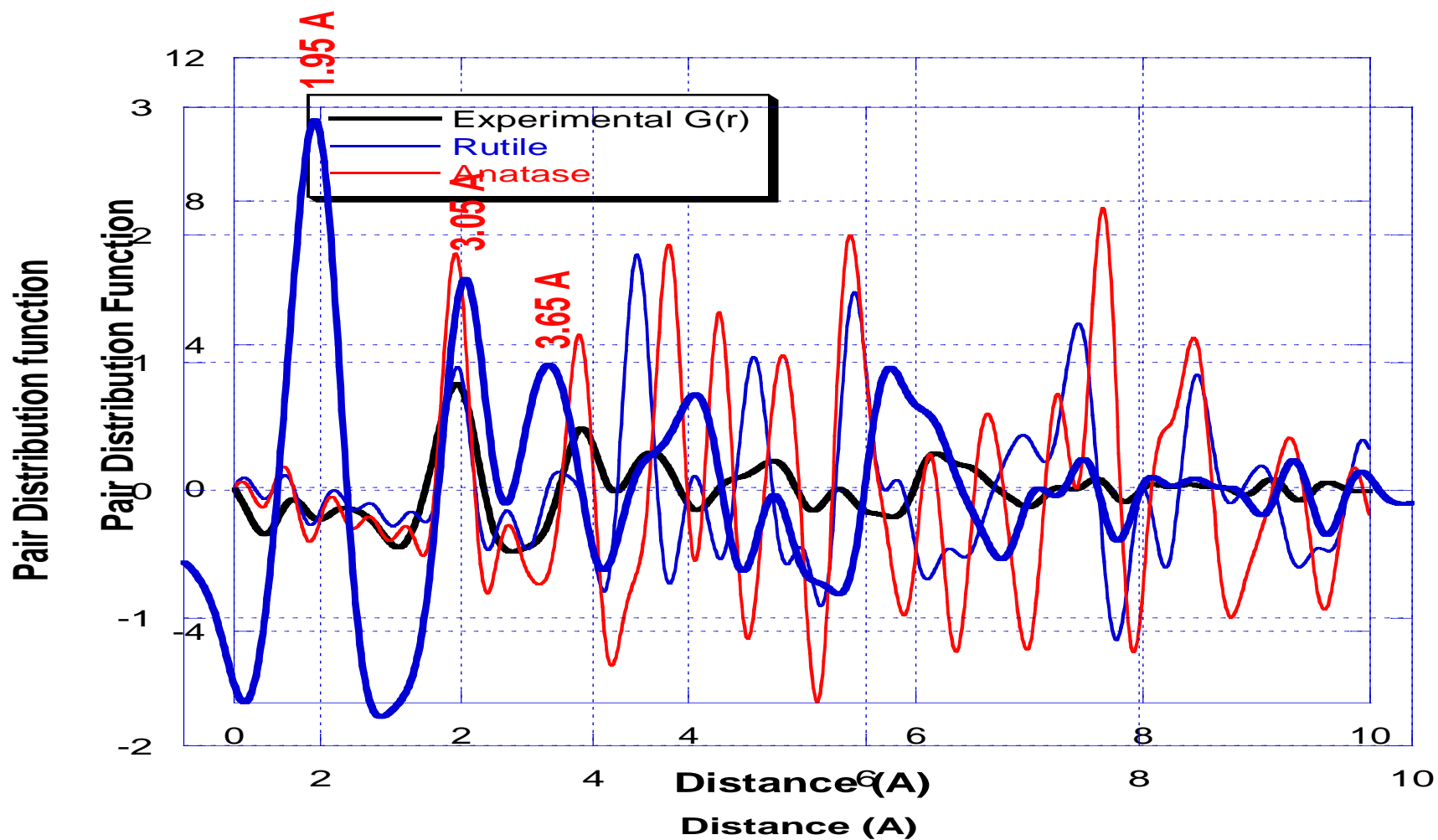


La PDF informe sur la taille des grains et leur structure interne



Coordination octaédrique

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 cristallographique

modélisation quantique (énergie de configuration)

infos d'autres techniques (e⁻ microscopie, spectroscopies)

On calcule la pdf et compare à la pdf expérimentale

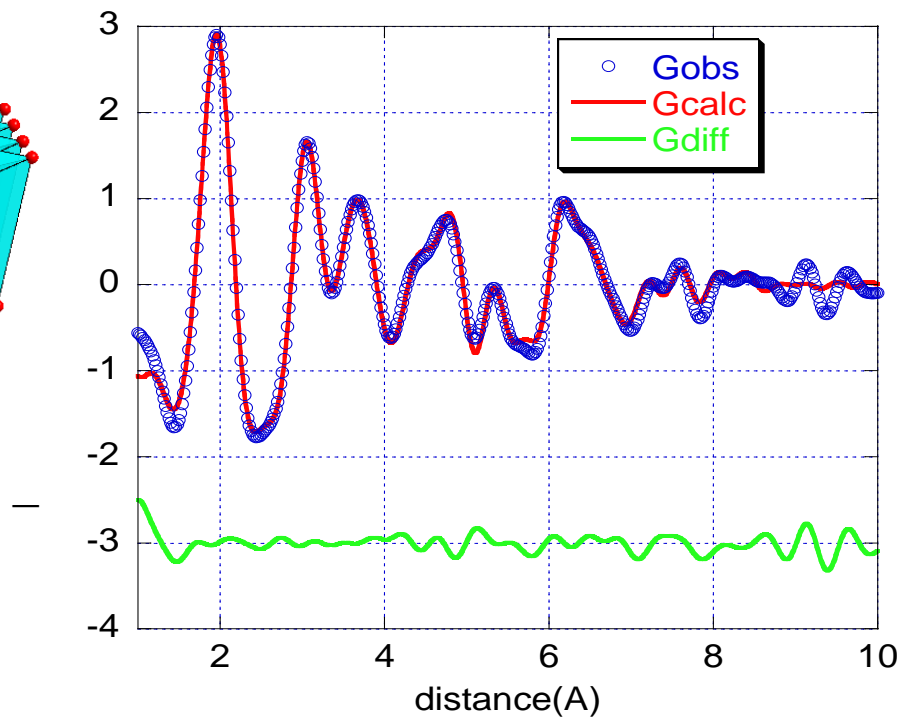
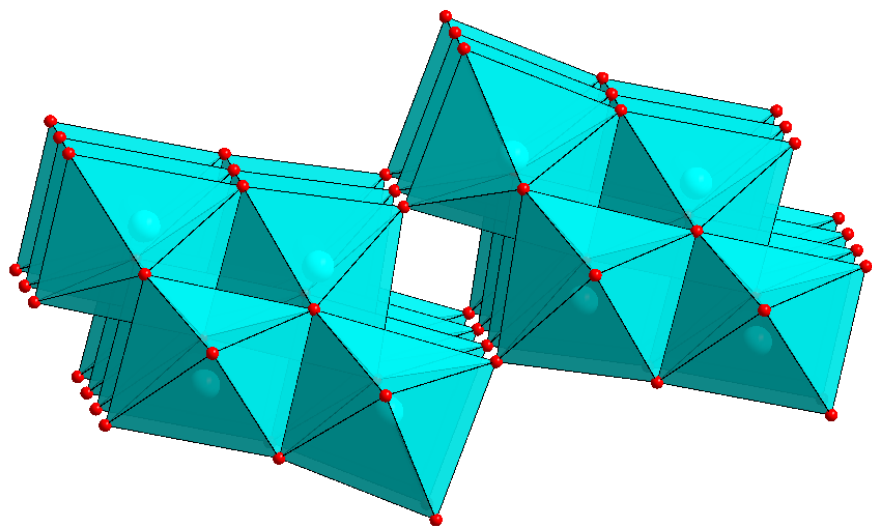
Rejette si trop mauvais

Sinon, affinement dans l'espace direct (PDFGui)

Recalcul de l'énergie de configuration du modèle affiné

....

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



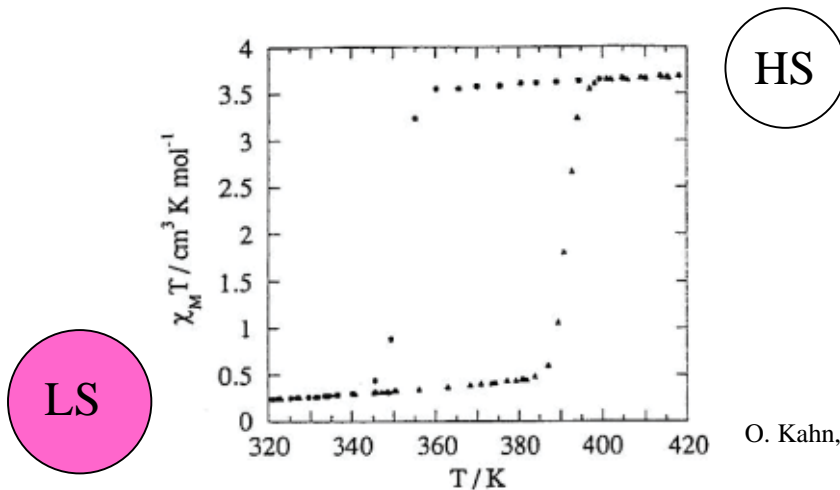
Structure cristalline et transition de Spin dans le composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$

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

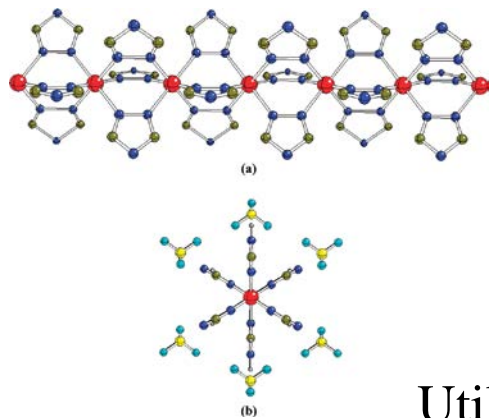
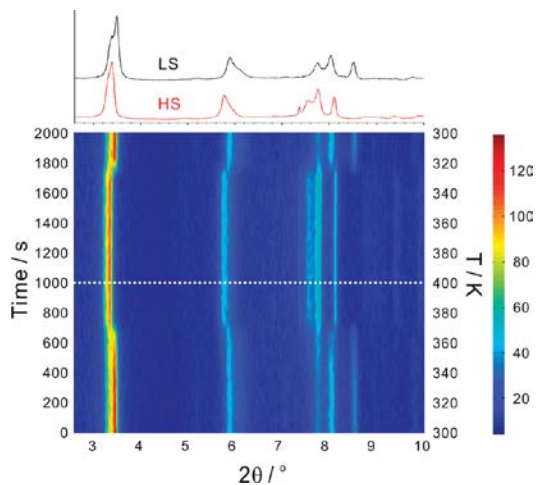
Matériau polymère, complexes de Fe II, transition de spin proche de l'ambiante.



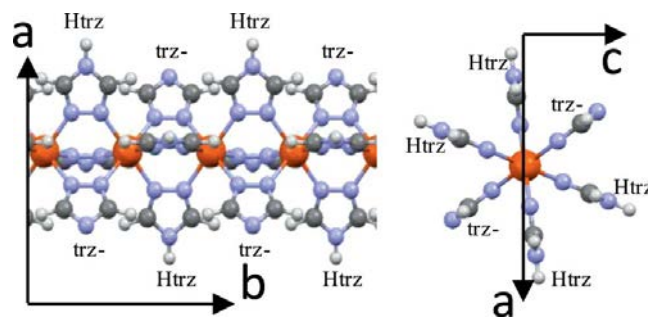
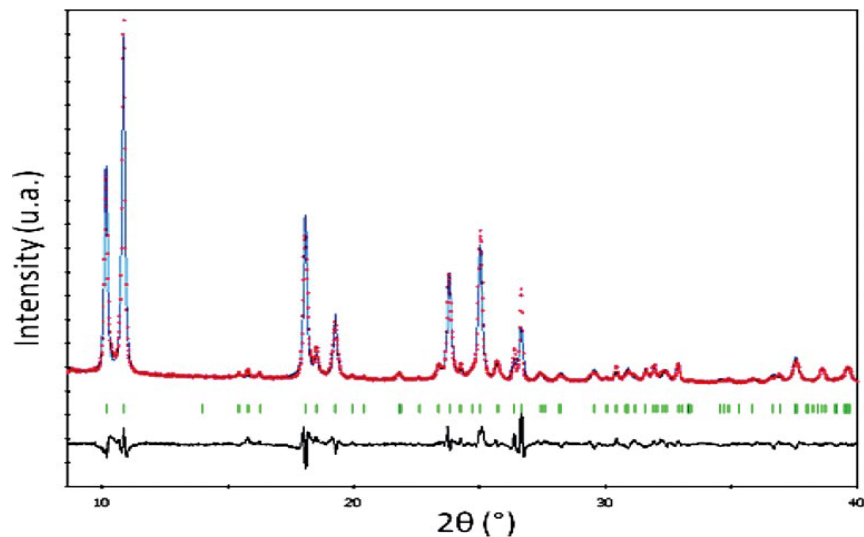
O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mat.* **1992**, 4, 718

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

Cmcm



Pnma

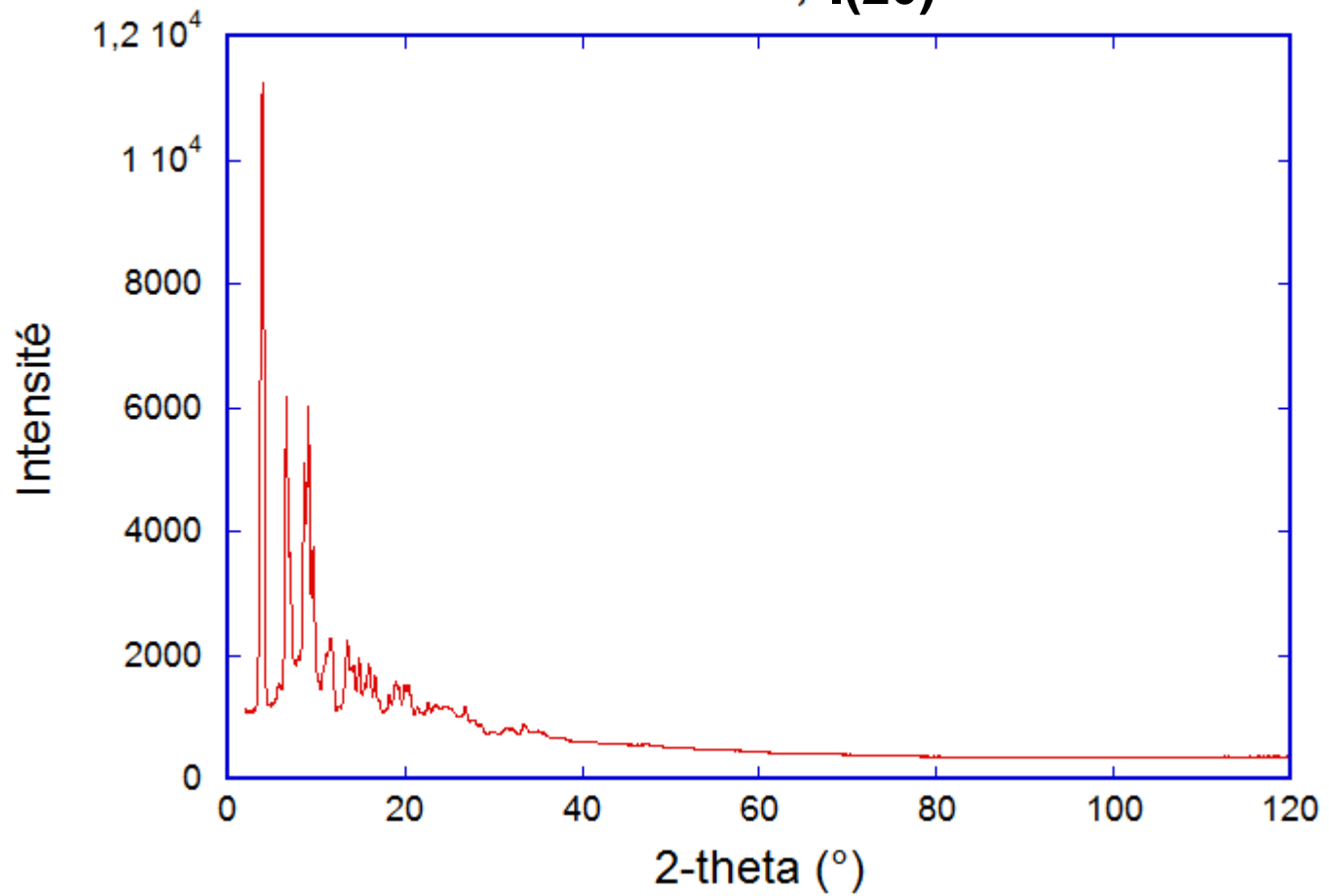


Utiliser la PDF pour

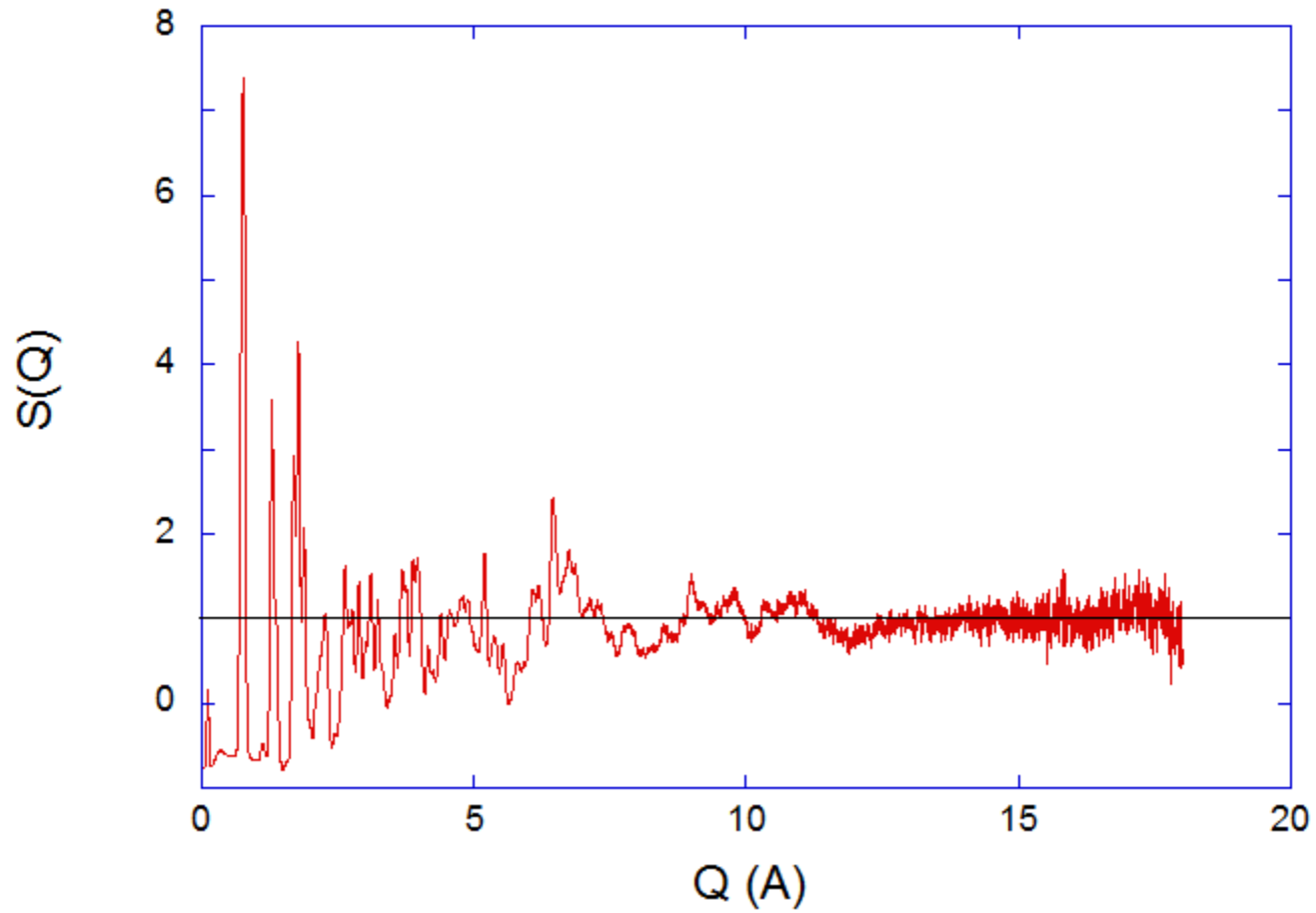
*confirmer la structure

*impact de diminution de taille de domaines cohérents

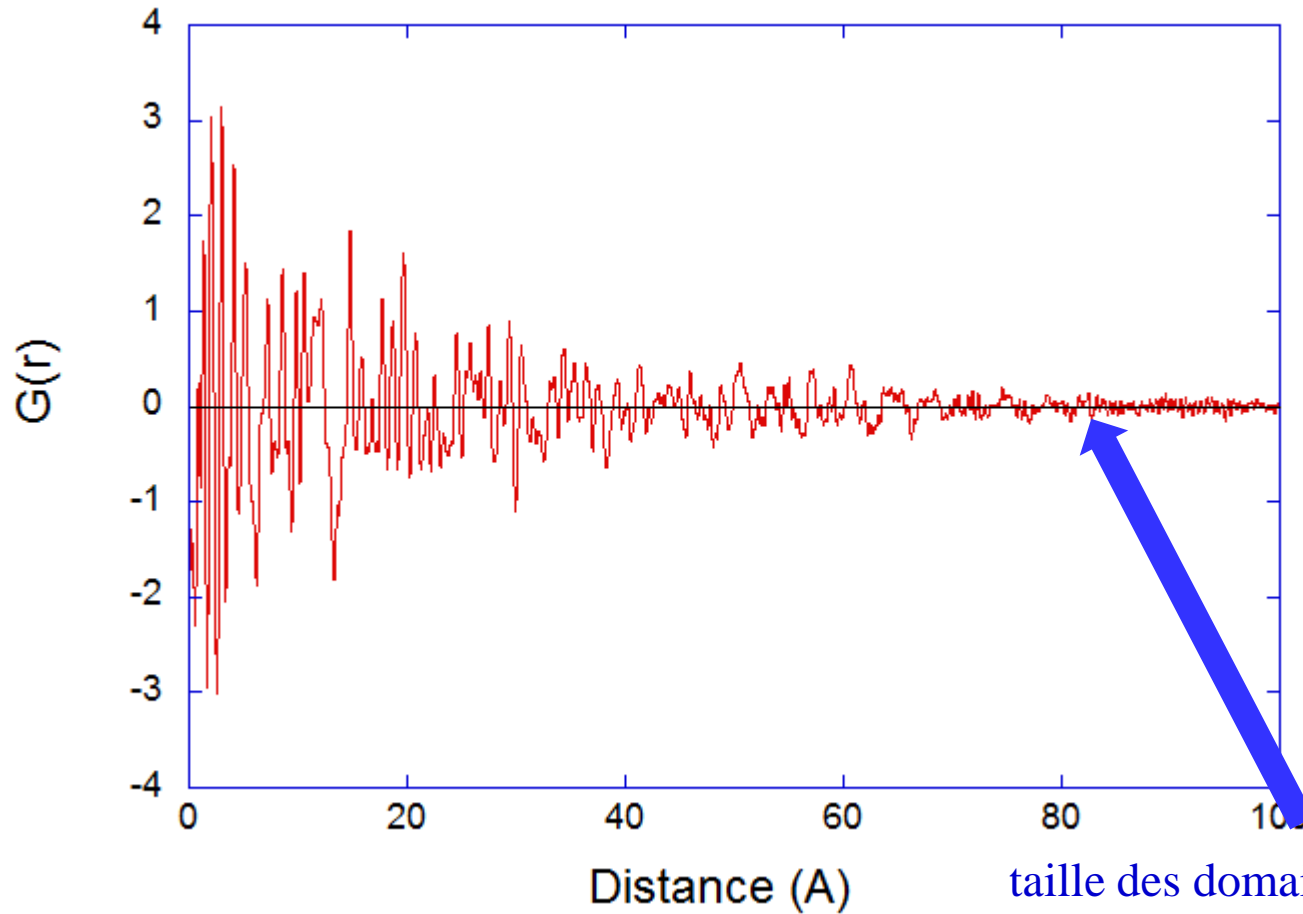
JFCE 204, I(2θ)



JFCE 204, S(Q)

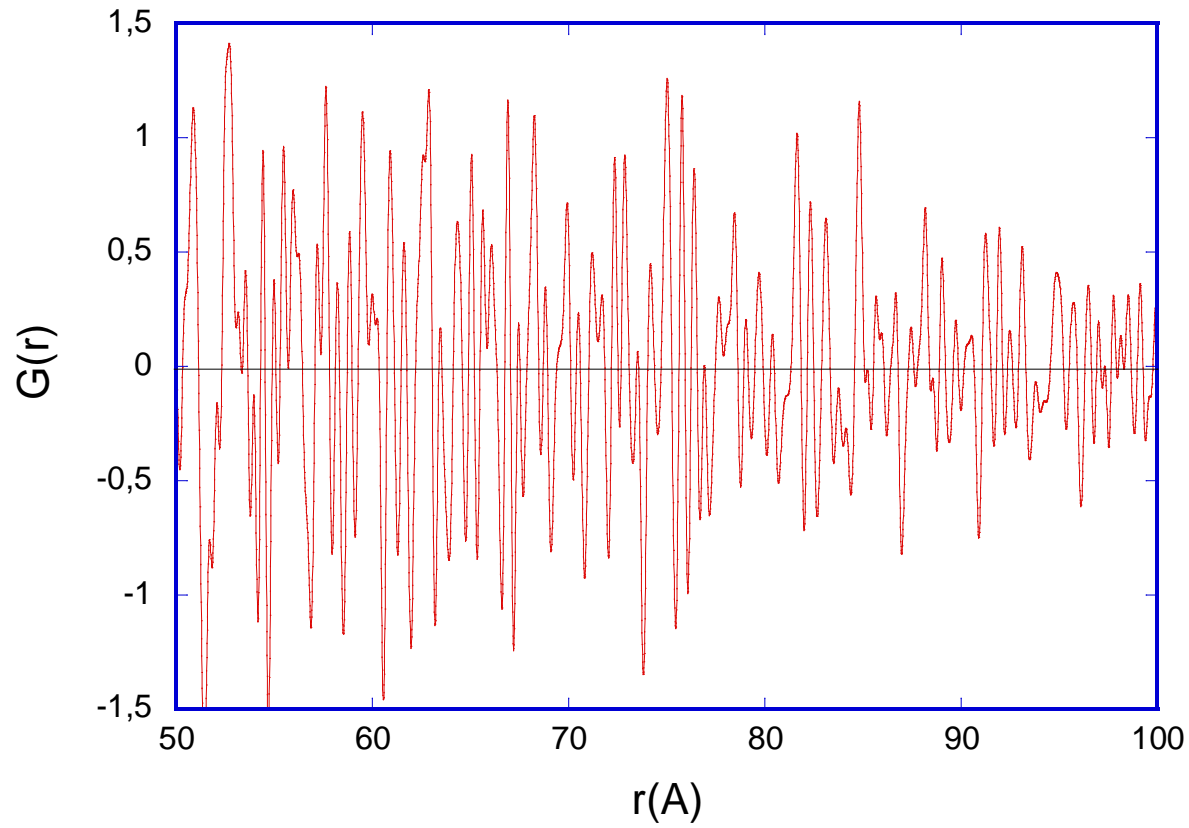


JFCE 204, $G(r)$

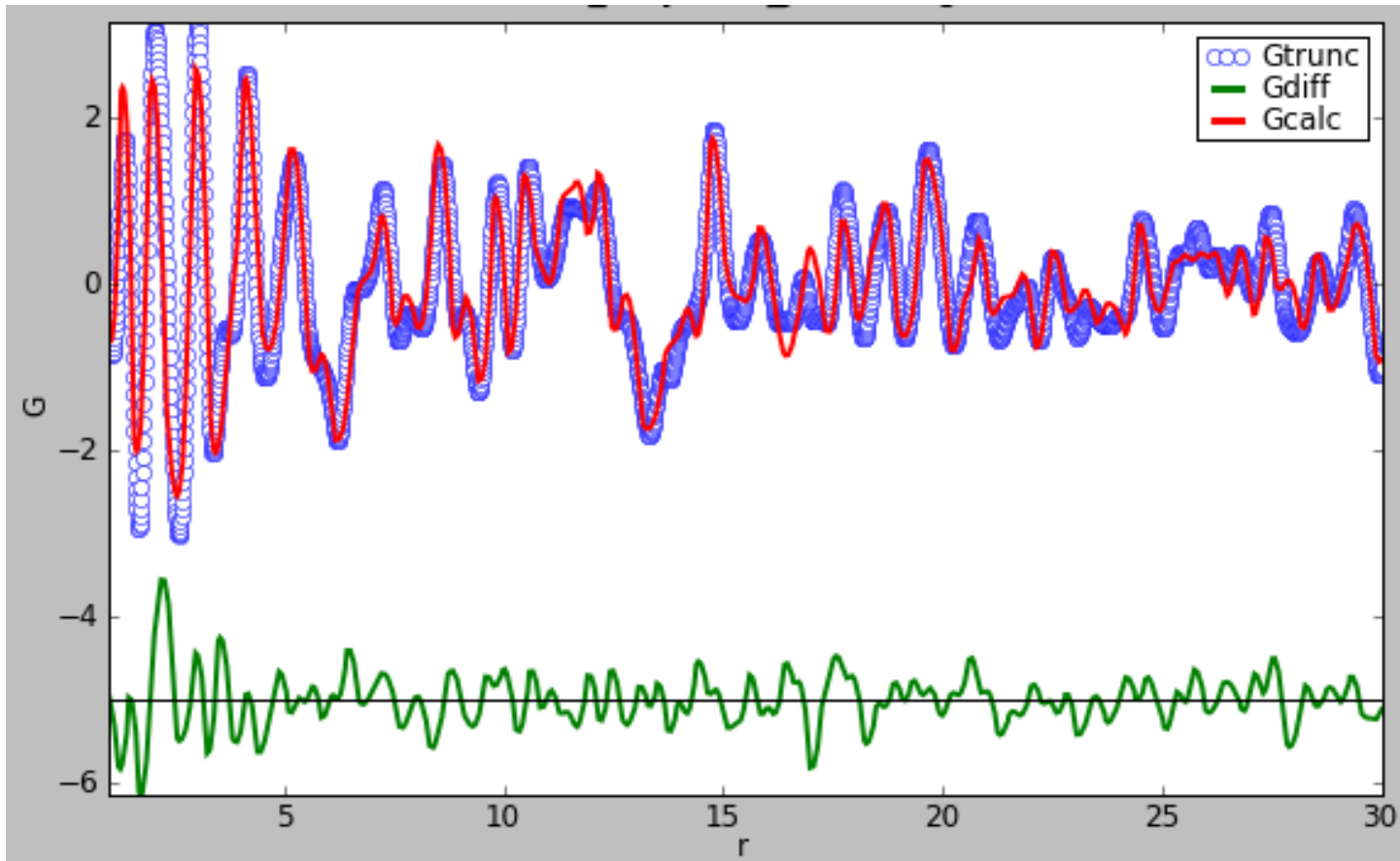


taille des domaines cohérents
< 10 nm

TiO2



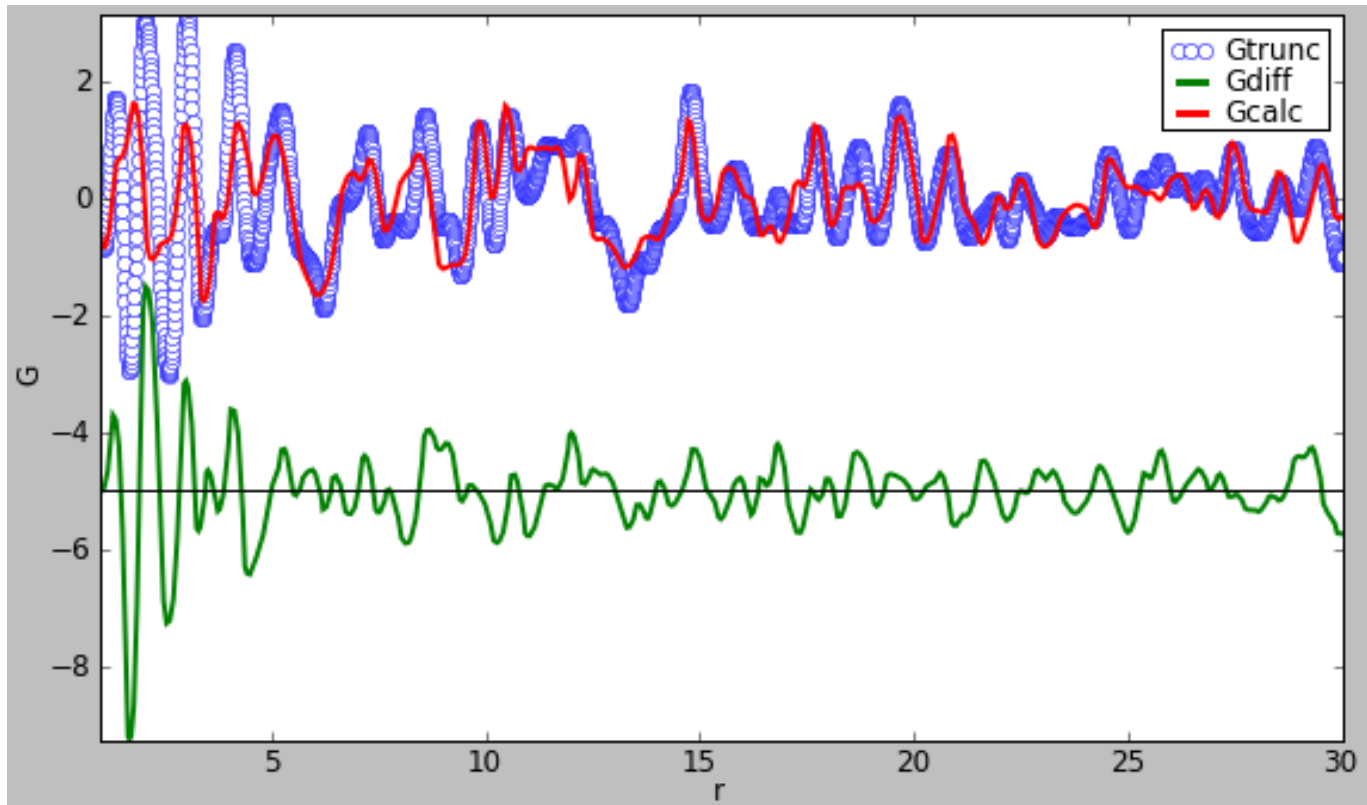
JFCE204 (50nm) *Pnma*, Positions = Rietveld, fixées



Affinés : échelle
 δ (corrélations)
d nanoparticules ~ 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

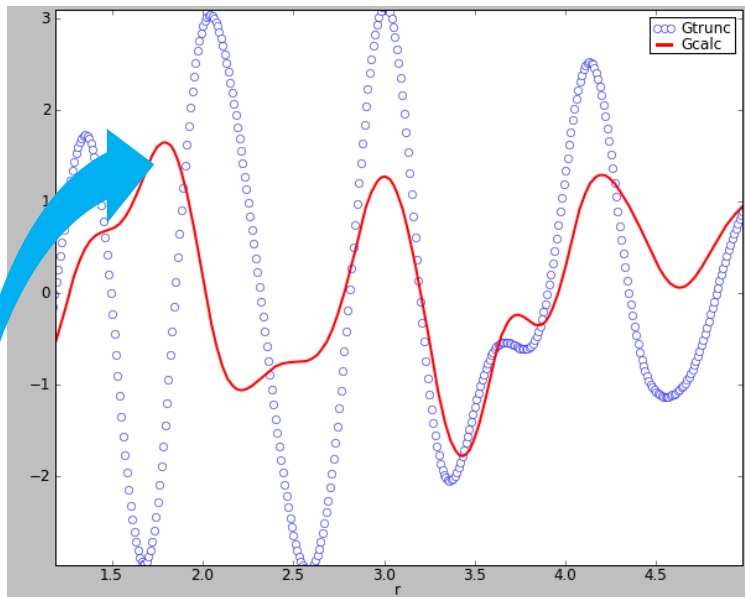
δ (corrélations)

d nanoparticules

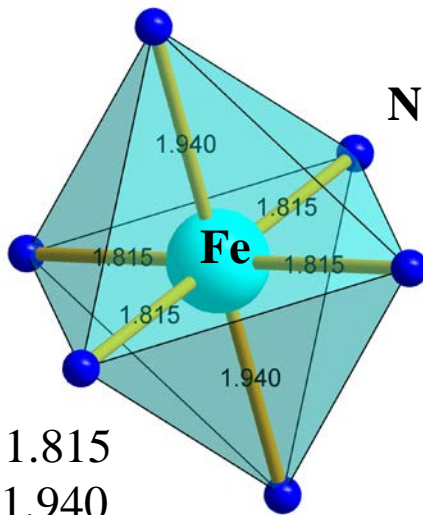
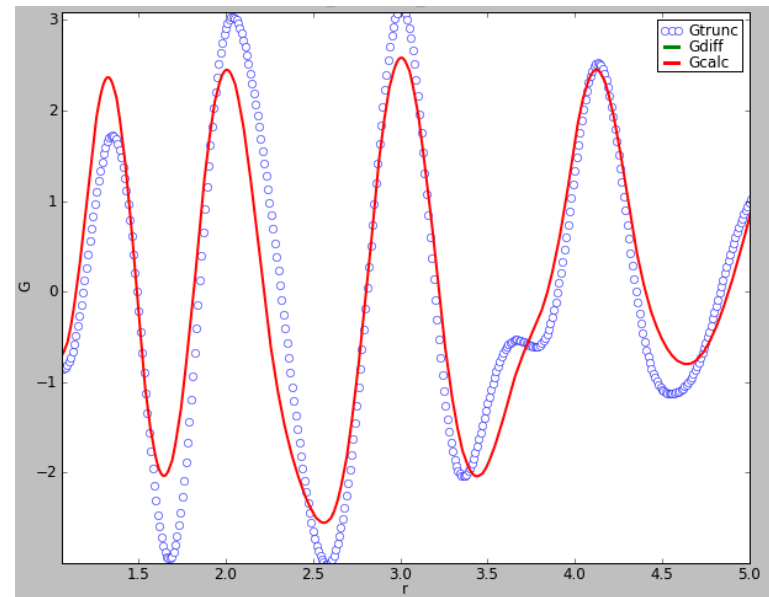
a, b, c

Uiso (Fe; C,N,H; B,F)

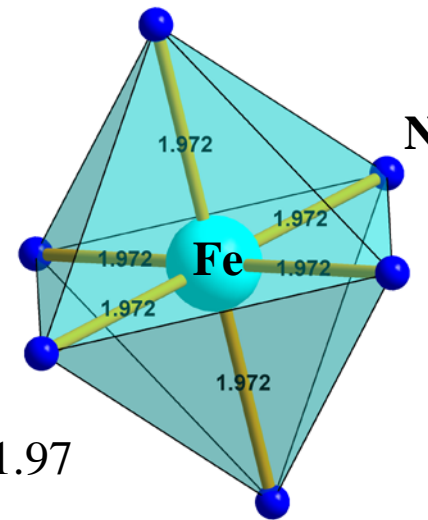
Cmcm



Pnma

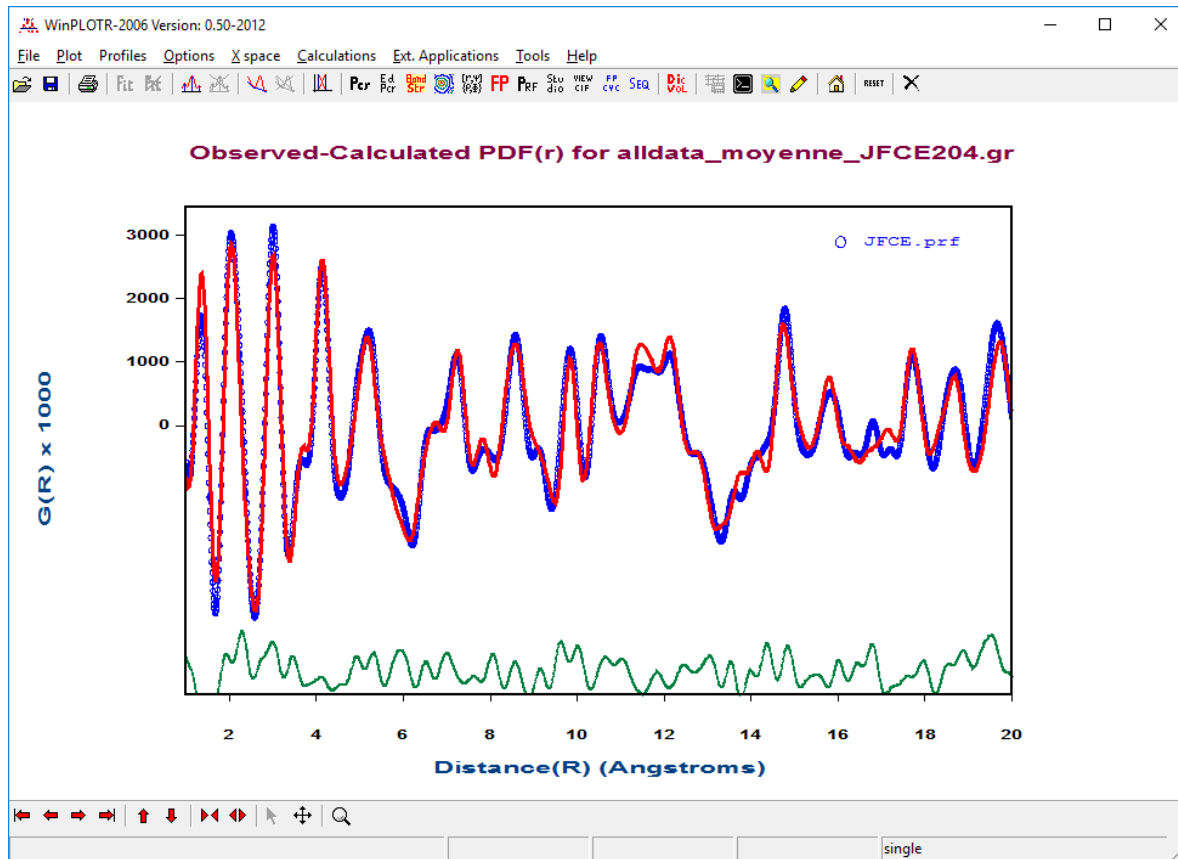


Fe-N : 4 x 1.815
2 x 1.940



Fe-N : 6 x 1.97

La structure Pnma est la bonne !

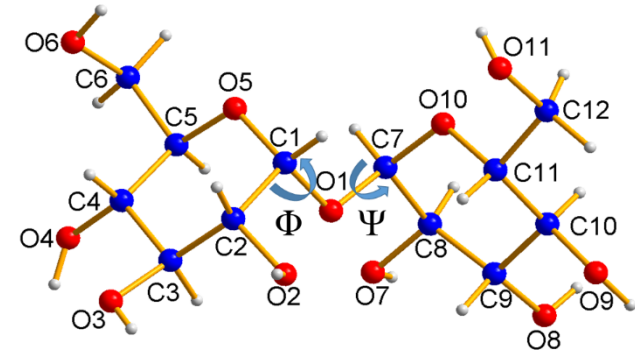
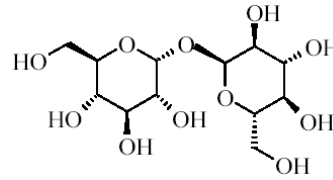


Amorphisation du β -trehalose par broyage haute énergie

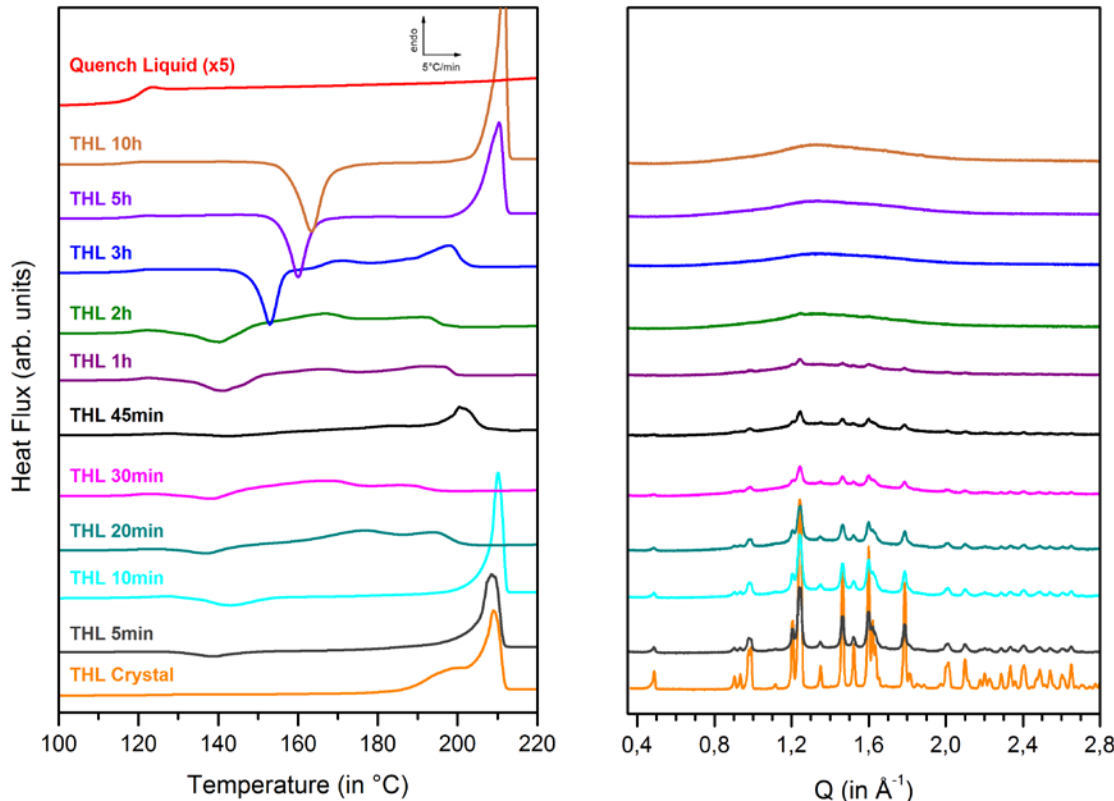
β -trehalose: $C_{12}H_{22}O_{11}$

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

S'amorphise 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_{fusion}
 Broyé: T_g , T_{recrist} , T_{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

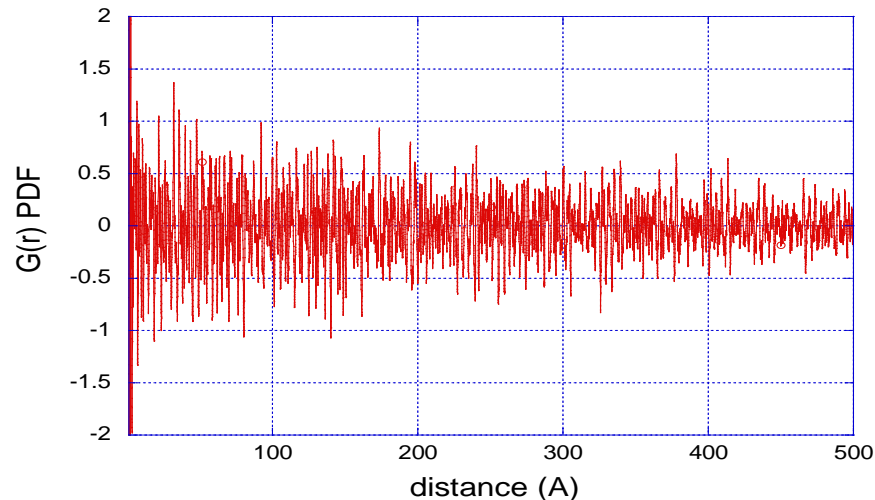
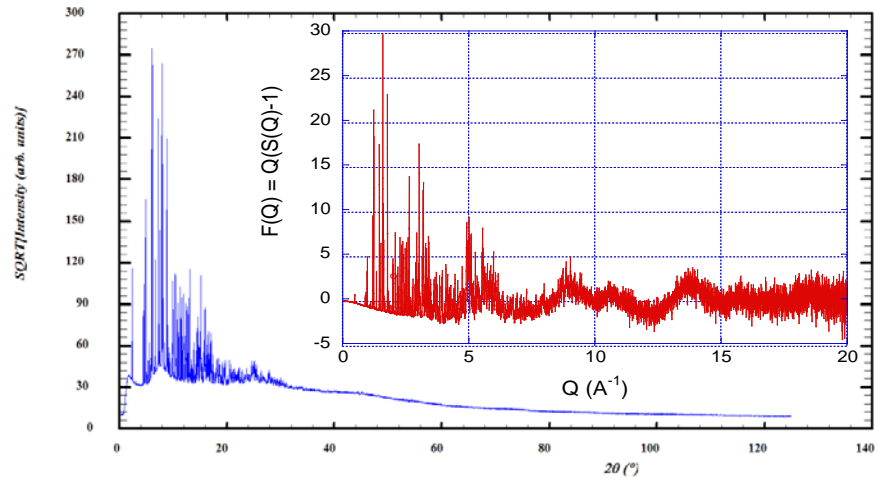
Mesures ex-situ:

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:

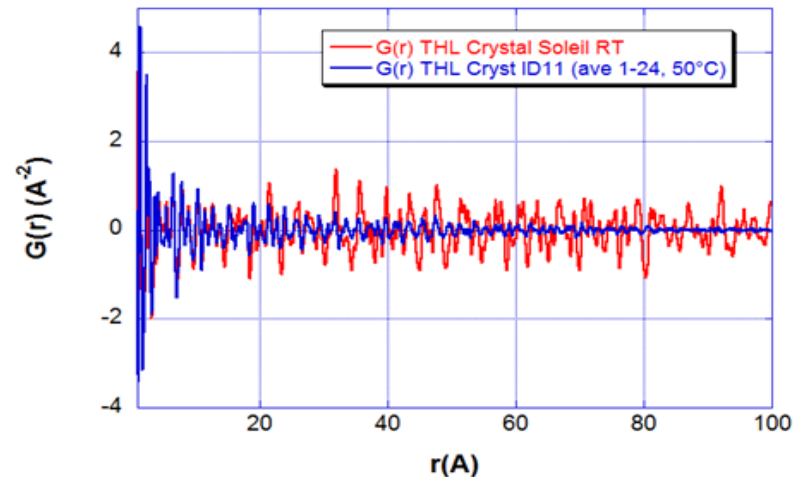
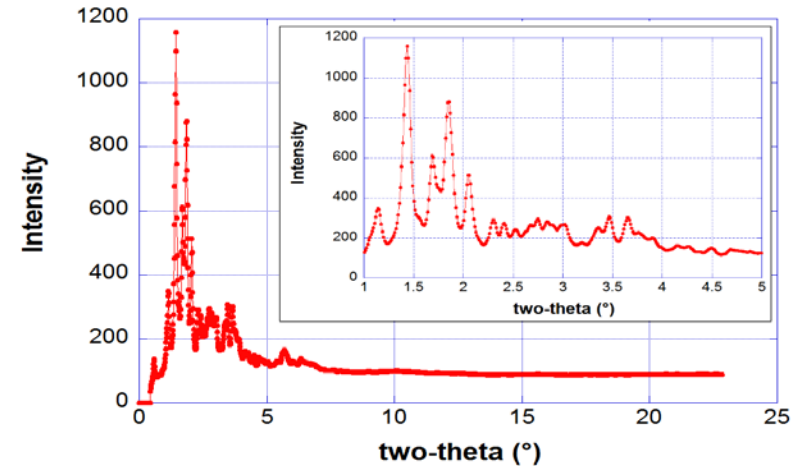
Ligne ID11 à ESRF

Camera Frelon, $50\mu\text{m}$, à 20.5 cm,

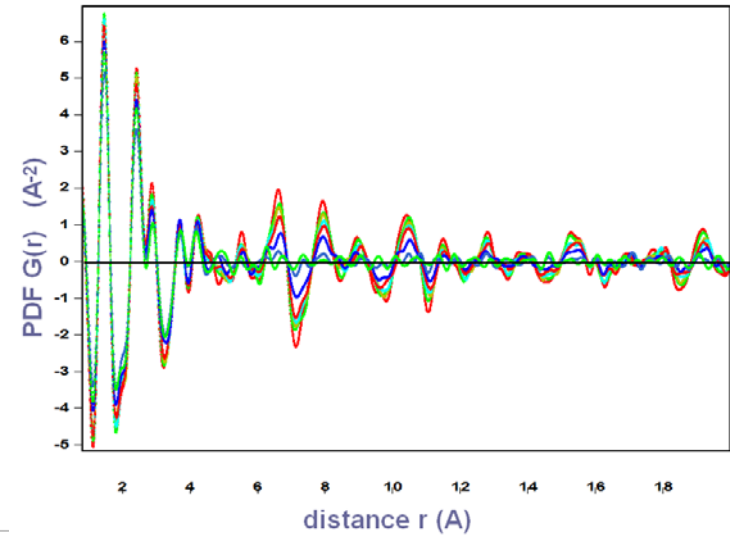
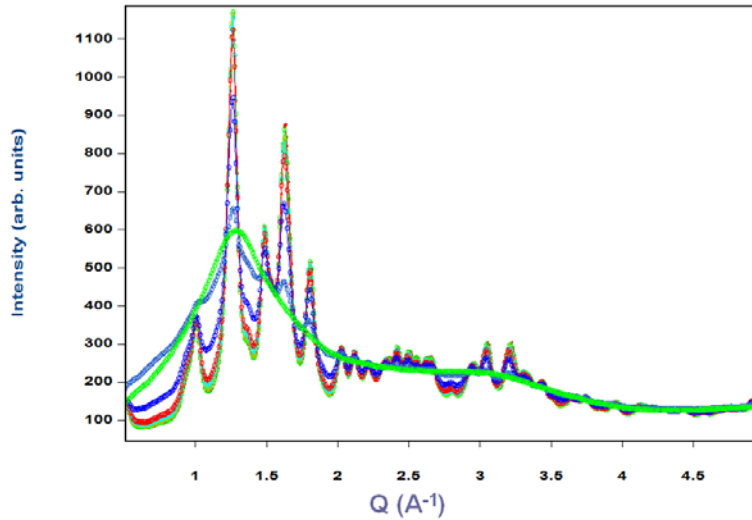
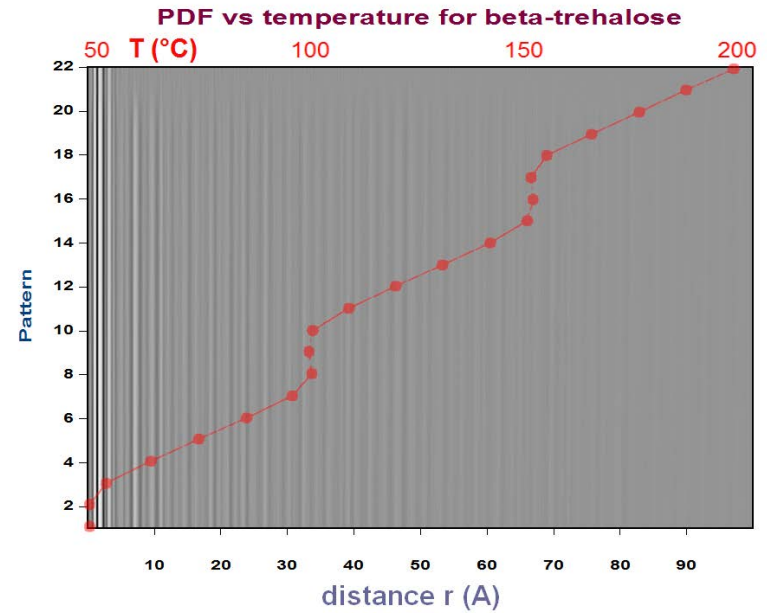
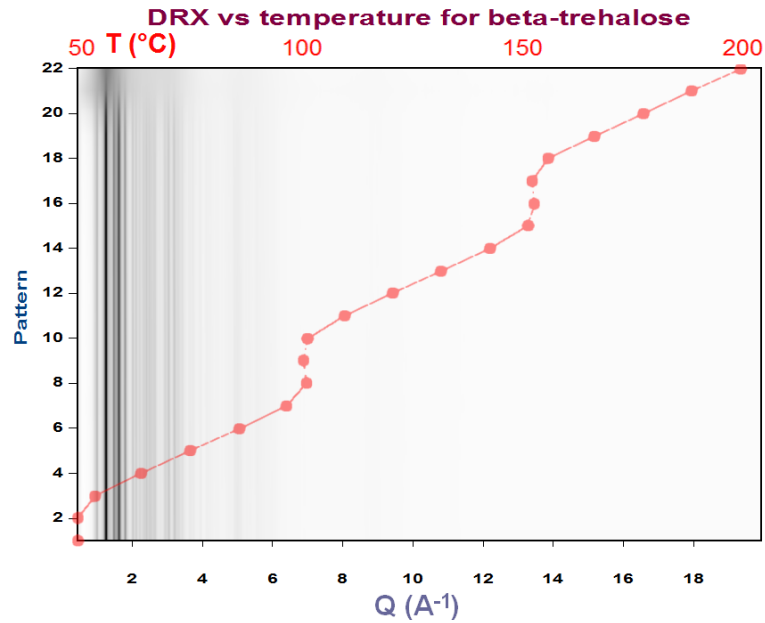
$E=99.7\text{keV}$, $\lambda=0.124\text{\AA}$, $Q_{\text{max}}=20\text{\AA}^{-1}$

soufflette HT, $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ & paliers

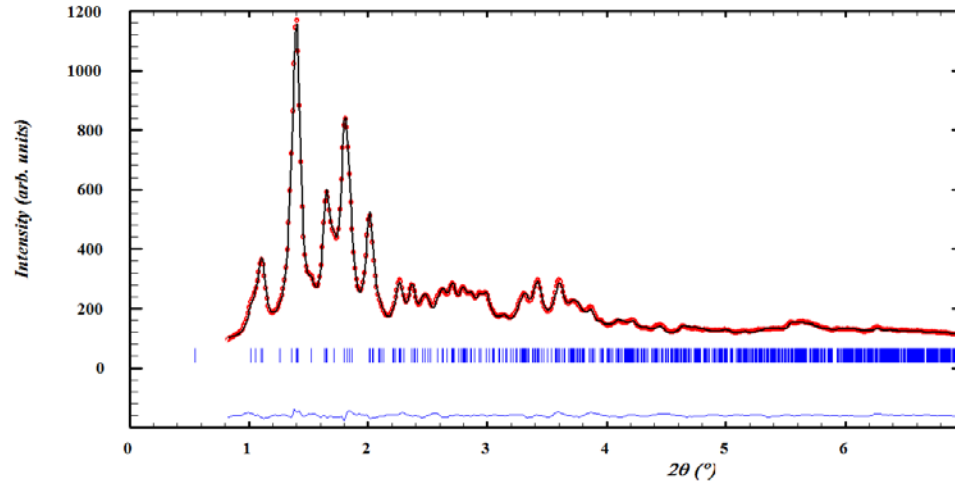
1 image=20 s = 1°C



Évolution au chauffage: fusion du β -trehalose



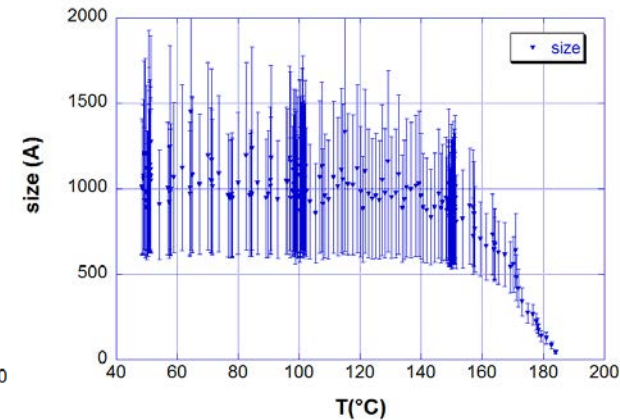
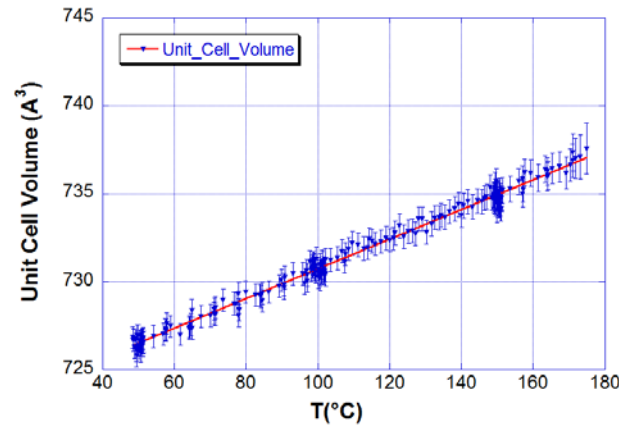
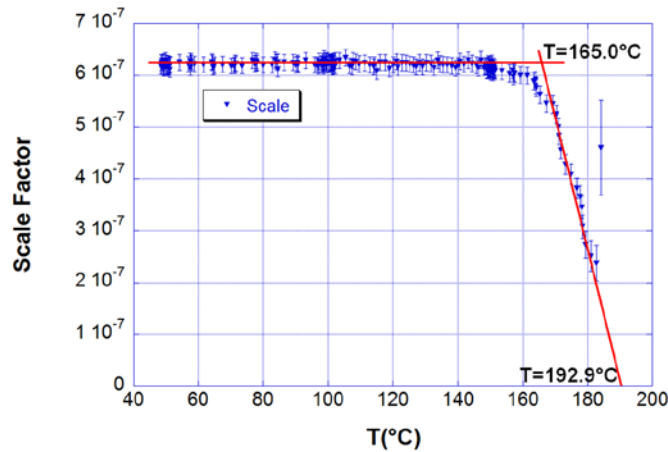
Rietveld sequentiel (*FullProf*)



La fusion s'étend sur plus de 20°C

Facteur d'échelle et taille ↘ pendant la fusion,

⇒ *Fusion = 2 phases, LRO et SRO*



PDF vs T: comment faire une analyse quantitative

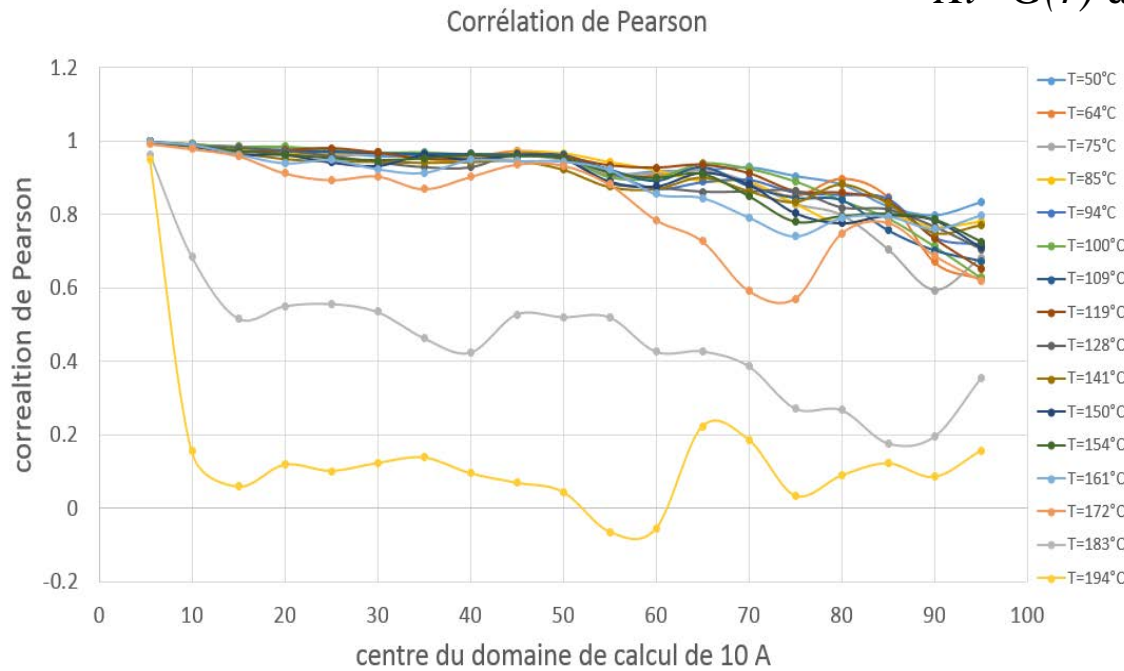
Si il est difficile d'affiner la PDF

=>Utilisation de la fonction de corrélation de Pearson

⇒ Modéliser en évitant l'effet de dilatation thermique

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

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°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

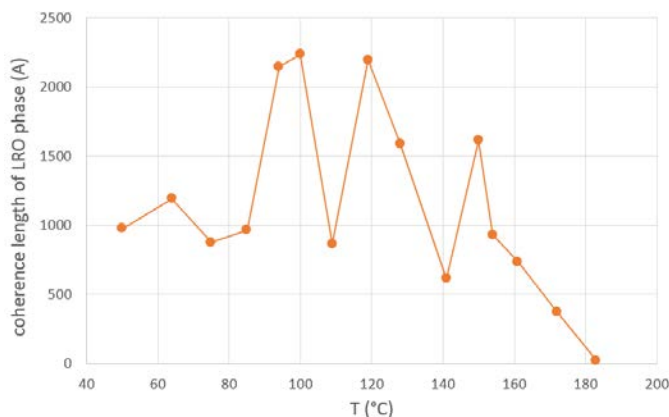
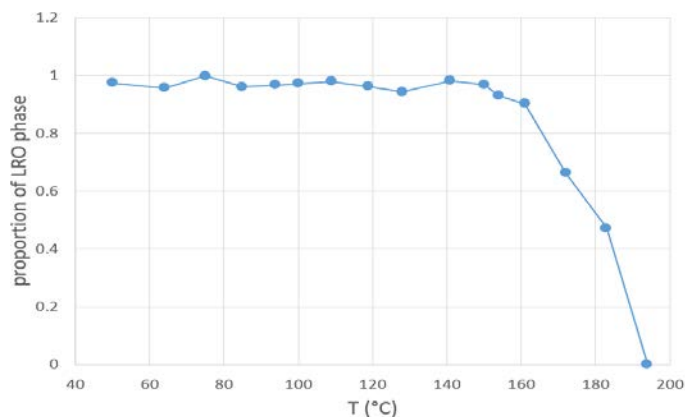
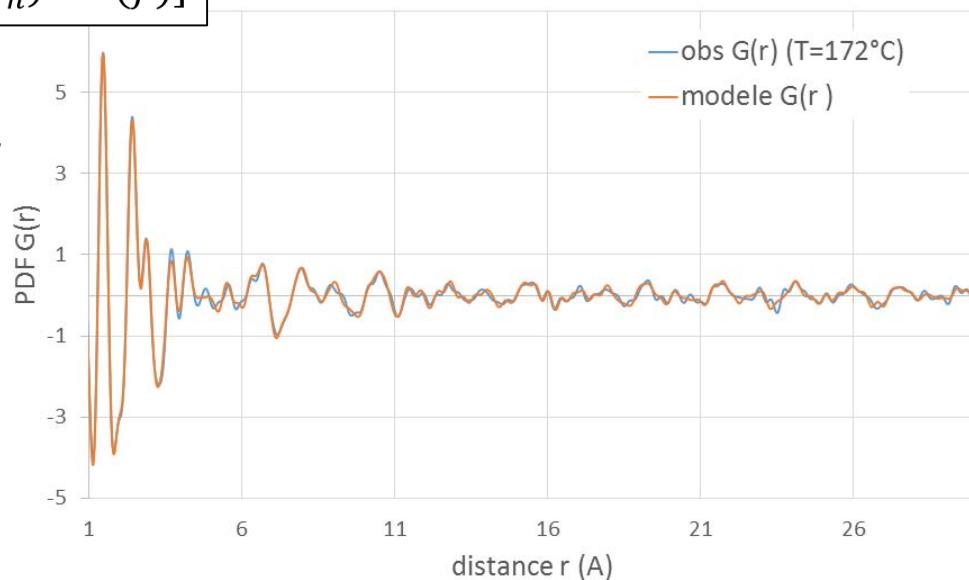
s : facteur d'échelle

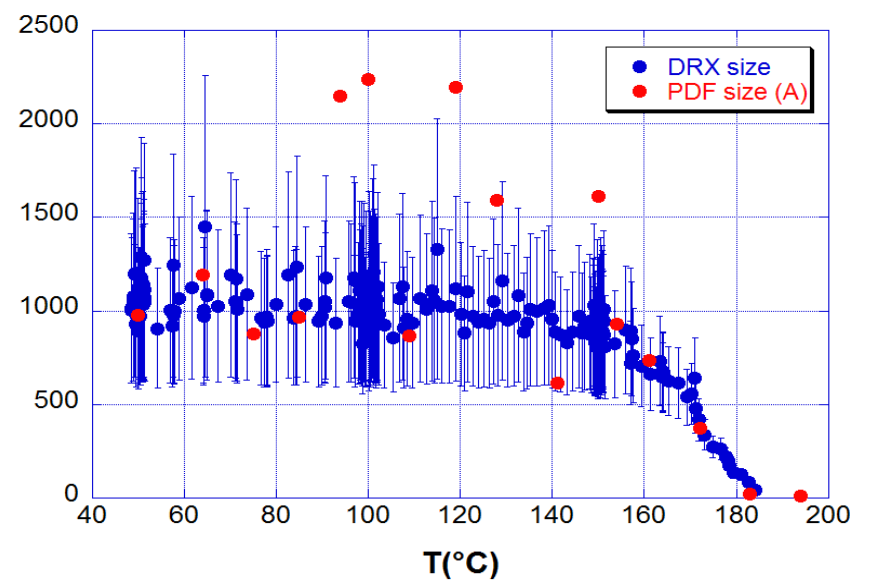
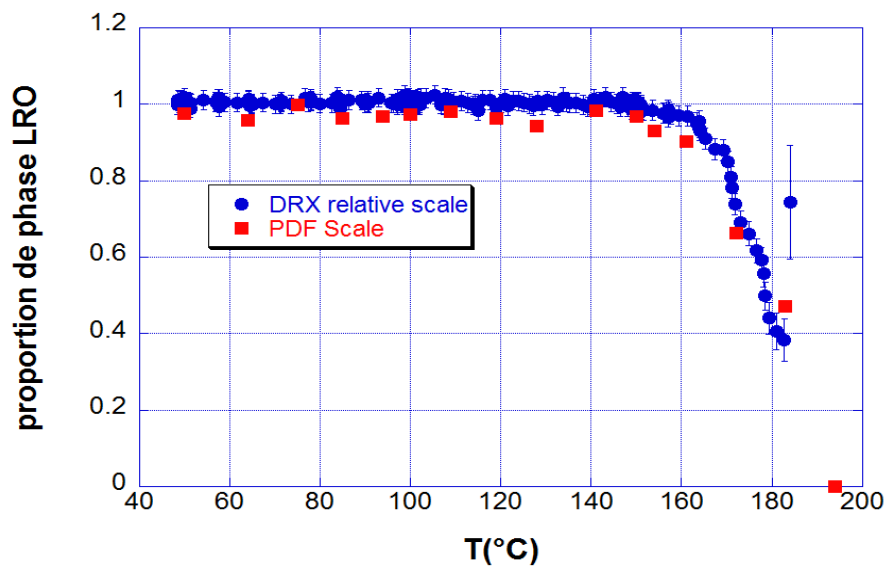
s_n : proportion de la phase LRO

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

D : longueur de cohérence

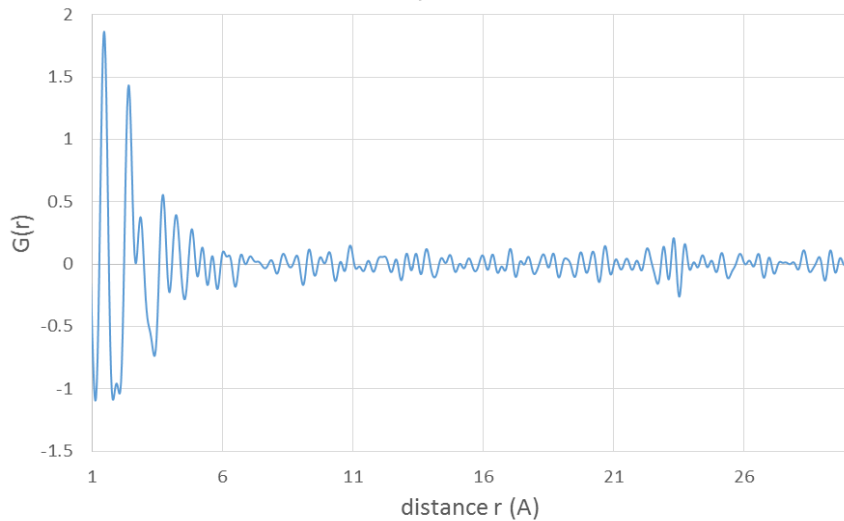
modélisation de la PDF pour $T=172^\circ\text{C}$



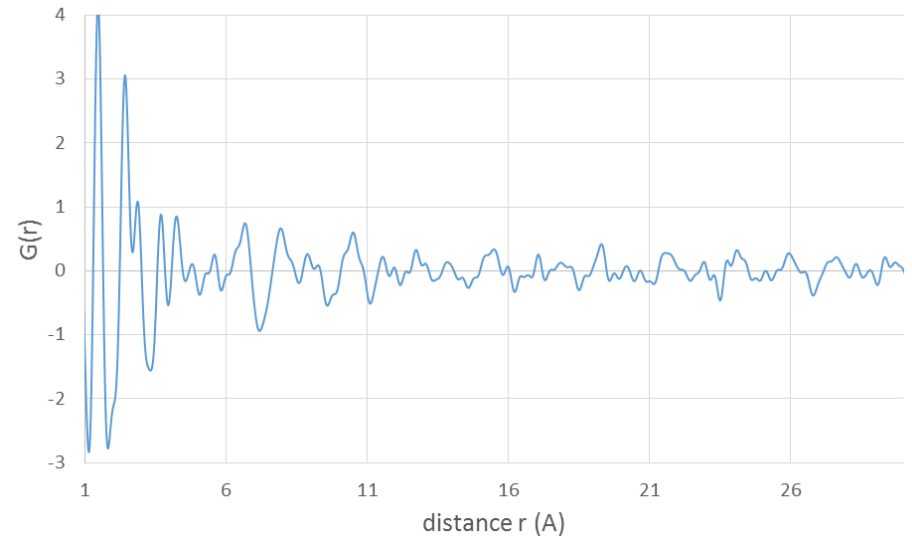


DRX et PDF: résultats concordants. **On peut extraire les PDFs des phases LRO et SRO**

PDF de la phase SRO à 172°C

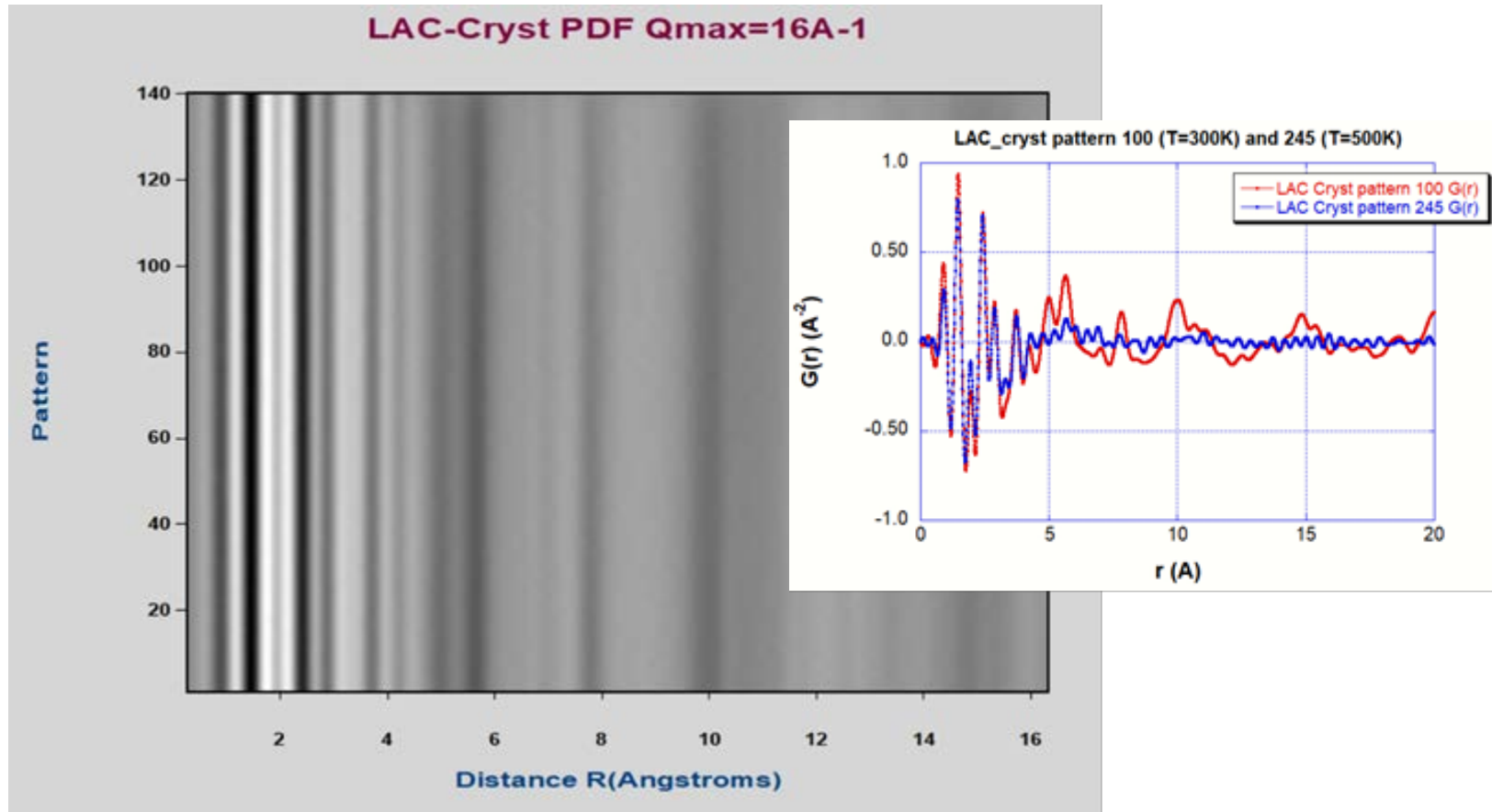


PDF de la phase LRO à 172°C

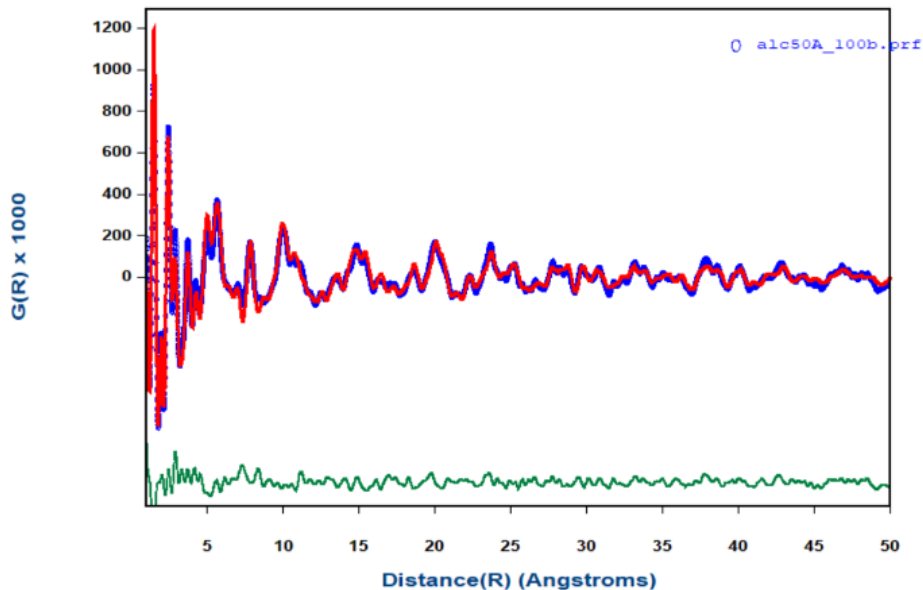


On peut aussi affiner directement en fonction de la température avec PDFGui ou MolPDF

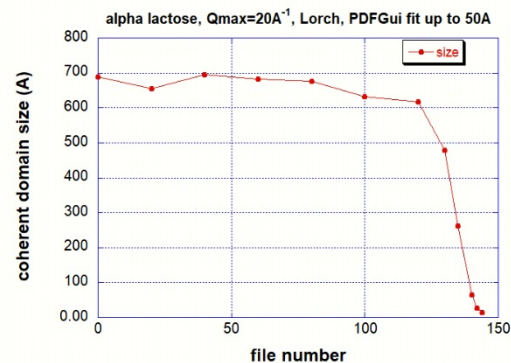
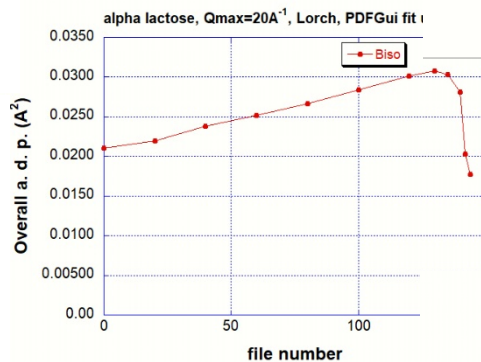
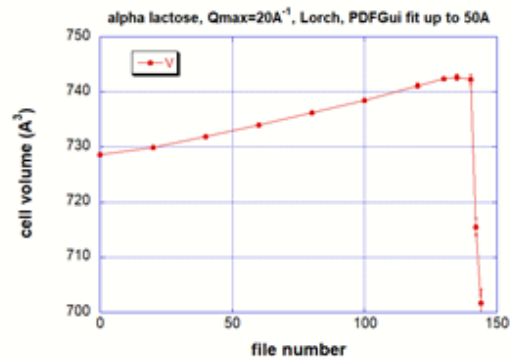
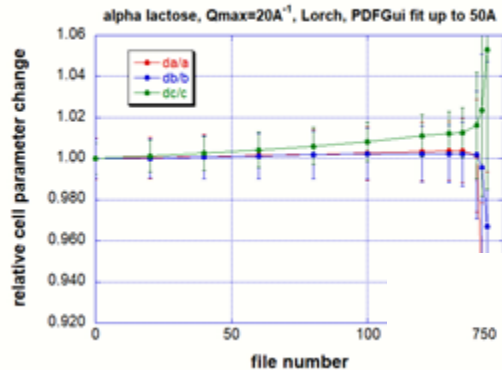
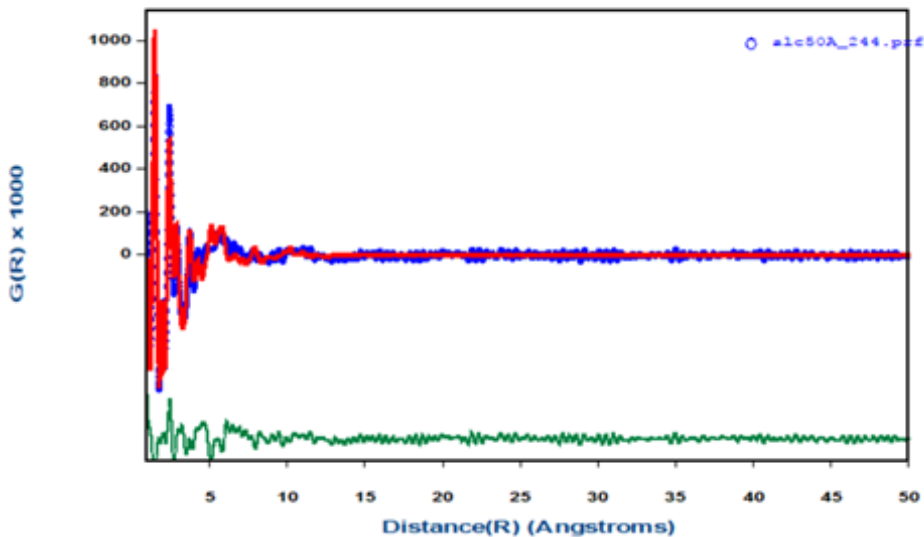
Ex: fusion du lactose, NSLSII



Observed-Calculated PDF(r) for LAC_cryst_QA_100.gr



Observed-Calculated PDF(r) for LAC_cryst_QA_244.gr



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*)

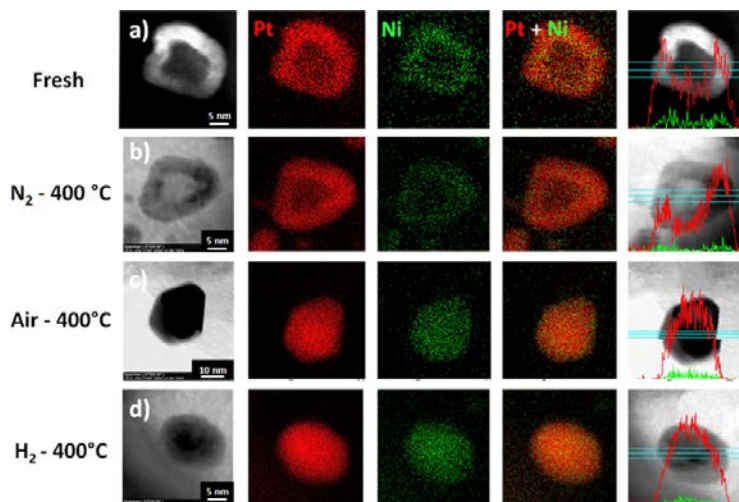


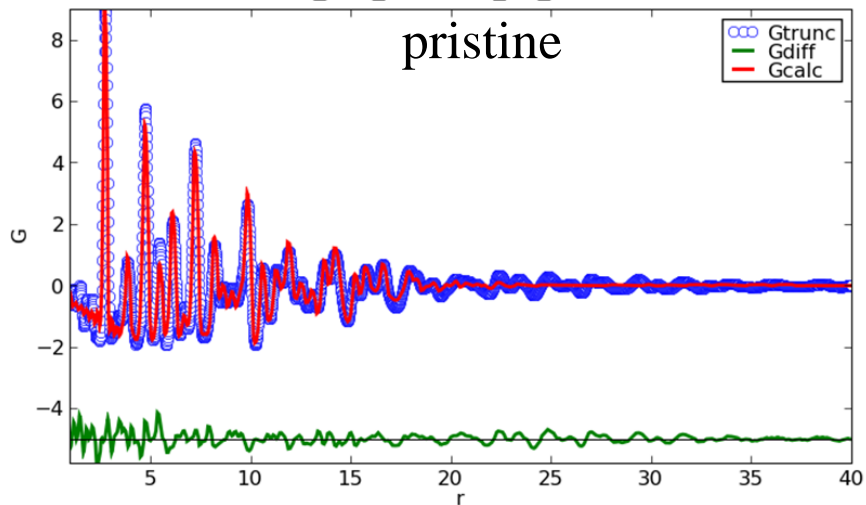
Figure 1. HAADF-STEM images, line scan analysis, and elemental distribution in the hollow PtNi/C nanoparticles treated at 400 °C under different atmospheres. A HAADF image is displayed in (a) and STEM images in (b)–(d). In the elemental maps (middle) and in the line scans (right), the Pt atoms are represented 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.

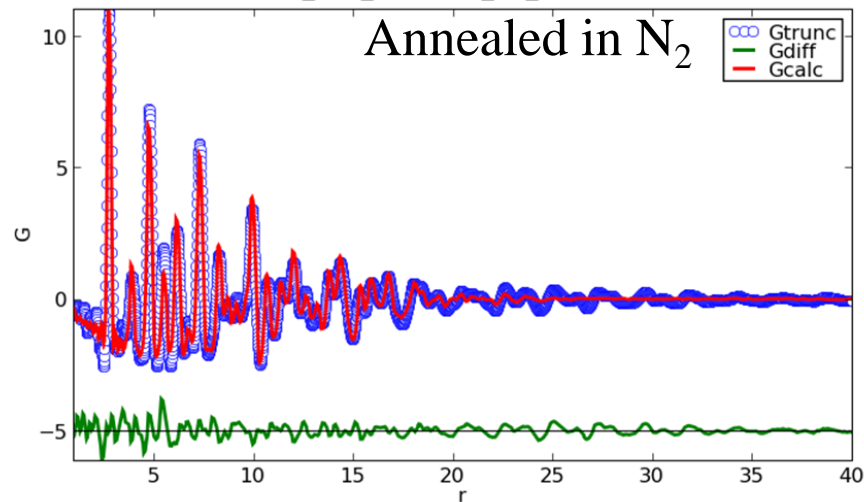
Origine de l'augmentation d'activité ?
Effets de recuits sous atmosphères
Corrélation propriétés/structure

Rietveld + PDF, ID31-ESRF

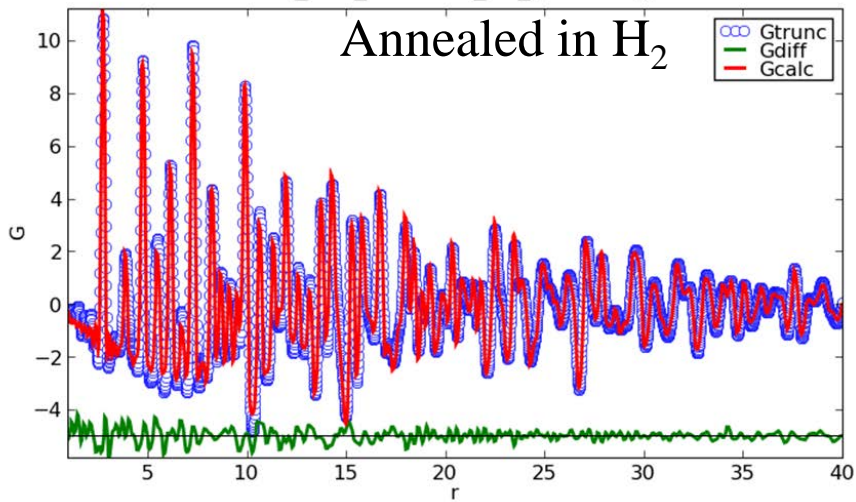
PtNi_{fresh}_281_0060.edf_X3_qmax23.gr: G



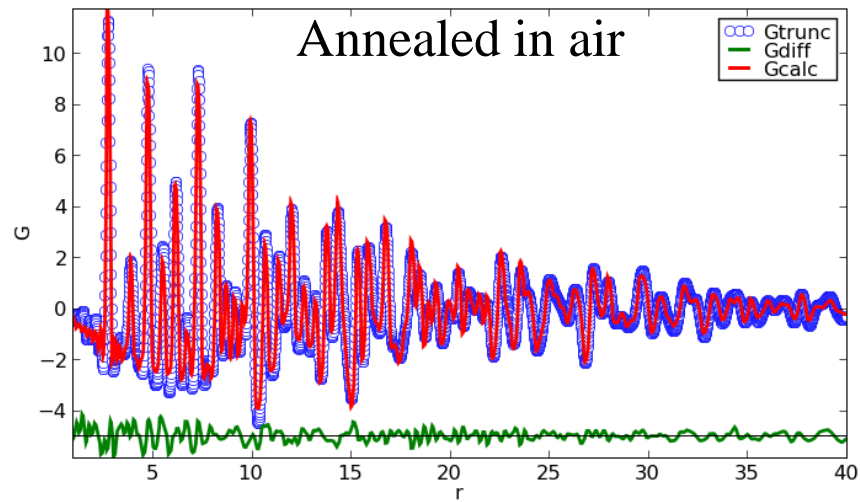
PtNiN₂_281_0063.edf_X3_qmax23.gr: G



PtNiH₂_281_0073.edf_X3_qmax23.gr: G



PtNiAir_281_0070.edf_X3_qmax23.gr: G

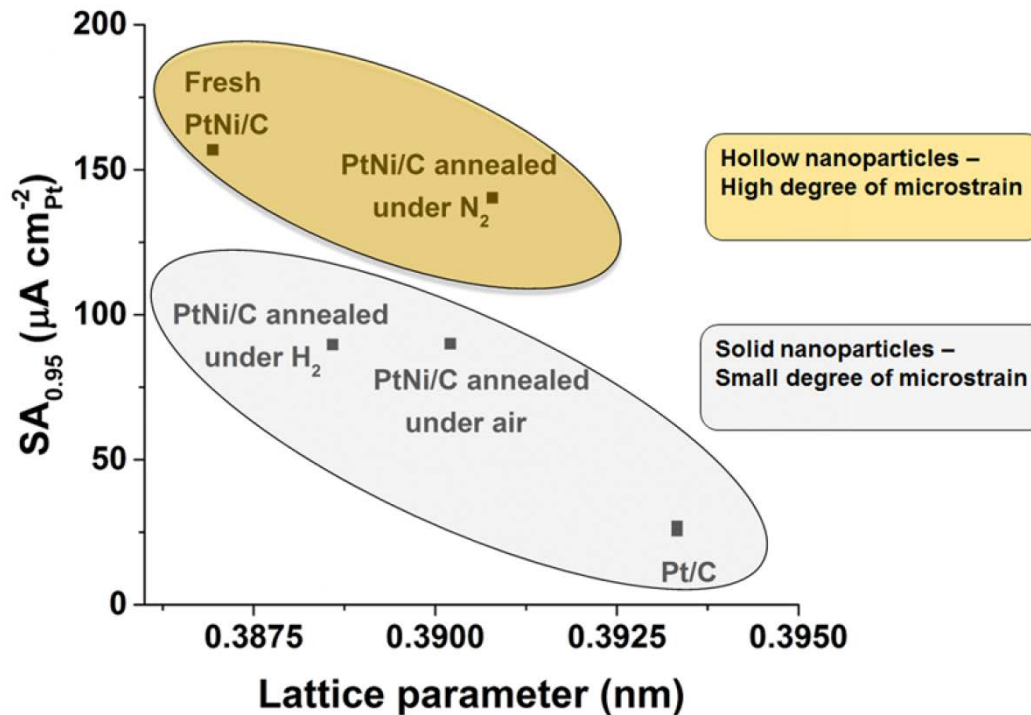


Les nanoparticules sont pluri-domaines.

Meilleures SA = tailles de domaine petite, U_{iso} grands
= désordre/microstrain

=> « *Defects do catalysis* »

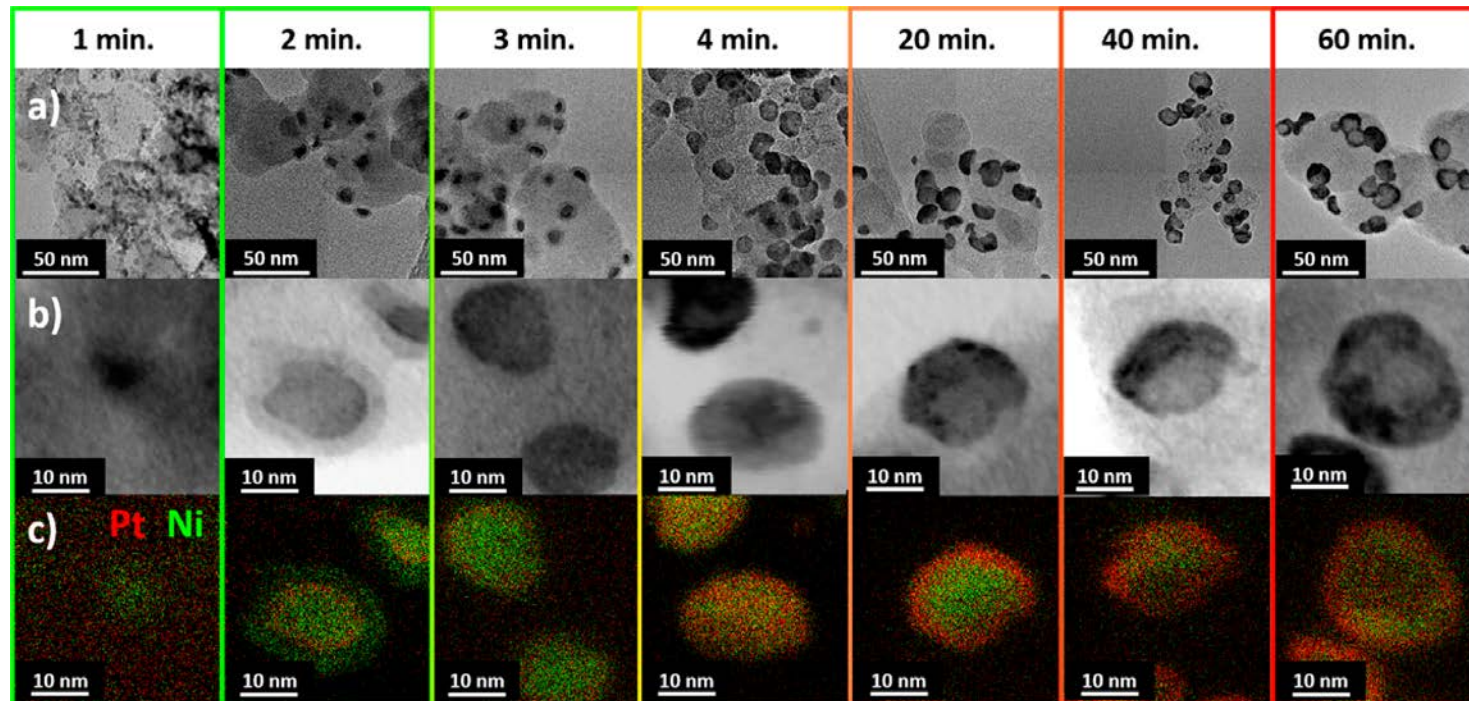
	a (nm)	<u>Crystallite size (nm)</u>	$U_{iso} \times 10^4$ (nm ²)	<u>Rw (%)</u>
Solid Pt/C	0.39197(3)	2.7(2)	1.2(1)	23.1
<u>Fresh hollow PtNi/C</u>	0.3868(1)	2.67(9)	1.46(7)	17.6
Hollow <u>PtNi/C</u> annealed under N ₂	0.3903(1)	2.78(8)	1.38(5)	18.7
Hollow <u>PtNi/C</u> annealed under H ₂	0.38852(3)	7.6(2)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



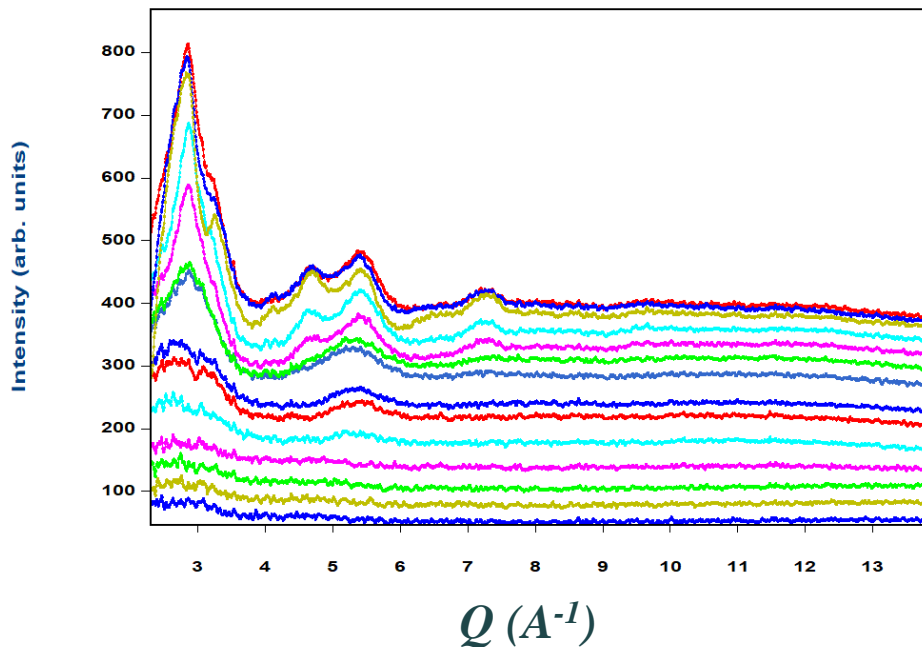
Etude in situ de la formation de nanoparticules creuses de PtNi

Pt(NH₃)₄Cl₂·(H₂O) et NiCl₂ dissouts dans l'eau, avec Vulcan XC72 (support carbone), et réduits par l'addition de NaBH₄. Suivre la formation de nanoparticules creuses de PtNi.

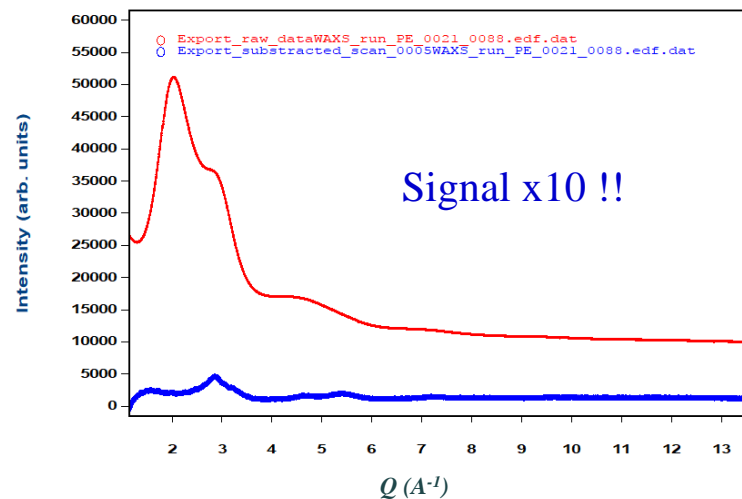
Sur ID31, mesure à 61keV, Q_{max}=20Å⁻¹. 2 détecteurs Perkin Elmer pour SAXS et WAXS.



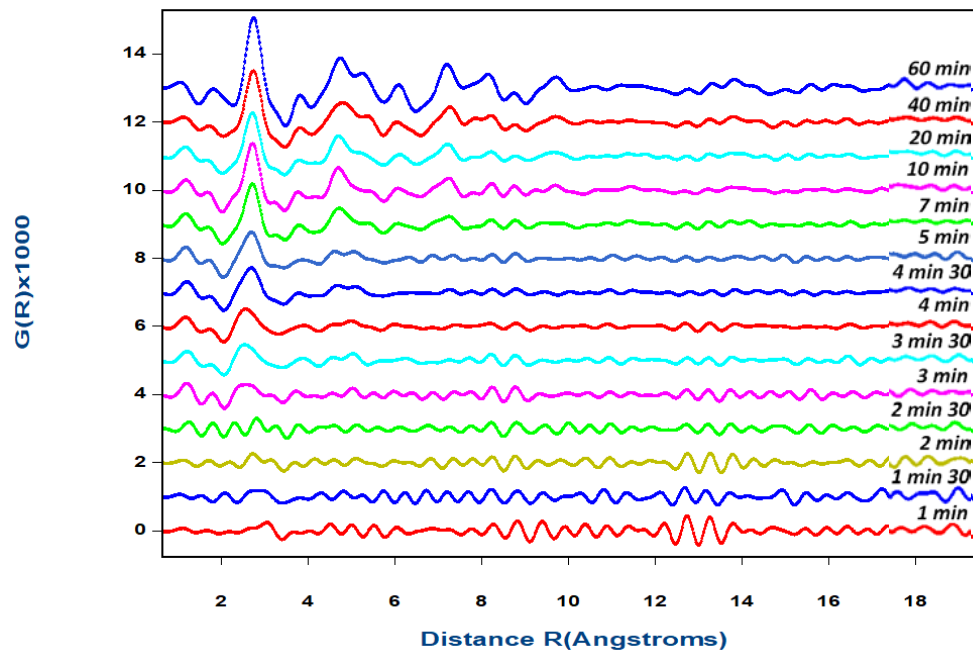
R. Chattot et al., Nanoletters 2017

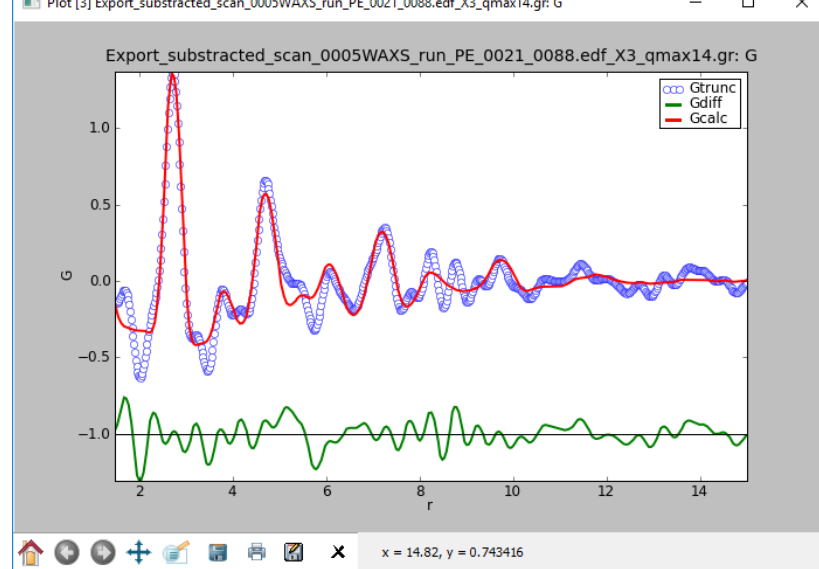
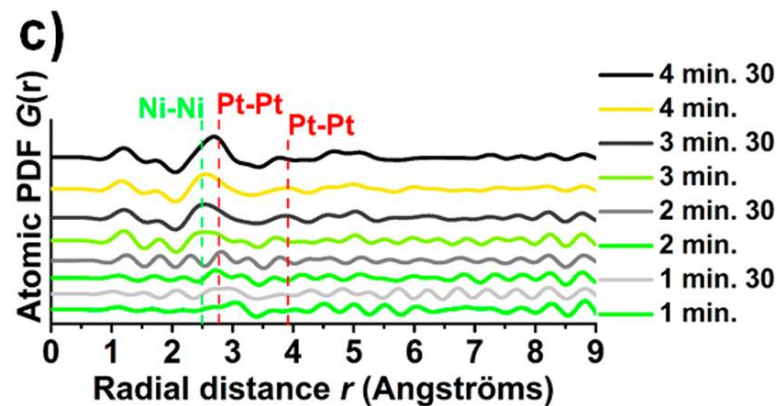
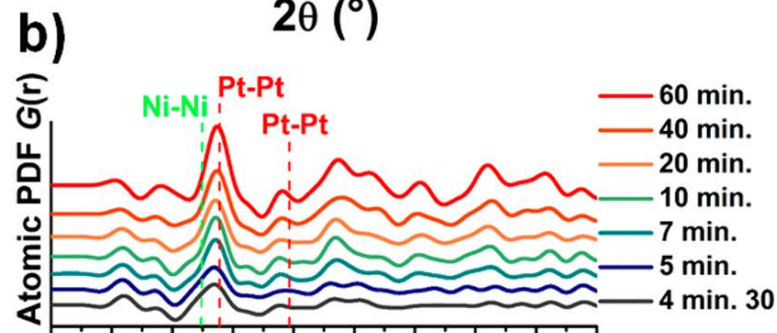
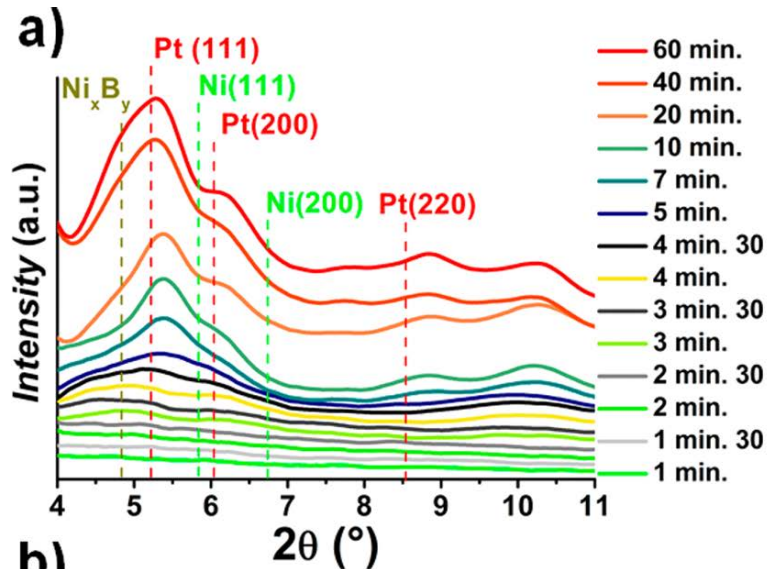


Soustraction du bruit de fond !

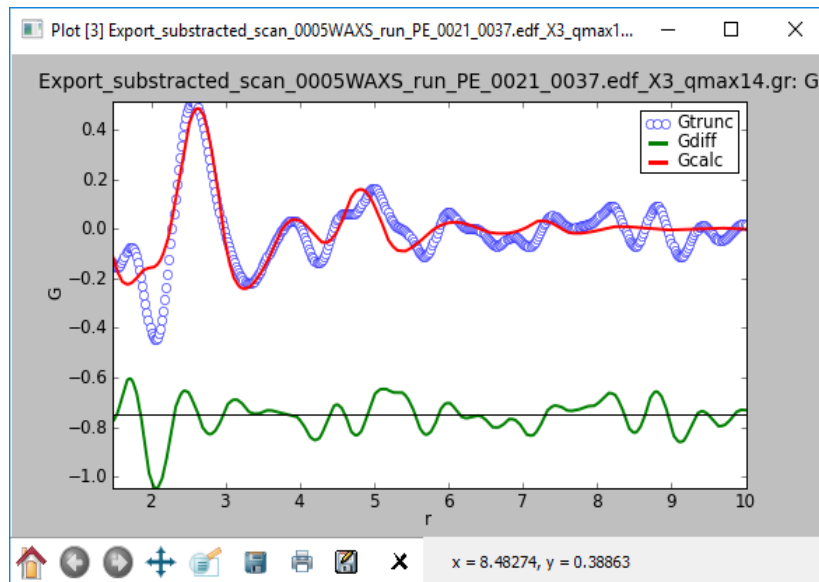


La mesure démarre à la 1^{ère} goutte de $NaBH_4$ dans la solution.

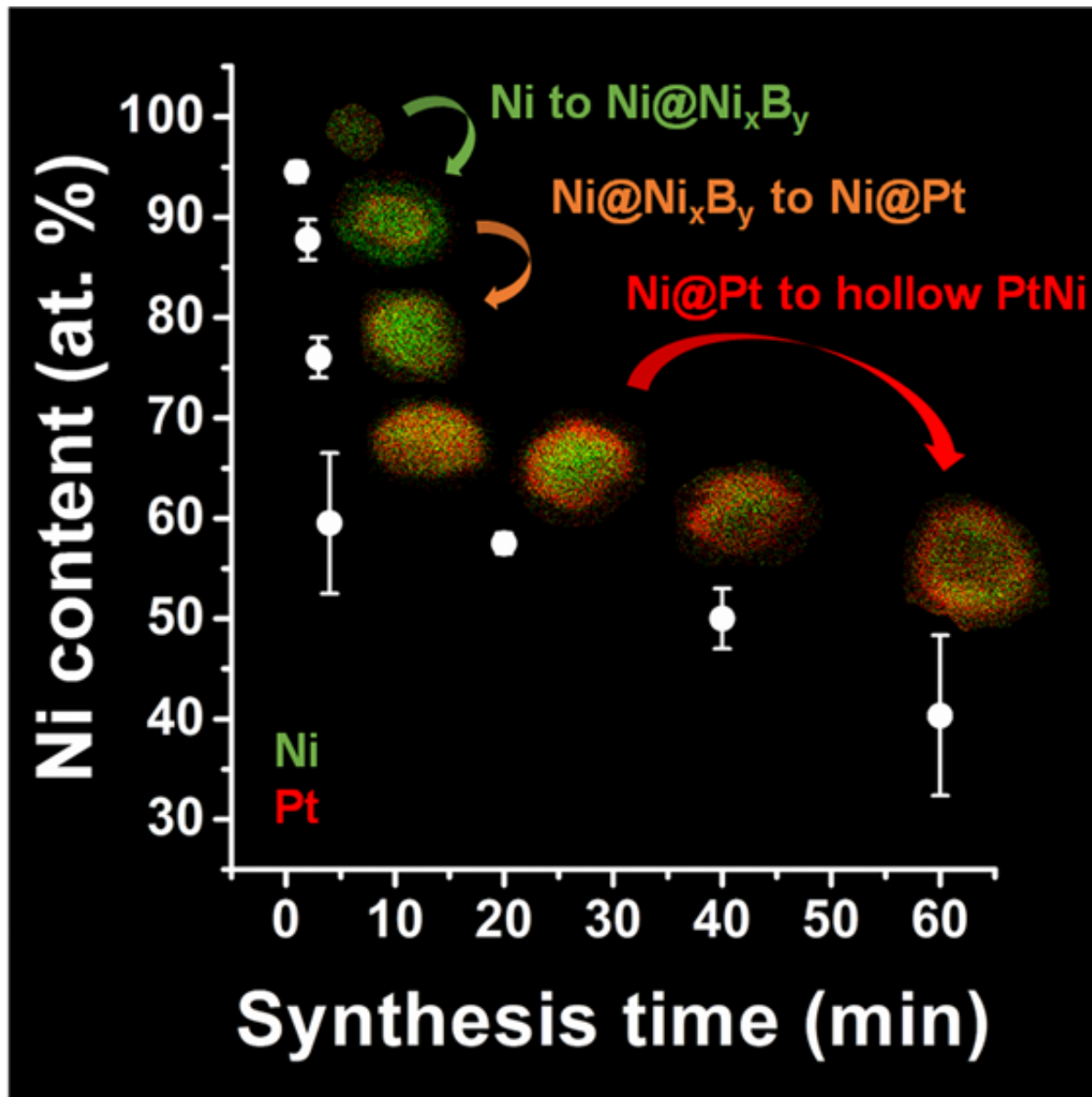




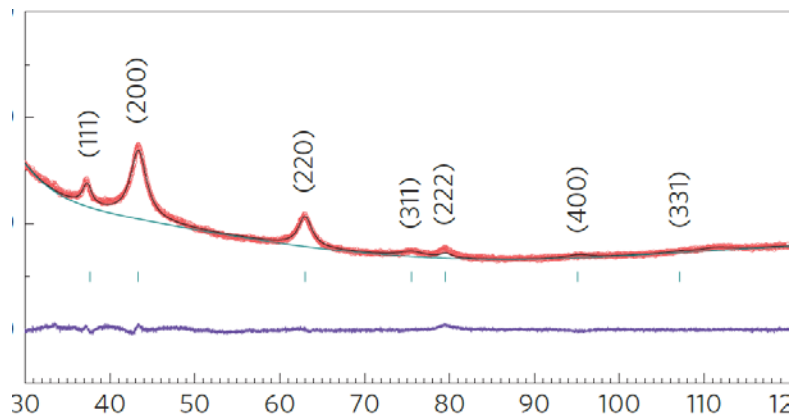
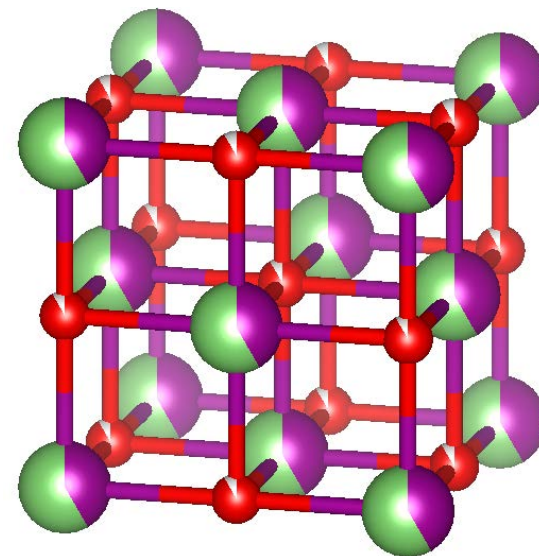
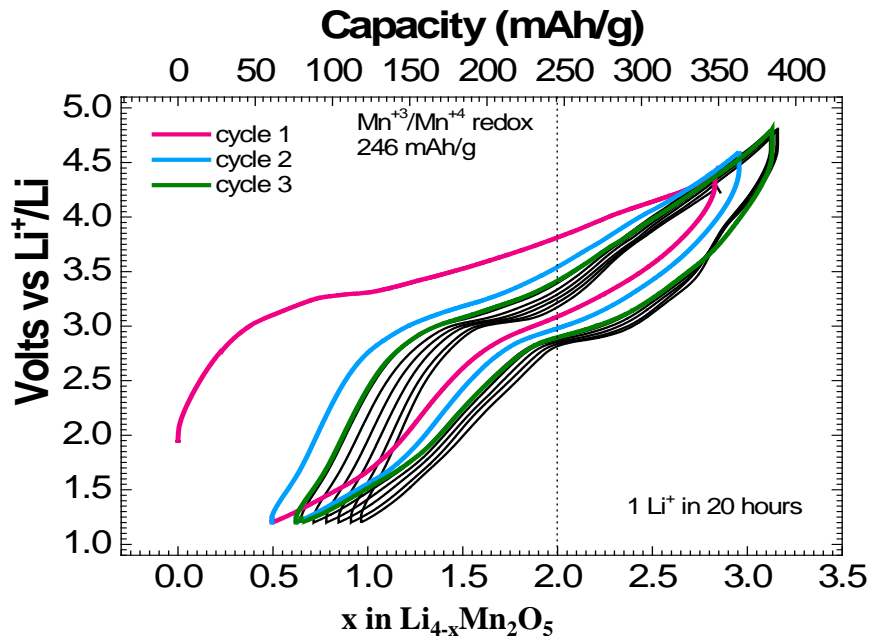
Fit de la PDF à $t=10$ min (Pt)



Fit de la PDF à $t=4$ min (PtNi + Ni₃B)

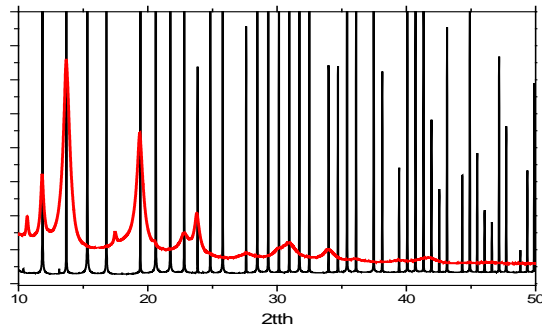
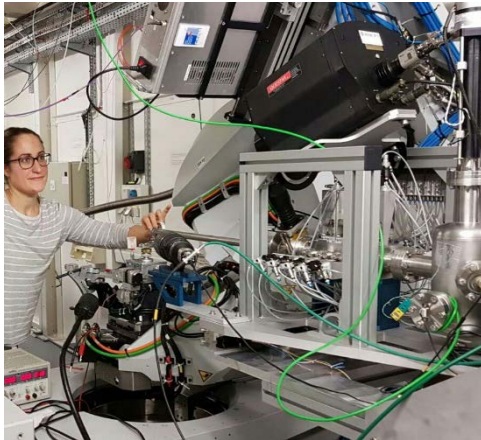


Li₄Mn₂O₅ : utilisation du RMC pour modéliser la PDF



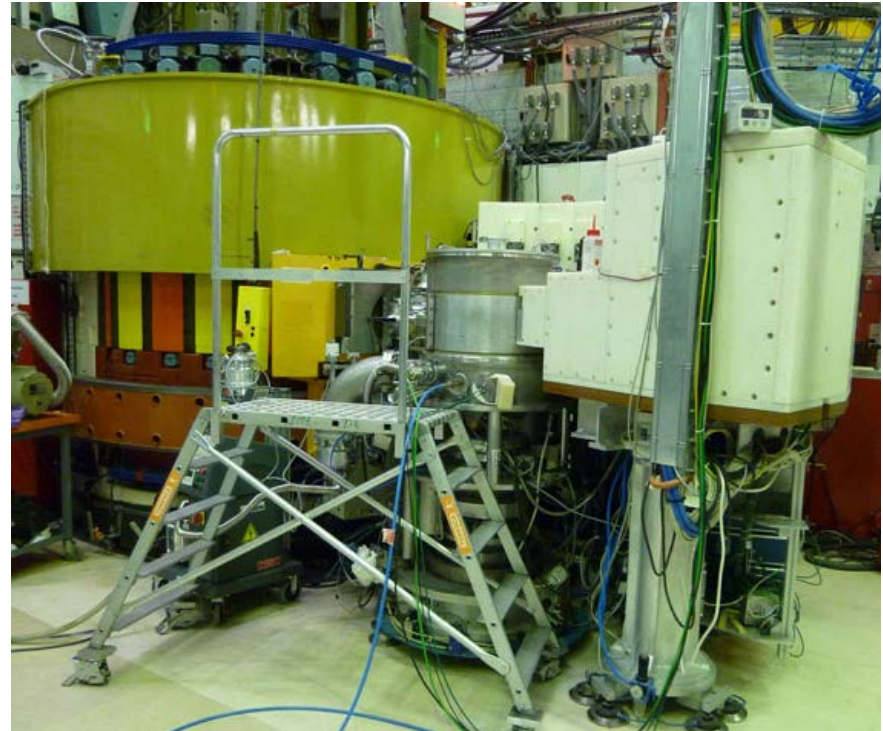
Structure type NaCl désordonnée
1/6 lacunes sur site anion
2/3 Mn remplacé par Li
Synthétisé par mécano-chimie

X-PDF

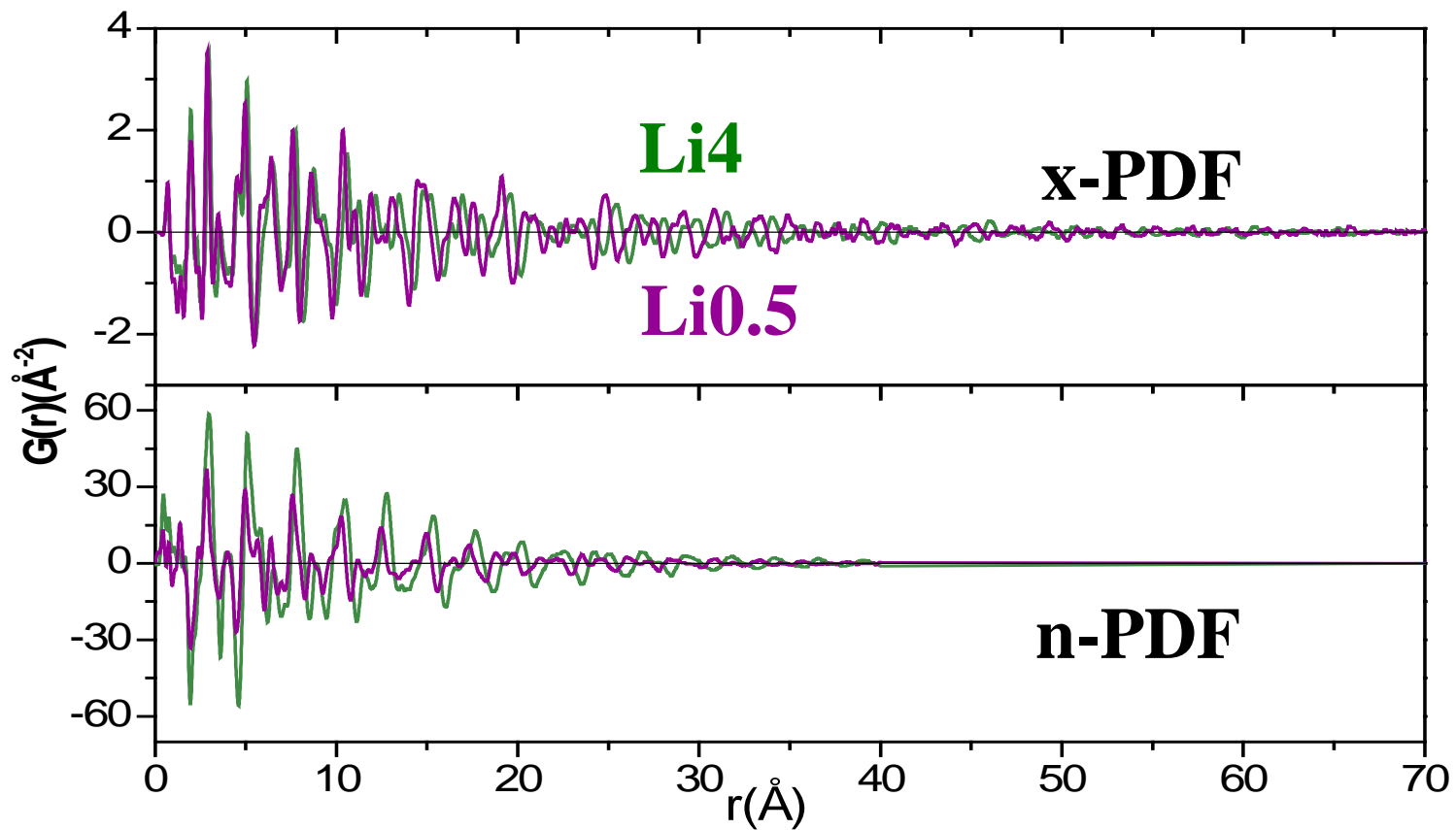


- $\lambda = 0.5 \text{ \AA}$, $E = 25 \text{ keV}$
- $Q_{\text{max}} = 25 \text{ \AA}^{-1}$

N-PDF

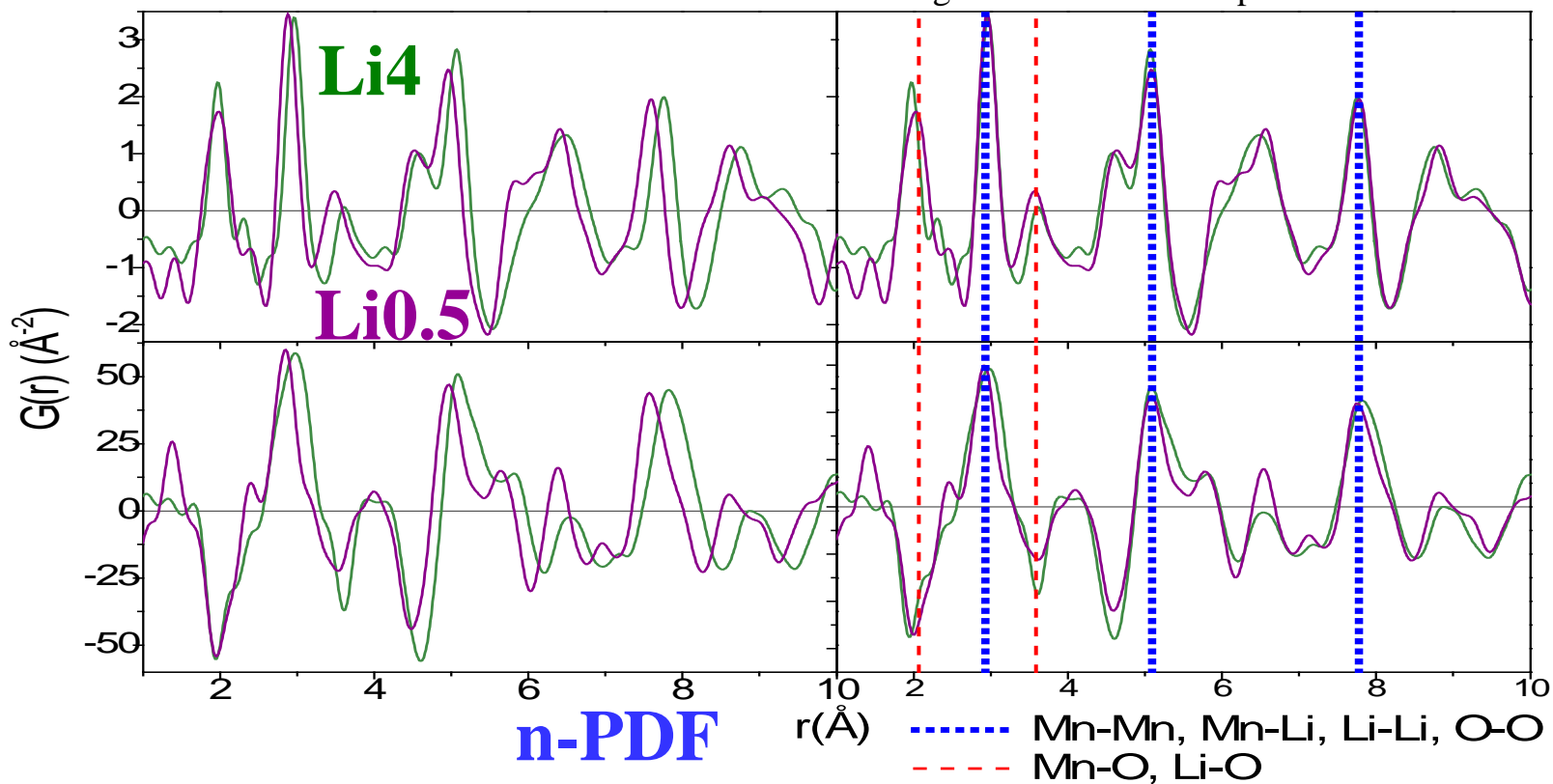


- $\lambda = 0,5 \text{ \AA}$,
- $Q_{\text{max}} = 25 \text{ \AA}^{-1}$

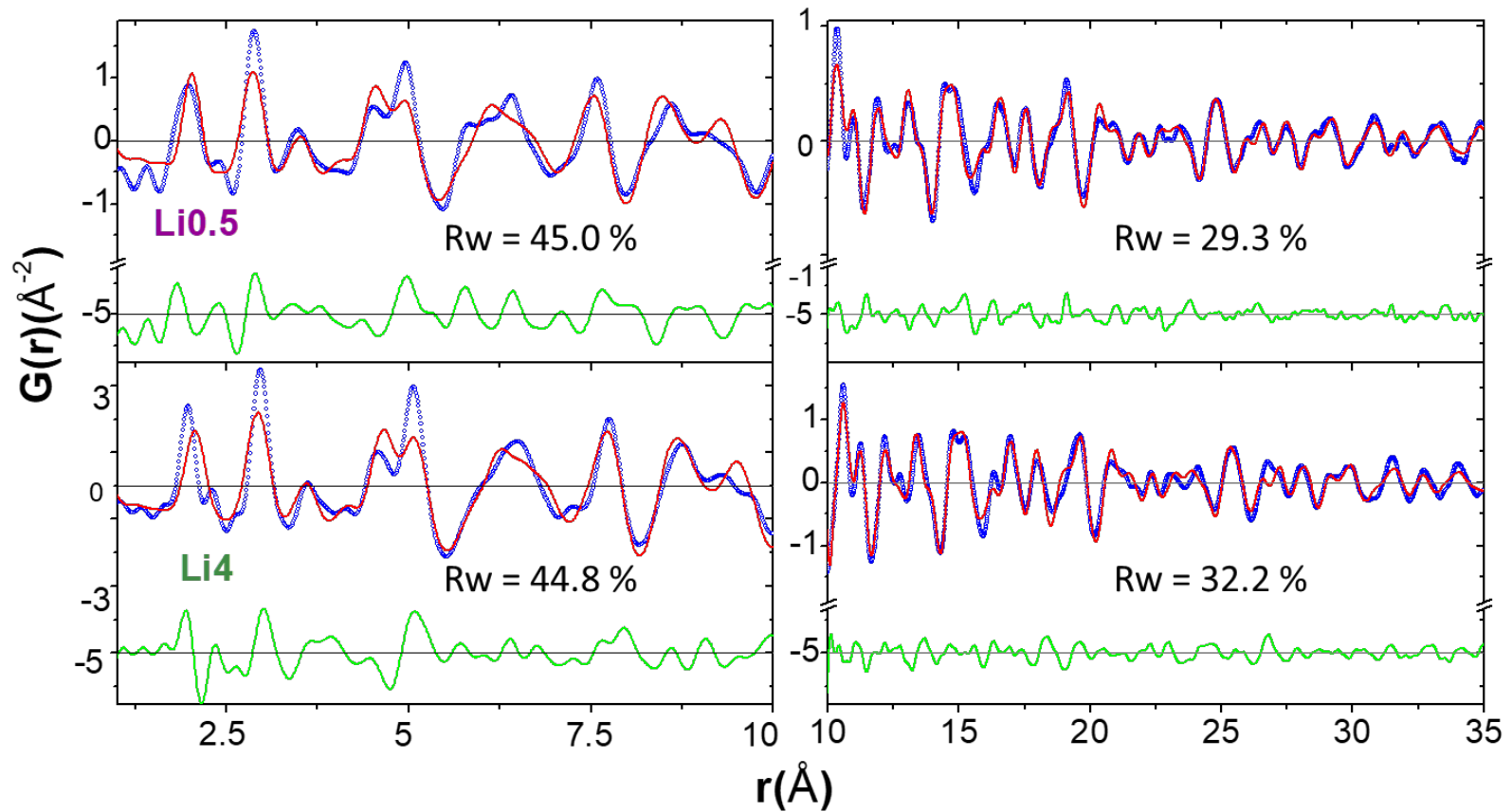


x-PDF

r-range rescaled with cell parameters

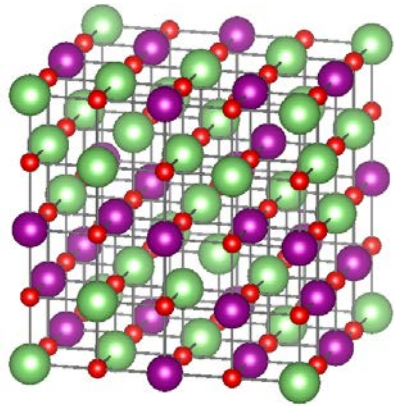


x-PDF: fit moindres carrés



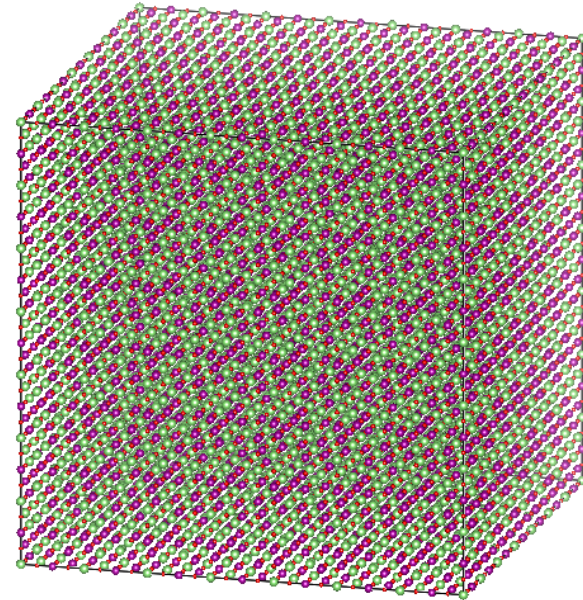
PDFgui: C.L. Farrow et al. *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 335219

Utilisation de l'optimisation par RMC



« Rietveld » moindres carrés

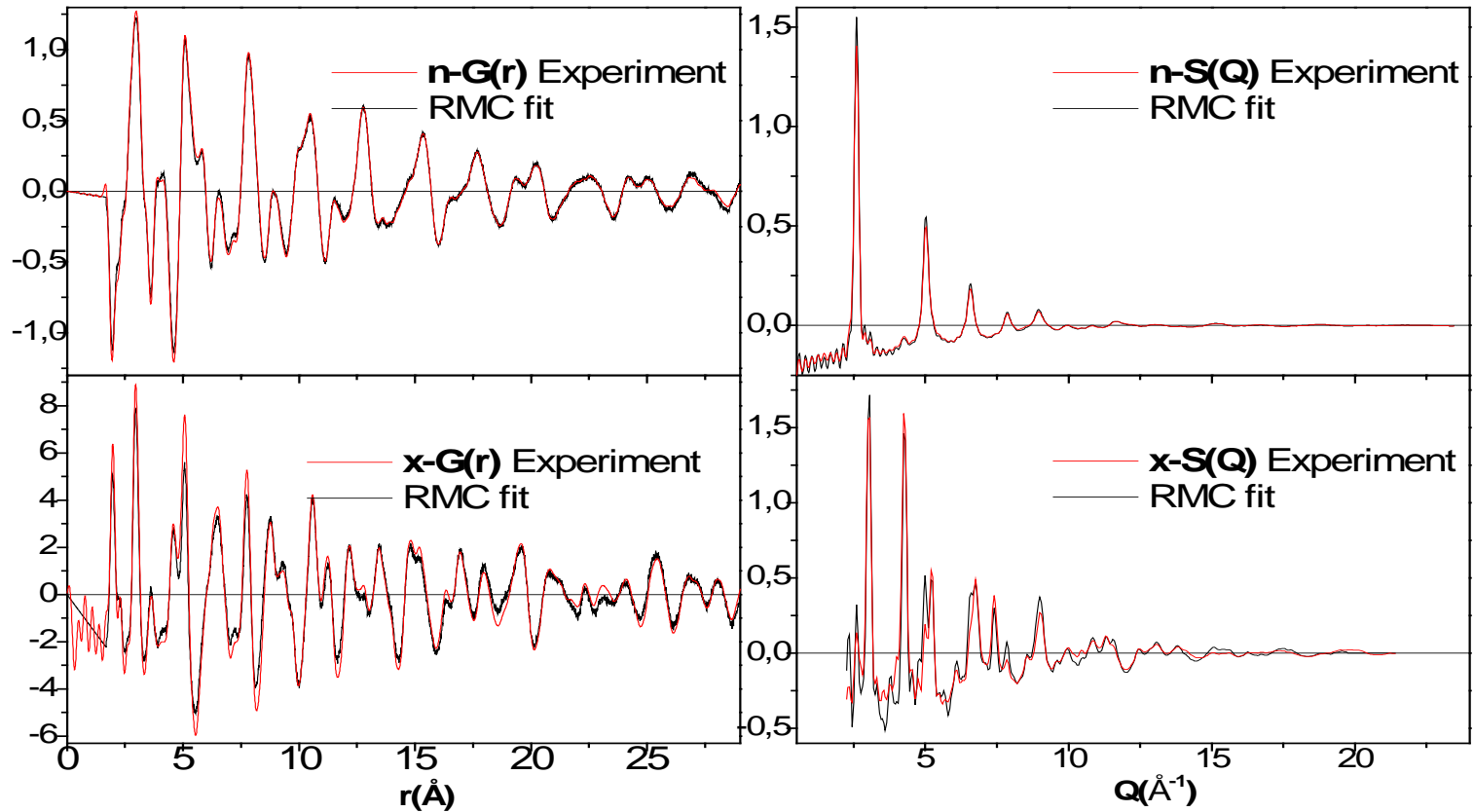
- Petit nombre de paramètres, fortes contraintes.
- Risque de biaiser la solution,
- trop de corrélations entre paramètres



Monte Carlo Inverse (RMC)

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

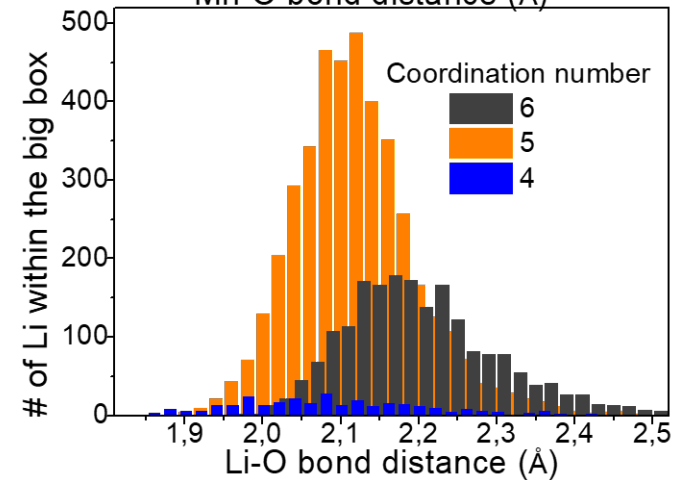
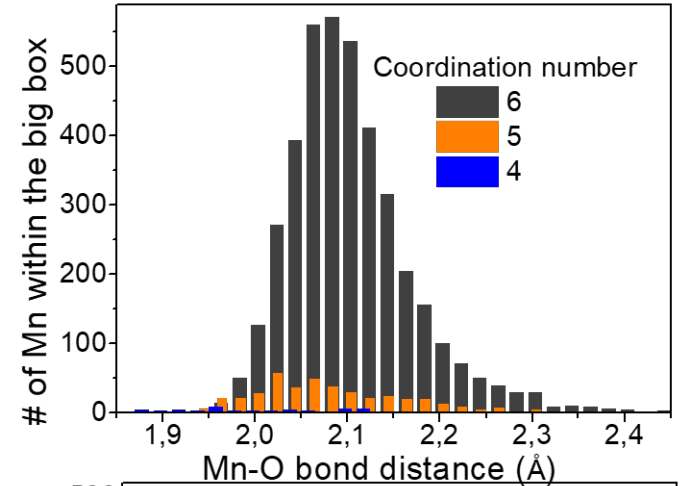
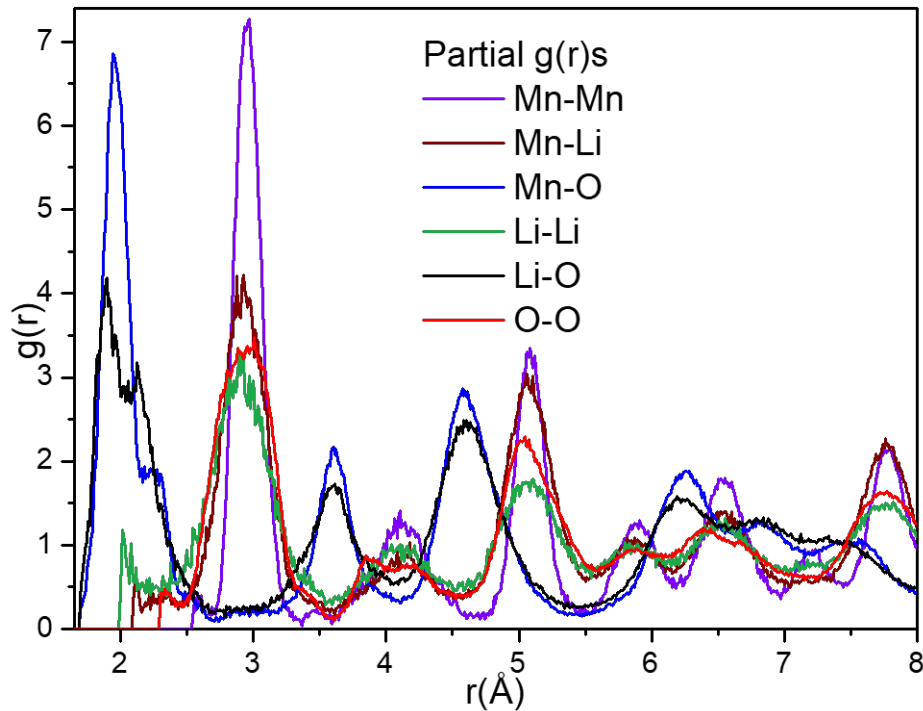
Résultat du fit RMC, x-PDF & n-PDF



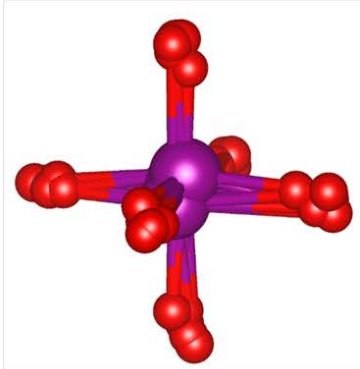
Environ 21000 atomes, maille 14x14x14 / MnO

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

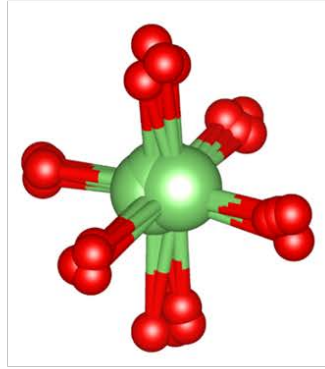
Analyse de la configuration atomique



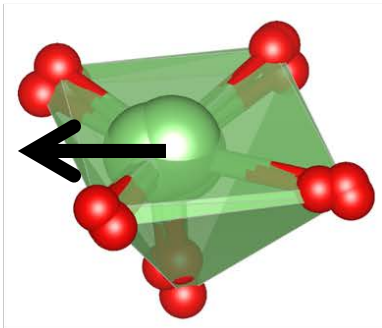
Coordinations cationiques



$d_{Mn-O} = 2.05-2.15 \text{ \AA}$

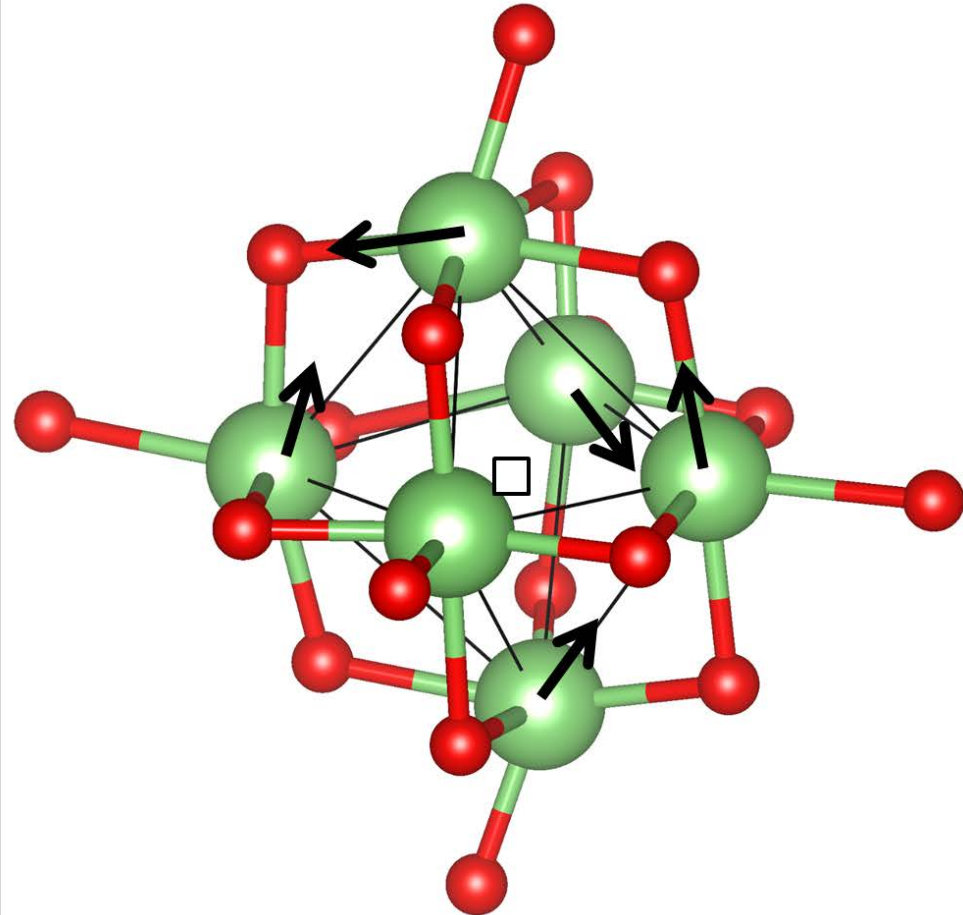


$d_{Li-O} 6CN = 2.125-2.25 \text{ \AA}$

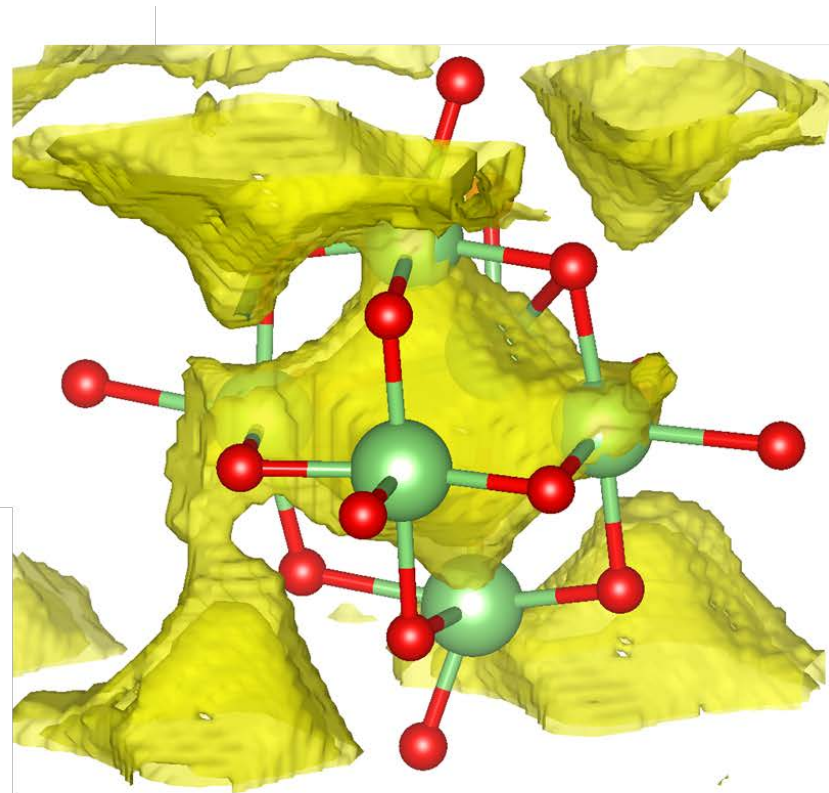
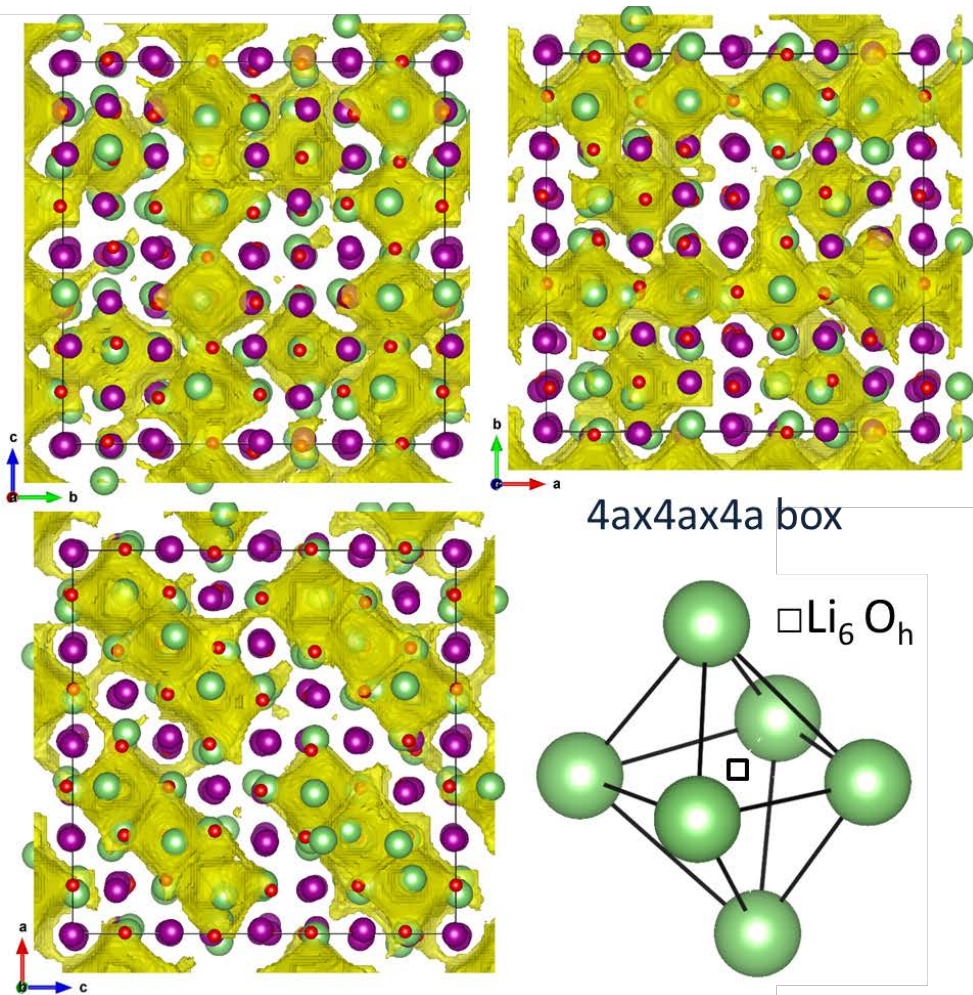


2x $d_{Li-O} 5CN$, short $\sim 1.9-2.05 \text{ \AA}$

3x $d_{Li-O} 5CN$, long $\sim 2.05-2.3 \text{ \AA}$



Chemins des ions Li^+ dans la charpente, carte BVS



Merci à...

E. Elkaim

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 !