

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Boudiaf-M'sila
Faculté de Sciences et Sciences de l'Ingénieur
Département de Physique

Mémoire présenté par :

Mme MEGAG Nafissa
Pour obtenir le titre de Magistère

Spécialité : Physique
Option : Physique et Chimie des Matériaux

Thème

**Contribution à l'étude structurale *ab initio*
de composés sous forme de poudre
par diffraction des rayons X**

Sous la direction de : Dr H. LATELLI

Devant le jury composé de :

Président :	Dr Y. BENARIOUA, M.C, Université de M'sila
Examineurs :	Dr Dj. BELBACHA, M.C, Université de Batna
	Dr A. MERROUCHE, M.C, Université de M'sila
	Dr A. OUALI, CC, Université de M'sila
Rapporteur :	Dr H. LATELLI, CC, Université de M'sila
Invité :	Dr A. TAIBI, CC, Université de M'sila

Année 2003/2004

A mes très chers parents

En témoignage de ma reconnaissance

Pour tout ce que je dois.

A toute ma famille

Mon fils et mon mari,

Mes frères et mes sœurs.

Remerciements

Je dédie ce travail à monsieur H. Latelli qui m'a invité à la recherche sur ce sujet, Monsieur S. Ouhenia qui m'a dirigé. Je ne peux, en quelques mots, leur exprimer ma reconnaissance pour leur compétence, leur encouragement et leurs précieux conseils durant le déroulement de ce travail. Qu'ils soient certains de ma gratitude.

Que Monsieur le docteur Y. BENARIOUA trouve ici l'expression de mes remerciements pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Je veux aussi remercier Messieurs:

Le Docteur Dj. BELBACHA, le Docteur A. MERROUCHE, le Docteur A. OUALI et le Docteur A. TAIBI pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de participer à ce jury.

Sommaire

Introduction	01
I. Généralités	03
I.1. L'intensité diffractée par un cristal périodique	03
I.1.1. Le facteur de diffusion atomique	03
I.1.2. Le facteur de structure	05
I.1.3. Le facteur de température	06
I.1.4. Le facteur de forme	07
I.1.5. L'expression de l'intensité diffractée	08
I.2. Conditions géométriques de la diffraction	09
I.3. L'origine des profils de raies de diffraction	11
I.3.1. L'origine de $g(x)$	12
I.3.2. L'origine de $f(x)$	13
I.4. Paramètres définissant un profil de raies	14
I.5. La modélisation des raies de diffraction	14
I.5.1. La décomposition des diagrammes de poudre	15
I.5.2. L'affinement de profil avec contrainte de maille (whole pattern fitting)	17
I.5.3. L'affinement de structure par la méthode de Rietveld	18
I.6. Le code utilisé dans les méthodes de l'affinement	20
I.7. La modélisation des paramètres	23
I.7.1. La modélisation du fond continu	23
I.7.2. Le facteur de la structure	23
I.7.3. L'orientation préférentielle	24
I.7.4. L'asymétrie des pics de diffraction	25
I.7.5. La correction du déplacement systématique des pics	26
I.7.6. La correction de Lorentz polarisation	27
I.7.7. Modélisation de la microstructure	28

I.8. Les facteurs d'accords utilisées dans les méthodes d'affinement	28
I.9. Précision et exactitude	32
I.10. L'indexation automatique des diagrammes de poudre	32
I.10.1. Les principes des méthodes utilisées	32
I.10.2. Les critères de qualité	34
II. La détermination structurale <i>ab initio</i> à partir de la diffraction par poudres	35
II.1. L'origine de la résolution instrumentale <i>ab initio</i>	35
II.2. Acquisition des données	35
II.3. Stratégie d'une détermination structurale <i>ab initio</i> à partir de la diffraction par les poudre	36
II.3.1. Consultation de la base de données PDF2-ICCD	37
II.3.2. Reconstruction de l'espace tridimensionnel par les méthodes d'indexation détermination de groupe d'espace	37
II.3.3. Affinement de profil avec contrainte de maille (whole pattern fitting)	38
II.3.4. Recherche du modèle structural	39
II.3.5. Affinement par la méthode de Rietveld	40
II.4. Logiciels utilisés pour l'indexation et la détermination du groupe d'espace à partir de la diffraction par les poudres	40
II.4.1. CRYSFIRE	40
II.4.2. CHEKCELL	40
III. Résultats et discussions	41
III.1. L' ammonium Zinc Sulfate hydraté	41
III.1.1. La détermination de la position des raies	41
III.1.2. L'indexation du diagramme de poudre par les programmes intégrés par CRYSFIRE	43
III.1.2.1. DICVOL91	43
III.1.2.2. ITO	43
III.1.2.3. TREOR.	43
III.1.2. Analyse des résultats obtenus	44

III.1.3. La détermination des groupes d'espace	46
III.1.4. L'affinement de profil par contrainte de maille (whole Pattern Fitting)	47
III.1.5. L'analyse des résultats obtenus	50
III.2. Le Palladium Amine Chronium Oxyde $[Pd(NH_3)_4]Cr_2O_7$	51
III.2.1. La détermination de la position des raies	51
III.2.1.2. L'indexation du diagramme de poudre par les programmes intégrés par CRYSFIRE	52
III.2.2.1. DICVOL91	52
III.2.2.2. ITO	52
III.2.2.3. TREOR	52
III.2.2. Analyse des résultats obtenus	53
III.2.3. La détermination des groupes d'espace	55
III.2.4. L'affinement de profil par contrainte de maille (whole Pattern Fitting)	55
III.2. 5. L'analyse des résultats obtenus	58
Conclusion	59
Bibliographie	60

Introduction

L'essor de la chimie moderne de l'état solide et de la technologie en générale, doit beaucoup à l'usage intensif de l'analyse structurale à partir de données de la diffraction par un monocristal. Toutefois les solides pour lesquels il est difficile de faire croître des cristaux ou ceux qui présentent des imperfections structurales ont souvent été délaissés, en raison des difficultés inhérentes à une analyse radiocristallographie à partir des données issues de la diffraction par un polycristal. Les deux dernières décennies ont vu les méthodes d'études des diagrammes de diffraction par une poudre, progresser d'une façon significative, notamment grâce à la puissante méthode de Rietveld (1969).

La diffraction par les poudres, bien qu'ancienne, n'est pas une technique en voie de disparition, au contraire. Grâce à une série de développements spectaculaires récents, cette technique est devenue encore plus essentielle et incontournable dans le domaine général de la caractérisation des matériaux. C'est la technique la plus utilisée pour un premier contact avec une phase solide.

Cette évolution, rendue possible principalement par les progrès spectaculaires dans le domaine de l'informatique, ce qui a facilité les tâches de l'indexation et l'affinement d'un spectre des rayons. Sans aucun doute, ces développements sont de premières importances pour l'étude de classes de solides bien connues pour leurs faibles aptitudes à former des cristaux manipulables. On peut citer dans le domaine, les solides synthétisés par des voies chimiques douces, les précurseurs d'oxydes à cristallisation fine, tels que les hydroxynitrates métalliques de faible stabilité thermique ou encore les solides résultants de la transformation de phase avec fragmentation.

Nous nous sommes proposés d'indexer un diagramme de diffraction des rayons X et déterminer le groupe d'espace d'un composé dont la maille est inconnue, puis affiner le profil avec contrainte de maille (whole pattern fitting). Cette procédure constitue l'étape la plus intéressante dans la démarche de détermination *ab initio* d'une structure inconnue à partir des seules données de poudre. Cette étude sera représentée, après une introduction, en trois chapitres.

Pour le premier chapitre, Nous avons introduit des notions de base, que nous estimons très utiles à la compréhension du restant de ce mémoire. Il concerne le traitement des données de diffractions des rayons X, en particulier les différentes techniques d'optimisation et du traitement de l'information contenue dans un spectre de diffraction et l'outillage mathématique utilisé dans le fitting des profils des raies.

Dans le deuxième chapitre, nous avons discuté la détermination structurale *ab initio* à partir de la diffraction des rayons X par poudres, en concentrant sur la détermination de la maille, le groupe spatial ainsi que l'affinement global du profil avec contrainte de maille. Tandis que les résultats obtenus feront l'objet du troisième chapitre.

Enfin, le travail est terminé par une conclusion générale.

I. Généralités

I.1. L'intensité diffractée par un cristal périodique

I.1.1. Le facteur de diffusion atomique

L'interaction des photons avec la matière se fait essentiellement avec les électrons ainsi, pour une intensité incidente I_i , l'intensité diffusée I_{diff} par un électron par unité d'angle solide peut s'écrire (figure I-1) :

$$I_{diff} = I_i r_0^2 P \quad ; \quad (I-1)$$

où $r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$ est le rayon classique de l'électron, m et e étant respectivement la masse et la charge de l'électron et, c est la vitesse de la lumière. P est le facteur de polarisation dépendant de la polarisation de l'onde incidente et la direction de diffusion, relativement à la polarisation.

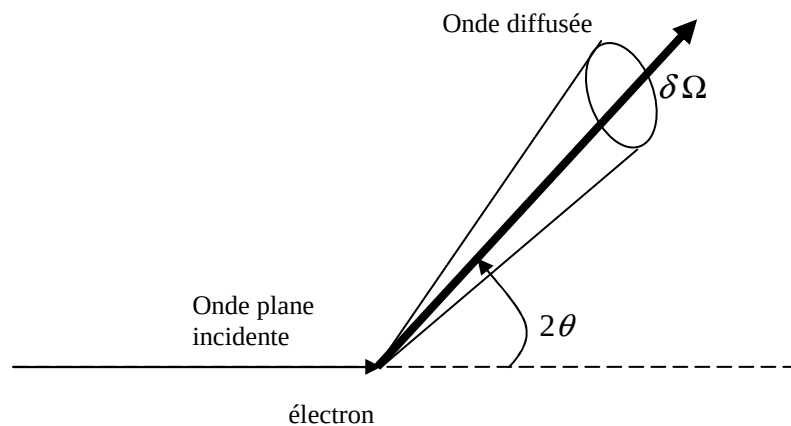


Figure I.1 : Diffusion d'une onde plane par un électron isolé. L'angle entre l'onde plane incidente et la direction de diffusion envisagée est notée 2θ .

Pour calculer la diffusion en provenance d'un atome, il faut tenir compte des interférences entre les ondes diffusées par tous les électrons. Lorsque deux diffuseurs s'interfèrent, la différence de phase entre les deux intensités diffusées s'écrit (figure I.2)

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (O'B - OA) = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r} \quad (I-2)$$

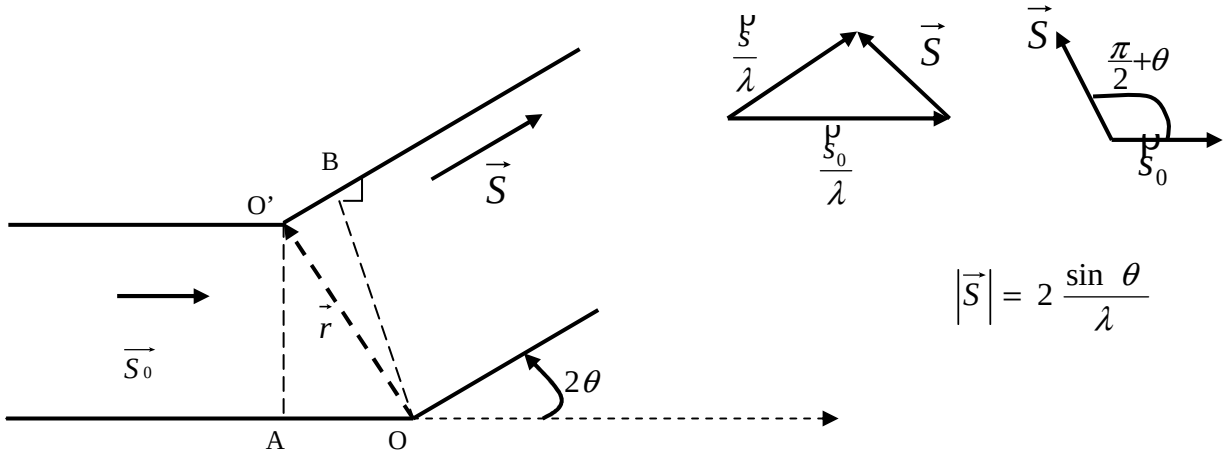


Figure I.2 : Interférence entre deux onde diffusées en O et en O'. Les vecteurs $\vec{s}$ et $\vec{s}_0$ sont respectivement les vecteurs unitaires définissant les ondes incidentes et diffusées. λ est la longueur d'onde des rayons.

Le vecteur de diffusion, qui indique dans l'espace réciproque la direction de diffusion, est alors défini par $\vec{S} = \frac{1}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0)$, et nous pouvons donc écrire :

$$\delta = 2\pi \vec{S} \cdot \vec{r} \quad (I-3)$$

L'intensité totale diffusée dans la direction $\vec{S}$ peut donc s'écrire sous la forme d'une intégrale sur l'ensemble des électrons sur la densité électronique [1] :

$$I_{diff} = I_i r_0^2 P \int \rho(\vec{r}) e^{i\delta} d\vec{r} = I_i r_0^2 P \int \rho(\vec{r}) e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (I-4)$$

Cette expression est générale, donc valable aussi bien pour un solide macroscopique que pour un simple atome. Mathématiquement parlant, elle exprime que l'intensité diffusée est proportionnelle à la transformée de Fourier de la densité électronique en fonction des vecteurs $\vec{S}$ de l'espace réciproque considéré :

Dans le cas d'un atome, la densité électronique possède en première approximation une symétrie sphérique et l'intensité diffusée par un atome est appelée facteur de diffusion atomique f , et ne dépend que de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$. La figure I.3 donne quelques exemples de facteurs de diffusion atomique. Les atomes les plus lourds ont une décroissance de facteur de diffusion moins rapide, à cause de la plus grande densité électronique (relative) au centre de l'atome.

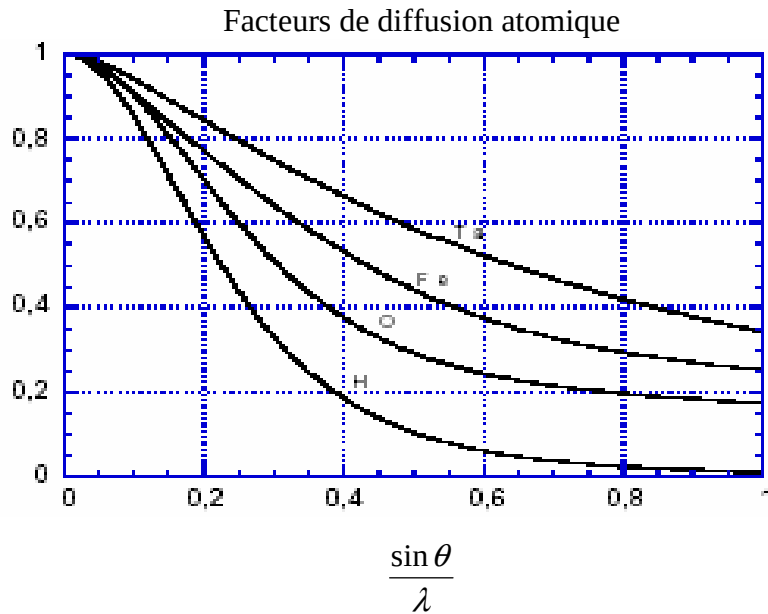


Figure I.3 : Facteurs de diffusion atomique pour quelques atomes (normalisé par rapport au nombre total d'électrons).

I.1.2. Le facteur de structure

Soit un cristal, celui-ci décrit comme étant la répétition d'une maille dans laquelle se trouvent des atomes i aux positions $\vec{r}_i$. La contribution à l'amplitude diffusée par cette maille est donc proportionnelle à la somme $F(\vec{S})$ des contributions de chacun des atomes :

$$F(\vec{S}) = \sum_{\text{atome } i} f_i\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_i} \quad (\text{I-5})$$

Cette somme des contributions de chaque atome peut se représenter dans le plan complexe par des vecteurs, comme le montre la figure I.4.

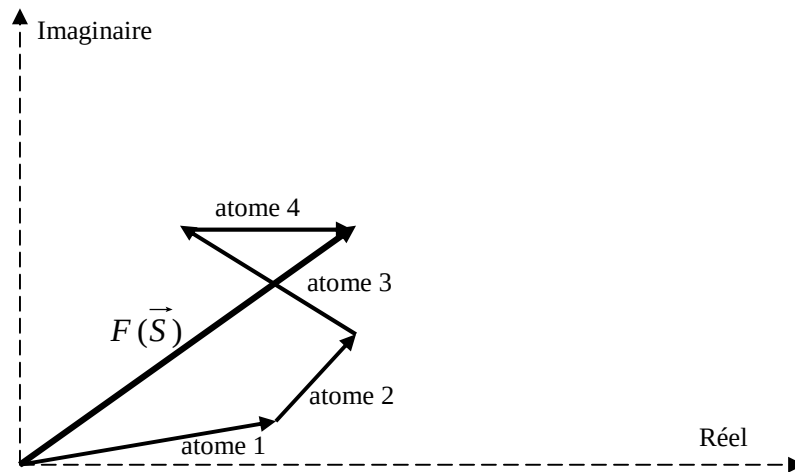


Figure I.4 : Représentation du facteur de structure dans le plan complexe, somme des contributions de chacun des atomes.

Le module de la contribution de chaque atome est directement proportionnel à son facteur de diffusion atomique. Par contre, la phase de cette contribution est a priori quelconque et dépend de la position des atomes. Il est néanmoins possible, et même fréquent, d'avoir des restrictions sur cette phase en tenant compte des symétries de la maille. Ainsi que pour une maille centrosymétrique la somme des deux contributions $e^{i2\pi\vec{S}\cdot\vec{r}_i}$ et $e^{-i2\pi\vec{S}\cdot\vec{r}_i}$ des deux atomes symétriques est égale à $\cos(2\pi\vec{S}\cdot\vec{r}_i)$, donc réelle. Ainsi la phase des facteurs de structures de cristaux centrosymétriques est donc toujours 0 ou π .

Nous n'avons jusqu'ici envisagé que des atomes immobiles en fait, si l'on tient compte de leurs vibrations, il faut tenir compte d'un facteur de température. Ce facteur permet également de tenir compte du désordre statique pouvant exister dans le matériau.

I.1.3. Le facteur de température

Ce facteur de température est un terme d'amortissement de l'intensité diffusé modélisant une distribution gaussienne du position de l'atome autour de son position d'équilibre $\vec{r}_i$. Le facteur de structure du cristal est alors défini par :

$$F(\vec{S}) = \sum_{\text{atome } i} f_i \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_i} e^{-B_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} ; \quad (\text{I-6})$$

où B_i est le facteur de température isotrope de l'atome i .

Pour une distribution générale, anisotrope, de l'atome autour de sa position d'équilibre, il faut 6 coefficients pour définir l'ellipsoïde de vibrations de l'atome dans l'espace. Le facteur de structure s'exprime alors par [1]:

$$F(\vec{S}) = \sum_{\text{atome } i} f_i \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_i} e^{-2\pi^2 \underline{\underline{B}}_i \vec{S}} ; \quad (\text{I-7})$$

où

$$[\underline{\underline{B}}] = \begin{bmatrix} u_{11} & u_{12} & u_{13} \\ u_{21} & u_{22} & u_{23} \\ u_{31} & u_{32} & u_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{I-8})$$

I.1.4. Le facteur de forme

Pour tenir compte de l'ensemble du cristal, il faut ajouter une somme sur l'ensemble des mailles du cristal et l'amplitude diffusée de la direction $\vec{S}$ devient proportionnelle à :

$$A(\vec{S}) = \sum_{\text{maille } j} \sum_{\text{atome } i} f_i \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) \exp[2i\pi \vec{S} \cdot (\vec{r}_i + \vec{R}_j)] \exp\left(-B_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (\text{I-9})$$

L'amplitude diffusée est donc le produit de facteur de structure $F(\vec{S})$ et du facteur de forme:

$D = \sum_{\text{mailles}} e^{i\pi \vec{S} \cdot \vec{R}_j}$. Ce dernier facteur tend pour un cristal "infini" vers une fonction peigne de

Dirac, une fonction qui est non nulle uniquement pour tous les points où $\vec{K}$ est tel que :

$$\vec{S} \cdot \vec{a} = h, \quad \vec{S} \cdot \vec{b} = k \quad \text{et} \quad \vec{S} \cdot \vec{c} = l$$

où $\vec{a}, \vec{b}$ et $\vec{c}$ sont des vecteurs définissant le réseau du cristal et h, k et l des nombres entiers. La diffusion $\vec{S}$ est alors noté $\vec{h}$, vecteur de diffraction du cristal des indices h, k et l représentant les coordonnées de $\vec{h}$ dans le réseau réciproque :

$$\vec{h} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*. \quad (\text{I-10})$$

Le facteur de forme est alors égal au nombre total de maille de cristal N_{mailles} pour tous les points de diffraction. En fait, cette expression de $\vec{h} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ pour laquelle il y a diffraction correspond à une condition de réflexion du faisceau incident sur un plan dense du cristal, le vecteur $\vec{h}$ étant perpendiculaire à ce plan. Un exemple est présenté pour un réseau orthorhombique de la figure I.5.

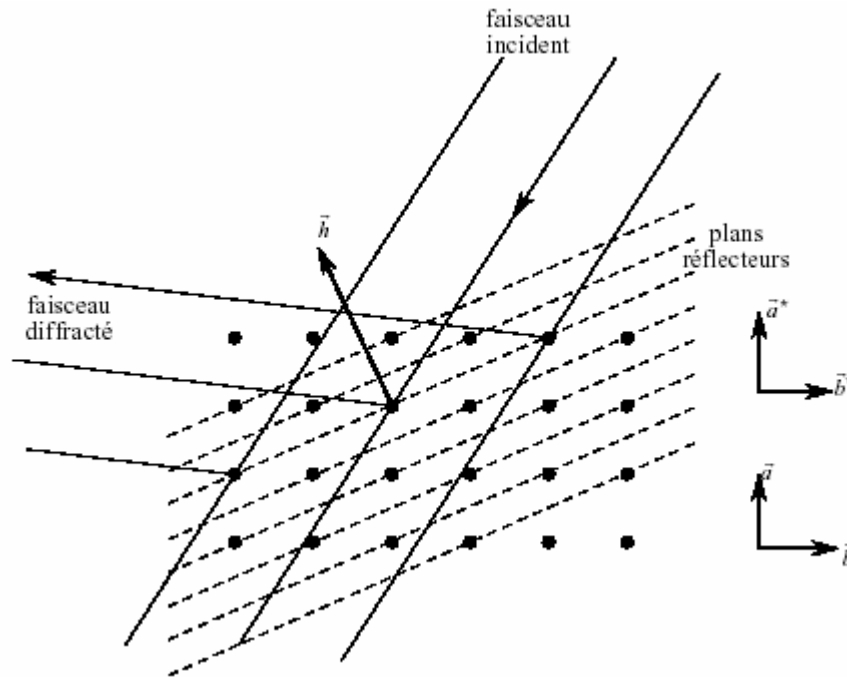


Figure I.5 : La diffraction d'un faisceau de rayons x correspond à une réflexion de l'onde incidente sur des plans atomiques denses. Ici le plan présenté correspond à la réflexion $(hkl) = (2 -1 0)$. Les réflexions du faisceau sur les atomes d'un des plans dense sont indiquées ici.

I.1.5. L'expression de l'intensité diffractée

Finalement, en tenant compte de l'ensemble des facteurs intervenant en diffraction l'intensité diffractée est, en un nœud (hkl) donné des réseaux réciproques égal à :

$$I = \frac{\lambda^3 e^4}{m^2 c^4} N_{\text{mailles}} LPTEF(\vec{h}) ; \quad (\text{I-11})$$

où

L est le facteur de Lorentz [2].

P est le facteur de polarisation [3].

T est le facteur de transmission qui reflète la faculté qu'a le cristal à absorber les rayons X.

E est le facteur d'extinction, qui dépend de la qualité du cristal de l'intensité de la réflexion considérée.

I.2. Conditions géométriques de la diffraction

La méthode des poudres utilise un rayonnement X monochromatique et un échantillon sous forme de poudre, cette dernière peut être une substance solide divisée en très petites particules homogènes comme elle peut s'agir d'une pièce de métal de céramique ou de polymère, les paramètres importants pour définir la notion de poudre pour une expérience de diffraction sont le nombre et la taille des particules individuelles qui constituent le solide et non pas leur degré d'accrétion. Une poudre idéale pour une expérience de diffraction est constituée d'un très grand nombre de petites cristallites aléatoirement orientées les unes par rapport aux autres. Dans ce cas il y a toujours quelques cristallites qui ont l'orientation requise pour diffracter.

L'aspect géométrique de la diffraction par les poudres est représenté à l'aide de la sphère d'Ewald, lorsqu'on permet à chaque vecteur $\vec{H}_{hkl}$ du réseau réciproque de prendre toutes les orientations possibles (fig. I.6).

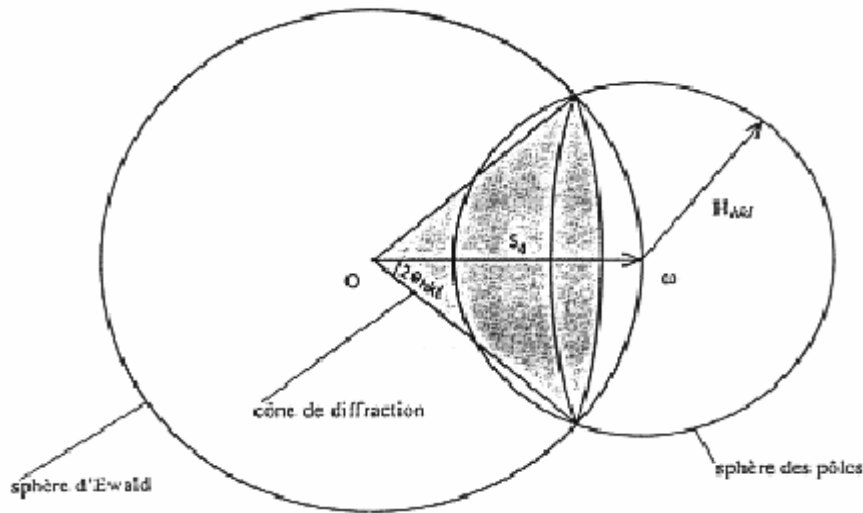


Figure I.6 : Représentation géométrique de la diffraction par les poudres –sphère d'Ewald et sphère des pôles [4]

Les extrémités des vecteurs $\vec{H}_{hkl}^w$ se trouvent alors localisées sur une même sphère, dite sphère de pôles hkl, de centre w et de rayon $|\vec{H}_{hkl}^w|$. Chaque sphère résultante intercepte la sphère d'Ewald suivant un petit cercle; les rayons diffractés étant répartis sur un cône, appelé cône de diffraction; dont l'axe est la direction du faisceau incident, et le demi angle au sommet est $2\theta_{hkl}$. Dans ces conditions, lorsque les extrémités des vecteurs des sphères des pôles se situent sur le cercle, la loi de Bragg est vérifiée [5]. Celle-ci établit que, pour une longueur d'onde λ et un angle $2\theta_{hkl}$ entre le faisceau incident et le faisceau diffracté par les atomes des plans hkl, distants d'une longueur d, il existe la relation:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda ; \quad (\text{I.12})$$

où n est l'ordre de la réflexion.

Dans le cas idéal où l'orientation des cristallites est aléatoire, les extrémités des vecteurs $\vec{H}_{hkl}^w$ couvrent toutes les sphères des pôles. Dans ce cas d'orientation préférentielle, les extrémités des vecteurs sont rassemblées autour de quelques points S; ce qui est le cas des échantillons polycristallins fortement texturés. En fait, une représentation géométrique si dessus

est trop simplifiée pour décrire les phénomènes de diffraction des rayons X par les poudres. Elle doit réaliser trois conditions fondamentales :

1- les dimensions des cristallites sont considérées infinies (par rapport aux distances entre deux centres diffractant en positions adjacentes) pour que leur nombre soit très grand dans la zone irradiée donnant des raies continues,

2- un ordre tridimensionnel parfait,

3- les dimensions de l'échantillon sont négligeables et l'appareillage ne possède aucune aberration.

Les trois conditions ne sont jamais réalisées car :

- la condition (1) n'est plus satisfaite, la formule de Scherrer [6] montre d'une façon approximative que la taille des cristallites est inversement proportionnelle à la largeur d'une réflexion.
- la condition (2) n'est plus vérifiée lorsque l'échantillon présente des imperfections cristallines qui peuvent être de natures diverses comme :
 - les déformations du réseau induites par des micros contraintes internes, dislocations des défauts de surface.
 - les défauts d'empilement.
- la condition (3) : chaque instrument présente ses propres aberrations qui influent sur le domaine spectral utilisé, ça implique que la condition (3) n'est jamais satisfaite. Celles ci effectuent à la fois, la forme, la largeur et la position des raies de diffraction. La somme de ces effets est représentée par une fonction $g(x)$ ou une fonction de résolution instrumentale.

I.3. L'origine des profils de raies de diffraction

Les techniques de traitement des diagrammes de poudre reposent essentiellement sur des méthodes d'ajustement de modèles calculés aux données observées afin d'obtenir l'information recherchée (paramètres de maille, distance et angle de liaison, taille des particules, fractions massiques etc...). Ceci ne peut, bien évidemment, être fait sans une connaissance a priori de la contribution de chacun des effets mentionnés dans le paragraphe précédent sur le profil des raies observées $h(x)$. Car nous avons vu que le profil $h(x)$ est une composition de deux profils de nature différente : $f(x)$; représente les imperfections structurales propres à l'échantillon (condition 2) et $g(x)$; la fonction instrumentale (condition 3).

L'opération mathématique qui relie ces trois fonctions de profils est un produit de convolution [7] :

$$h(x) = f(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(x - y)dy \quad ; \quad (I-13)$$

où les variables x et y définissent la position angulaire de chaque point de profil et ont les mêmes dimensions que 2θ , θ étant l'angle de Bragg.

I.3.1. L'origine de $g(x)$

Les sources d'aberration instrumentales diffèrent d'une technique à l'autre (géométrie de Bragg –Brentano chambre de Guinier etc...). La fonction instrumentale $g(x)$ est la résultante de plusieurs aberrations de type géométrique (divergence du faisceau, l'écart à l'alignement du système optique, dimension non nulle de la source, largeur de la fonte d'analyse, écart à la planéité de la source irradiée), ou physique comme la largeur du domaine spectral et les effets d'absorption de l'échantillon [8-10].

Il est intéressant de préciser ici que $g(x)$ dépend de l'angle de Bragg. La variation de la largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum) des raies de diffraction est généralement représentée par la relation de Cagliotti et al [11]

$$FWHM^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad ; \quad (I-14)$$

où U, V et W sont des constantes.

Par ailleurs, la fonction $g(x)$ est accessible expérimentalement grâce à un échantillon bien cristallisé, sans défaut, et si possible de même nature que le solide étudié.

I.3.2. L'origine de $f(x)$

Lorsqu'on utilise des diffractomètres à haute résolution, il est courant d'observer que les formes ou les largeurs des raies ne correspondent pas à la fonction de résolution instrumentale telle qu'on peut mesurer par exemple à l'aide d'un échantillon de référence. Cet élargissement provient essentiellement de deux effets :

a) l'élargissement dû à la taille des domaines cohérents. Pour des petites particules, l'hypothèse usuelle d'un réseau réciproque infini n'est plus valide. Dans ce cas, les points du réseau réciproque ne sont plus représentés par une fonction de Dirac. Ces points présentent une taille finie qui dépend de la taille moyenne des domaines cohérents. Une analyse de cet élargissement dû à Scherrer donne [6] :

$$\Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{T \cos \theta} \quad ; \quad (I-15)$$

où T est l'épaisseur du domaine cohérent et K une constante sans dimension voisine de l'unité, qui dépend de la forme des cristallites et porte le nom de Scherrer.

b) l'élargissement de distorsion (ou de micro contrainte). Cet élargissement est défini dans l'espace réel par les variations qui peuvent être produites par les distorsions cristallines non uniformes telles que générées par les contraintes externes, par les défauts cristallins (dislocations) ou par les fluctuations locales de composition (solution solide).

On peut montrer que :

$$\Delta(2\theta) = 4 \varepsilon \operatorname{tg} \theta \quad ; \quad (\text{I-16})$$

où ε est la déformation relative.

La variation de la largeur des raies avec l'angle est plus importante que dans le cas précédent. A ce point, il est inutile de remarquer que les deux effets de taille et de distorsion peuvent être présents à la fois dans un même échantillon. La mesure des tailles et des distorsions, par exemple pour déterminer la morphologie anisotrope de particules, à partir de données de diffraction n'est pas une chose facile et diverses méthodes de complexités variables ont été proposées [12,13].

Les techniques les plus anciennes sont basées sur l'analyse des profils individuels et requièrent la détermination préalable de la largeur de chacune des raies du diagramme expérimental, nous citons le diagramme de Williamson et Hall [14] qui se base sur la relation suivante :

$$\beta \frac{\cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{T} + \varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad . \quad (\text{I-17})$$

I.4. Paramètres définissant un profil de raies

Les paramètres définissant un profil de raies de diffraction des rayons x sont successivement le paramètre de position, dispersion, l'aire et la forme. Le centre de gravité de la réflexion est, aussi parfois employé. Il est défini par :

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\int 2\theta I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)} \quad . \quad (\text{I-18})$$

Ces mesures interviennent dans l'identification de solides, l'indexation d'un diagramme de poudre sert aussi à préciser la nature et la position des atomes, ce qui va permettre d'accéder aux distances interatomiques et les angles de liaison.

I.5. La modélisation des raies de diffraction

Le problème fondamental de la diffraction par les poudres, est le chevauchement des pics de diffraction [15-17]. Toutes les réflexions qui diffractent aux angles voisins se rapprochent

jusqu'à devenir adjacent puis elles se chevauchent et finissent par former un profil continu inexploitable. Ceci explique que la technique des poudres a longtemps été restreinte à l'étude de composées relativement simples, c'est à dire de symétrie élevée. Ce problème met en avant la nécessité d'une résolution instrumentale accrue, en optimisant la fonction $g(x)$, et un traitement mathématique performant c'est à dire capable de restituer de la façon la plus complète les composantes de Bragg pour étudier des échantillons de plus en plus complexes et de résoudre de nombreux problèmes qui ne peuvent être abordés par la technique utilisant des monocristaux.

La première étape de toute analyse d'un diagramme de poudres, consiste à séparer au mieux les contributions des différents plans (hkl) pour avoir accès à l'information cristallographique la plus complète. Selon le but recherché, et selon les informations qu'on possède, on utilise l'une des trois méthodes décrites ci-dessous.

I.5.1. La décomposition des diagrammes de poudre

Le propos de cette méthode est d'ajuster une fonction analytique simple sur chacun des pics de diffraction d'un diagramme. Elle est employée lorsque l'information cristallographique recherchée est totalement manquante et que cette information peut être obtenue à partir de la position, de l'intensité et de la forme d'un nombre limité de raies. Par souci de facilité, il est courant de deviser plus ou moins aléatoirement le diagramme en sous domaines qui sont analysés séparément.

La position approximative des pics de Bragg est facilement repérée visuellement sur un écran graphique en employant des logiciels interactifs dotés d'une interface graphique, puis ajuster par la méthode des moindres carrés au maximum vraisemblance.

Le seul problème affronté par cette méthode réside dans le choix de la fonction mathématique décrivant chaque profil individuel dont il existe plusieurs, les plus simples sont la lorentzienne et la gaussienne [18,19], et la plus employée est la fonction voigt [20]. Divers fonction sont regroupées dans le tableau I.1 ci-dessous.

Fonction		Nomination
a) $\frac{C_0^{\frac{1}{2}}}{H_K \pi^{\frac{1}{2}}} \exp \left[-\frac{C_0 (2\theta_0 - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \right]$	$C_0 = \frac{4}{\ln 2}$	Gaussienne (G)
b) $\frac{C_1^{\frac{1}{2}}}{\pi H_K} \frac{1}{\left[1 + C_1 \frac{(2\theta_t - 2\theta_K)^2}{H_K} \right]}$	$C_1 = 4$	Lorentzienne (L)
c) $\frac{C_2}{\pi H_K} \frac{1}{\left[1 + C_2 \frac{(2\theta_t - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \right]^2}$	$C_2 = 4(2^{\frac{1}{2}} - 1)$	Mod1 Lorentzienne
d) $\frac{C_3^{\frac{1}{2}}}{\pi H_K} \frac{1}{\left[1 + C_2 \frac{(2\theta_t - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \right]^{\frac{1}{2}}}$	$C_3 = 4(2^{\frac{2}{3}} - 1)$	Mod2 Lorentzienne
e) $\eta L + (1 - \eta)G$	$\eta = NA + NB.(2\theta)$ NA et NB paramètres à affiner	Pseudo-Voigt (PV)
f) $\frac{C_4}{H_K} \left[1 + 4(2^{\frac{1}{m}} - 1) \frac{(\theta_t - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \right]^{-m}$	$C_1 = 4 \quad C_4 = \frac{2\sqrt{m} \left(2^{\frac{1}{m}} - 1 \right)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{(m - 0.5)\pi}}$ $m = NA + \frac{NB}{2\theta} + \frac{NC}{(2\theta)^2}$ NA, NB et NC sont les paramètres à affiner	Pearson VII
g) $TCHZ = \eta L + (1 - \eta)G$	$\eta = 1.36603 \quad q = 0.477719 \quad q^2 + 0.1116 \quad q^3$ $q = \frac{\Gamma_L}{\Gamma}$ $\Gamma = (\Gamma_G^5 + A\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + C\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + D\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{0.2}$ $\Gamma_{L^2} = \frac{Xtg \theta + Y}{\cos \theta}$ $\Gamma_L = (Utg^2 \theta + Vtg \theta + W + \frac{Z}{\cos^2 \theta})^{0.5}$ $A = 2.69269 \quad B = 2.42843$ $C = 4.47163 \quad D = 0.07842$	Thompson Cox P-V

Tableau I.1 : Fonction de profil les plus utilisées.

I.5.2. L'affinement de profil avec contrainte de maille (whole pattern fitting)

Dans cette méthode, le profil global de diffraction est sans référence à un modèle structural mais sous contrainte d'une maille élémentaire [21].

L'intensité observée y_i à chaque pas i du profil est modélisée par une intensité calculée :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{k=k_1}^{k_n} I_k \Omega_{ik} ; \quad (I-19)$$

où y_{bi} est l'intensité mesurée du fond continue au pas de mesure i .

$\Omega_{ik} = \Omega(2\theta_i - 2\theta_k)$ décrit la forme du $k^{\text{ième}}$ pic à l'angle de Bragg 2θ .

I_k est intensité intégrée du $k^{\text{ième}}$ pic du diagramme contribuant au pas de mesure i .

Dans cette méthode, la position des raies est liée par les paramètres de maille, par contre l'affinement de Rietveld décrit dans le paragraphe suivant, leurs intensités de référence pour comparaison des intensités ne sont pas basées sur un modèle de structure. Ces intensités sont ajustées en même temps que les autres paramètres décrivant le profil des raies. Sa dépendance angulaire des largeurs des raies est habituellement décrite par la relation de Cagliotti [22] ou dérivée [23,24].

Cette approche fut initialement proposée par Pawley [25] et porte parfois son nom. Elle constitue une technique pratique pour extraire le maximum d'information du diagramme de diffraction d'échantillons dont on connaît la maille cristalline mais pas l'arrangement structural. Dans cette procédure, toutes réflexions pouvant apparaître dans le domaine angulaire étudié sont d'abord générées à partir des paramètres de maille approchés et du groupe d'espace, puis les intensités intégrées correspondantes sont affinées par la méthode des moindres carrées en même temps que les paramètres du réseau et du fonction de profil du raie choisi.

Un inconvénient de cette méthode reste cependant que les intensités intégrées sont incluses l'affinement par moindres carrées, ce qui conduit à des matrices gigantesques correspondant aux équations normales et à des instabilités de convergence.

Un autre algorithme [26,27], plus efficace, utilise la formule de Rietveld pour obtenir les intensités intégrées. Partant de la valeur $I_k(0)$ grossièrement estimé, les nouvelles intensités à chaque cycle $(n+1)$ sont calculées par l'expression :

:

$$I_k(n+1) = \sum_i I_k^{cal} \Omega_{ik} \frac{y_i - y_{bi}(n)}{y_{ci}(n) - y_{bi}(n)} \quad (I-20)$$

Cette méthode présente l'avantage d'être numériquement plus stable et plus efficace que la procédure de Pawley. En raison des problèmes résultant du chevauchement des pics de diffraction, cette méthode requiert également des données de haute résolution, bien que dans une moindre mesure que la procédure de Pawley. Il est clair par contre qu'elle présente autrement la même limitation de principe que cette méthode puisqu'elle est incapable de séparer deux réflexions qui se recouvrent totalement (soit accidentellement pour les basses symétries, soit exactement pour les symétries les plus élevées).

Le résultat de cette approche est plus concis que celui de la méthode précédente puisqu'il fournit paramètres de maille affinés et une liste d'intensités indexées. Cette méthode constitue donc une étape pratique et efficace dans la démarche de détermination *ab initio* d'une structure inconnue à partir des seules données de poudre. Elle peut également constituer le point de départ d'un affinement de structure.

I.5.3. L'affinement de structure par la méthode de Rietveld

Cette méthode qui fut proposée en 1969 par Rietveld [28,29] constitue désormais la procédure la plus efficace d'analyse des diagrammes de diffraction (ou des phases présentent dans le cas cristalline multiphasés) est connue approximativement de nos jours, elle est un outil de base dans la résolution *ab initio* de structures cristallines.

La méthode fut initialement développée pour les diagrammes de neutrons obtenus en rayons monochromatiques puis étendue aux diagrammes des rayons X. Elle a été ensuite

modifiée pour permettre d'analyser les diagrammes des neutrons de temps de vol et des rayons X en dispersion d'énergie. Le caractère essentiel de la méthode est d'utiliser toutes les réflexions,

même les informations négatives n'appartenant pas au pic de diffraction. L'algorithme de Rieveld ajuste le diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables :

- les caractéristiques instrumentales (la courbe de résolution de diffractomètre),
- les paramètres structuraux (les paramètres de la maille, position atomique et paramètres de déplacement comme la transparence et le décentrement de l'échantillon)
- les paramètres micro structuraux (taille et déformation des cristallites). Plus précisément, le code d'affinement minimise la fonction suivante appelée résidu.

$$M = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 ; \quad (I-21)$$

$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$ désigne le poids associé à l'intensité y_i au $i^{\text{ème}}$ pas de mesure (σ_i est la variance associée à l'observable y_i); lors de l'affinement, les poids utilisés dans cette méthode sont pris égaux à $w_i = \frac{1}{y_i}$ alors que dans l'affinement par le maximum vraisemblable ils sont choisis égaux à $w_i = \frac{1}{y_{ci}}$; la seconde est préférable pour la plupart des applications où le diagramme présente un faible taux de comptage.

- y_i est l'intensité mesurée au $i^{\text{ème}}$ pas ;

- y_{ci} est l'intensité calculée au $i^{\text{ème}}$ pas.

La sommation porte sur tous les points du diagramme. Les intensités calculées sont déterminées en sommant les contributions de tous les pics qui se superposent en chaque point et celle du fond continu :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\Phi=1}^{\text{phases}} S_{\Phi} \sum_{K=K_1}^K j_{\Phi K} L_{P\Phi K} O_{\Phi K} M \left| F_{\Phi K} \right|^2 \Omega_{i\Phi K} ; \quad (I-22)$$

où

- y_{bi} est l'intensité du fond continu à la position de $2\theta_i$.
- S est un facteur d'échelle, proportionnel à la fraction volumique de chaque phase affiné.
- j_k est le facteur de multiplicité de la raie.
- L_{pk} est le facteur de Lorentz (incluant le facteur de polarisation pour les rayons X).
- O_k est un facteur de correction décrivant l'orientation préférentielle.
- M est une fonction empirique de la correction de la micro absorption.
- $|F_K|$ est le module du facteur de structure.
- Ω_{ik} décrit la fonction d'approche du profil des pics; il représente les effets des paramètres instrumentaux et éventuellement les paramètres d'élargissement intrinsèque.

La première sommation porte sur toutes les phases présentes dans l'échantillon et la seconde sur toutes les réflexions K_i qui contribuent au $i^{\text{ème}}$ pas. Comme les ailes de la fonction de forme PSF (Profile Shape Function) décroissent souvent rapidement, le calcul de la contribution d'une réflexion donnée K à l'angle $2\theta_i$ n'est pas nécessaire que dans un domaine angulaire limité de part et d'autre du centre du pic. Pour le pic gaussien, ce domaine est typiquement de l'ordre de 1.5 fois la largeur à mi-hauteur du pic; il est toutefois nécessaire d'accroître cette valeur (parfois jusqu'à environ 20 fois la largeur à mi-hauteur), pour des profils contenant une lorentzienne plus importante.

I.6. Le code utilisé dans les méthodes de l'affinement

Le programme original fut publié en 1969 [29], il a été décrit, comme nous l'avons mentionné, spécialement pour l'analyse de données obtenues par la diffraction neutronique à longueur d'onde fixe. Il a été largement distribué par l'auteur. Il est intéressant de remarquer que cette méthode a été ignorée par la communauté cristallographique jusqu'au début des années 1980. Le programme fut amélioré par Hewat [30] et devint la méthode standard d'analyse des diagrammes de diffraction de neutrons. Le programme a été développé ensuite par Von Dreele et al [31] pour permettre l'analyse des données obtenues par diffraction des neutrons à temps de vol. Néanmoins, les premières applications de la méthode de Rietveld à l'analyse des données de diffraction des rayons X n'ont été rapportées que vers la fin des années 70 par Malmros & Thomas [32] et Katak & Kox [33]. Depuis, de nombreux programmes ont vu le jour la plupart

pouvant traiter les données issues aussi bien des rayons X que des neutrons (et parfois même simultanément). Celui de Pawley et *al* [34] ainsi que celui de Bearlocher [35] permettent de réaliser un affinement en utilisant un système compliqué de contraintes. Le programme GSAS Von Dreele et Larson [36] contient, en menu, quelques unes de ces contraintes.

Le programme FULLPROF le plus largement utilisé et celui de Wiles et Young [37]. Plusieurs versions de celui-ci existent et sont offertes gratuitement, elles permettent de faire l'analyse de données obtenues par rayons X ou par neutrons et permettent de traiter plusieurs phases simultanément. Le programme FULLPROF que nous avons utilisé est un programme récent offre désormais la possibilité d'ajuster le profil de raie d'un diagramme de diffraction, sans connaissance la structure. Pour assurer le succès de l'affinement, il est impératif que les paramètres de profil tels que le fond continue, les dimensions de la maille élémentaire et les coefficients U , V , W de la relation de Cagliotti [22] soient correctement initialisées. Le principe a été introduit par Pawley [25].

La figure ci-dessous présente un exemple sur l'affinement par la méthode de Rietveld cité dans le package de WINPLOTR.

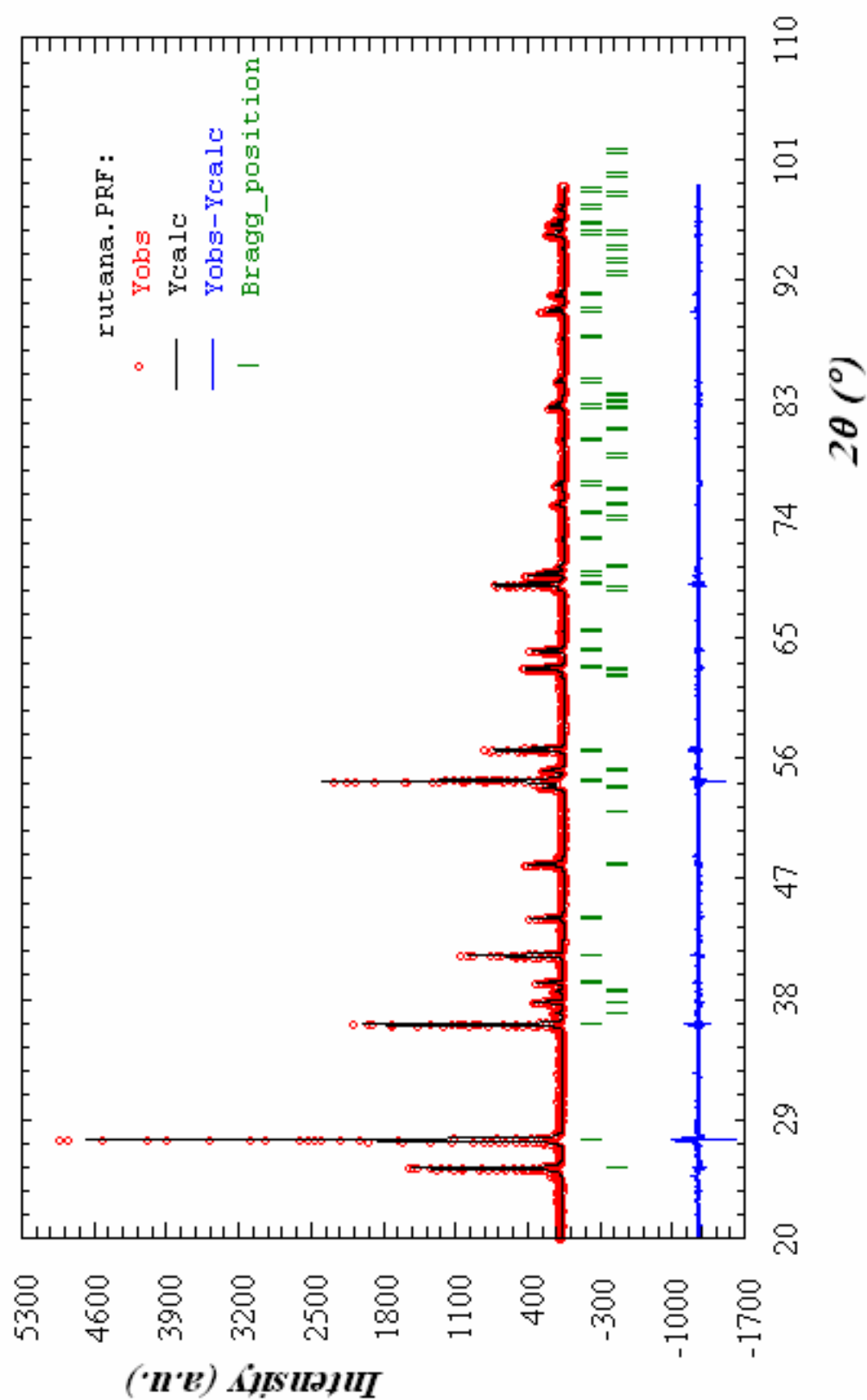


Figure I.7 : Résultat de l'affinement par la méthode de Rietveld réalisé sur un mélange d'anatase et de rutile

I.7. La modélisation des paramètres

I.7.1. La modélisation du fond continu

Le fond continu au $i^{\text{ème}}$ pas peut être modélisé selon l'un des procédés suivants [38] :

- a- par une table de valeur donnée par l'utilisateur;
- b- par extrapolation linéaire entre des points sélectionnés des diagrammes ;
- c- par une fonction analytique spécifiée du fond continu.

Il est toujours préférable de modéliser le fond continu pour séparer au mieux la contribution des pics de celle du fond continu. Si y_{bi} devait être affiné, on utilise mieux encore, une fonction tenant compte de la réalité physique et prenant en considération la diffusion par l'amorphe (par la fonction de distribution radiale), la diffusion thermique etc... [39,40]

Une fonction phénoménologique, utilisée en l'absence d'un modèle meilleur est un polynôme d'ordre cinq dont on spécifie l'origine pour permettre une meilleure modélisation, par exemple des bosses dues aux phases amorphes. Elle est donnée par :

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \left[\frac{2\theta_i}{Bk_{pos}} - 1 \right]^m ; \quad (I-23)$$

où Bk_{pos} est l'origine spécifiée dans le fichier de données.

I.7.2. Le facteur de la structure

Le facteur de structure est donné par [4] :

$$F_k = \sum_j N_j F_j \exp(2\pi [hx_j + ky_j + lz_j]) \exp(-M_j) ; \quad (I-24)$$

où h, k et l sont les indices de Miller et x_j, y_j, z_j , sont les positions atomiques de l'atome j dans la maille.

$$M_j = 8\pi^2 \overline{U_s}^2 \sin^2 \theta / \lambda^2 ; \quad (I-25)$$

où U_s est le déplacement moyen de l'atome j parallèlement au vecteur de diffraction et N_j est le taux d'occupation de site.

I.7.3. L'orientation préférentielle

La correction d'orientation préférentielle doit être prise en considération s'il existe une forte tendance des cristallites à s'orienter selon une ou plusieurs directions. Elle est présentée particulièrement dans les matériaux à clivage facile ou ayant une tendance orientée la croissance. Ceci est le cas de NaCl qui a une tendance à se cristalliser sous forme de petits parallélépipèdes limités par les faces (001) qui ont tendance à s'orienter parallèlement à la surface, lors de l'opération de compactage dans le porte échantillon. Les intensités correspondantes à ces plans seront fortement accentuées.

La texture dans le cas d'un échantillon sous forme de poudre est défini par trois paramètres :

- un axe de texturation lié à la symétrie de l'échantillon (la normale à la surface plane de l'échantillon en configuration Bragg-Brentano ou l'axe de cylindre échantillon en géométrie Debye-Scherrer);
- une direction d'orientation préférentielle $\vec{H}$ qui définit la normale à un plan cristallographique particulier et qui s'aligne préférentiellement le long de l'axe de texturation de l'échantillon;
- un taux de texturation.

La disposition provoquée par la présence d'orientations préférentielles peut être modélisée dans l'équation originale de Rietveld [29] ou dans celle, plus ancienne, de Mach [41] par la fonction P_k :

$$P_k = \exp(-G_1 \alpha_k^2), \quad (\text{I-26})$$

ou

$$P_k = G_2 + (1 - G_1) \exp(-G_1 \alpha_k^2); \quad (\text{I-27})$$

où G_1 et G_2 sont des paramètres à affiner et α_k l'angle entre la direction de l'orientation préférentielle $\vec{H}$ et le vecteur de diffraction.

Dollase [42] que la fonction écrite ci-dessous possède une performance meilleure :

$$P_k = \left(G_1^2 \cos^2 \alpha_k + \left(\frac{1}{G_1} \right) \sin^2 \alpha_k \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (\text{I-28})$$

Plusieurs auteurs tendent à utiliser cette dernière formule car elle semble être mieux adaptée.

I.7.4. L'asymétrie des pics de diffraction

Il est fréquent d'observer que les pics de diffraction mesurés à bas angles en montage Bragg-Brentano présentent une certaine asymétrie. Cet effet provient du fait que ce qui est réellement mesuré expérimentalement correspond en fait à un segment de longueur définie par la hauteur de la fente du détecteur, et à cône de Debye-Scherrer de demi-angle d'ouverture α . Ce cône étant une surface courbée, elle introduit une distorsion de la forme des pics. Ces distorsions sont habituellement faibles sauf aux très bas et aux très grands angles. Cet effet, peut être pris en compte lors d'un affinement de profil en multipliant l'intensité calculée à chaque pas par un facteur d'asymétrie empirique de la forme :

$$A(2\theta_i - 2\theta_h) = 1 - A \sin(2\theta_i - 2\theta_h) (2\theta_i - 2\theta_h)^2 / \tan \theta_h ; \quad (\text{I-29})$$

A étant le paramètre à affiner et θ_h est la position de la raie.

Cette approximation proposée par Rietveld, s'étant avérée très médiocre et a été abandonnée au profit de l'expression donnée par Berar et Baldinozzi [43] :

$$A = 1 + [P_1 Fa(z) + P_2 Fb(z)] / \tan \theta_h + [P_3 Fa(z) + P_4 Fb(z)] / \tan \theta_h, \quad (\text{I-30})$$

$$z = (2\theta_i - 2\theta_k - \text{shift}) / FWHM ; \quad (\text{I-30-a})$$

Shift étant une valeur qui inclut dans tous les types de déplacement :

$$Fa(z) = 2z \exp(-z^2), \quad (\text{I-30-b})$$

$$Fb(z) = 2(z^2 - 3)Fa(z) \quad (\text{I-30-c})$$

L'équation (I-30) contient quatre paramètres à affiner.

I.7.5. La correction du déplacement systématique des pics

Les diagrammes de diffraction de poudres peuvent, parfois, être affectés par des erreurs systématiques provenant soit de l'échantillon lui-même, soit d'un montage inapproprié de l'échantillon ou d'un dérèglement des diffractomètres [44]. Les aberrations de ce type les plus courantes sont discutées ci-dessous. Elles conduisent toutes les déplacements de pics de diffraction en $\cos \theta$ ou en $\sin \theta$, avec un coefficient dépendant de la configuration et de la nature de l'erreur. Les programmes de Rietveld incluent la possibilité d'affiner les erreurs de positions des raies qui présentent ce type de variations, c'est-à-dire les erreurs ayant les deux formes :

$$\Delta(2\theta) = A \cos \theta, \quad (\text{I-31})$$

$$\Delta(2\theta) = A \sin 2\theta \quad (\text{I-32})$$

a- L'excentricité de l'échantillon (géométrie Bragg-Brentano)

Les erreurs les plus importantes des diffractomètres de poudres (θ , 2θ) opérant avec la géométrie Bragg-Brentano proviennent du déplacement et de la transparence de l'échantillon. Le décentrement d'échantillon constitue la plus grande source d'erreur sur les positions des raies. Dans ce cas, l'erreur est donnée par la relation [45] :

$$\Delta(2\theta) = -2sR^{-1} \cos \theta; \quad (\text{I-33})$$

s étant le déplacement de l'échantillon par rapport à l'axe du goniomètre. Le signe négatif dans l'équation indique qu'un déplacement au-dessous du cercle de focalisation déplace les raies de diffraction vers les bas angles. Le paramètre affiné dans la méthode de Rietveld est ($-2sR^{-1}$).

b- Transparence de l'échantillon

La correction de la transparence est donnée par la relation [46] :

$$\Delta(2\theta) = -(\mu R)^{-1} \sin \theta \quad (\Delta(2\theta) \text{ en radians}) ; \quad (\text{I-34})$$

où μ est le coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon. Notons que cette relation est valable dans le cas d'échantillons minces.

c-La planéité de l'échantillon

En géométrie Bragg-Brentano, la surface de l'échantillon n'est pas concentrique au cercle de focalisation du goniomètre; elle est habituellement plane et tangente à ce cercle. Il en résulte un élargissement asymétrique du profil de diffraction et un déplacement de son centre de gravité :

$$\Delta(2\theta) = -(\alpha^2 / 6)^{-1} \cot g \theta ; \quad (\text{I-35})$$

α désigne la divergence du faisceau incident.

I.7.6. La correction de Lorentz polarisation

La correction de Lorentz polarisation est donnée par la [47] :

$$L_p = \left[1 - k + k.CTHM . \cos(2\theta)^2 \right] / 2(\sin \theta)^2 . \cos \theta ; \quad (\text{I-36})$$

avec $CTHM = \cos(2\theta_m)^2$. Par exemple dans le cas d'un monochromateur de graphite et pour $k_{\alpha 1}$ nous avons $CTHM=0.7998$. Pour un faisceau non polarisé nous avons [48] :

$$L_p = \left[1 + CTHM . \cos(2\theta)^2 \right] / 2(\sin \theta)^2 . \cos \theta . \quad (\text{I-37})$$

I.7.7. Modélisation de la microstructure

Dans les expressions donnant la largeur des composantes gaussiennes et lorentziennes d'un profil pseudo-voigtien, on retrouve des termes variants en $\tan \theta$ et $\cos \theta$. Ces deux termes sont liés respectivement aux élargissements dus aux déformations et à la taille des cristallites. Les micro-distorsions peuvent affecter les deux termes du profil et possèdent donc à priori deux composantes :

$$\varepsilon_G(\text{en}\%) = \left(\frac{\pi}{1.8} \right) [U - U_0]^{1/2} , \quad (\text{I-38})$$

$$\varepsilon_L(\text{en}\%) = \left(\frac{\pi}{1.8} \right) [X - X_0] ; \quad (\text{I-39})$$

où U_0 et X_0 dénotent les contributions instrumentales et spectrales à la largeur des raies. Ces termes peuvent être déterminés à partir du diagramme de diffraction d'un échantillon de référence soigneusement choisi. La taille des cristallites s'obtient à partir du second terme d'élargissement lorentzien :

$$T_c = 180k\lambda / \pi Y , \quad (\text{I-40})$$

$$T_G = 180k\lambda / \pi P ; \quad (\text{I-41})$$

où k désigne la constante de Scherrer. On considère habituellement que les distorsions donnent un élargissement gaussien alors que les effets de la taille des cristallites conduisent à un élargissement lorentzien [49-51].

I.8. Les facteurs d'accords utilisés dans les méthodes d'affinement

La validation d'un affinement est plus délicate que celle d'un affinement de structure de monocristaux basé sur l'utilisation d'intensités intégrées. Pour évaluer l'affinement, plusieurs facteurs ont été introduits qui permettent de connaître l'accord entre le modèle calculé et le modèle observé [47, 52, 53]. Les facteurs les plus utilisés sont :

$$\text{R-pattern:} \quad R_p = \frac{\sum y_i - y_{ci}}{\sum y_i} . \quad (\text{I-42})$$

$$\text{R-weighted pattern: } R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i [y_i - (1/c)y_{ci}]^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2}; \quad (\text{I-43})$$

où c est le facteur d'échelle et i parcourt l'ensemble des points des segments angulaires impliqués dans l'affinement.

Pour permettre la comparaison avec les résultats obtenus sur les monocristaux, il est habituel de calculer le facteur de Bragg :

$$R_{Bragg} = \frac{\sum |I_k - I_k^{cal}|}{\sum I_k}; \quad (\text{I-44})$$

$$\text{où } I_k = \sum I_k^{cal} \Omega_{ik} \frac{y_i - y_{bi}}{y_{ci} - y_{bi}} \quad (\text{I-44-a})$$

On utilise aussi le "R-structure factor" défini par :

$$R_F = \frac{\sum |(I_k)^{1/2} - (I_k^{cal})^{1/2}|}{\sum I_k^{1/2}} \quad (\text{I-45})$$

Le R_B constitue probablement le meilleur critère pour juger la qualité de l'affinement. Par contre, la valeur R_{wp} est dominée par la fonction de profil et elle est peu sensible aux paramètres structuraux, il est donc préférable de l'utiliser pour juger le profil.

Parmi les autres facteurs utilisés, on peut également mentionner :

$$\chi^2 = \frac{\sum w_i [y_i - (1/c)y_{ci}]^2}{(N - P + C)}. \quad (\text{I-46})$$

$$R_{exp} = R_{wp} / \sqrt{\chi^2} = \left[\frac{(N - P + C)}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2}; \quad (\text{I-47})$$

où N , P et C sont respectivement le nombre d'informations utilisées, le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes.

Le "Goodness-of-Fit" χ^2 devrait tendre vers l'unité pour un affinement réussi mais n'a plus aucun sens s'il est inférieur à 1. Dans la pratique sa valeur est beaucoup plus élevée.

On peut classer les facteurs d'accord en deux catégories :

- les facteurs de profil (R_p , R_{wp} , R_{exp} , et GoF) se définissent comme les critères les mieux adaptés pour juger de la qualité d'un affinement. D'un point de vue purement mathématique, le facteur pondéré, R_{wp} , est celui qui reflète le mieux l'avancement global d'un affinement puisqu'il fait intervenir à son numérateur la quantité minimisée χ^2 ; il sera, en conséquence, plus sensible à la fluctuation du fond continu. Il a pour forme limite, R_{exp} le facteur attendu en absence de toutes les erreurs systématiques, pour N observateurs et P paramètres variables. GoF permet de vérifier si les écarts sont purement statistiques; il informe sur la présence d'erreurs systématiques induites par mauvais choix du modèle.

- les facteurs R_B et R_F sont utilisés pour juger de la qualité du modèle structural. Ils s'avèrent, de ce fait, les mieux adaptés pour comparer des affinements à partir d'origines différentes. En effet, les expression ne prennent pas en compte la contribution du fond continu.

Souvent utilisé en cristallographie, ces paramètres ne sont pas vraiment satisfaisants des points de vue statistique. Pour cette raison, d'autres paramètres ont été proposés au cours des dernières années. Citons en quelques uns.

a) la déviance introduite par A. Antoniadis et al [54], est défini comme suit :

$$D = 2 \sum_{i=1}^N \left[y_i \ln \frac{y_i}{y_{ci}} - (y_i - y_{ci}) \right] \quad (I-48)$$

La variance se comporte a peut comme χ^2 . A partir de la déviance, on peut calculer deux autres facteurs utiles pour sélectionner entre divers modèles. Ces deux facteurs prennent en considération à la fois le χ^2 associé à un modèle et le nombre de paramètres indépendants utilisés pour l'affinement. Ils ont la forme :

$$C = D + \alpha \max(s) \quad (I-49)$$

Le critère d'information D'Akaike, C_k utilise $\alpha = 2$ et celui de Schartz, C_s utilise $\alpha = \ln(\max s)$. Ces deux indicateurs servent à décider de la validité numérique d'un nouveau paramètre introduit dans l'affinement.

b) Les paramètres de Dupin Waston d et Q : l'emploi de ces deux quantités pour évaluer la qualité d'un affinement de profil a été suggéré par Hill et Flack [52]. Ces paramètres qui indiquent la corrélation entre résidus voisins, sont définis par :

$$d = \frac{\sum_{i=1}^N [w_i(y_i - y_{ci}) - w_{i-1}(y_{i-1} - y_{ci-1})]^2}{\sum_{i=1}^N w_i^2 (y_i - y_{ci})^2} \quad (\text{II-50})$$

$$Q = 2 \left[\frac{N-1}{N-P} \cdot \frac{3.0902}{(N+2)^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (\text{II-51})$$

Cette corrélation est testée (au seuil de 99.9) en comparant la valeur de d et Q . trois cas peuvent se présenter :

- si $d \leq Q$, la corrélation sérielle est positive, les $(y_i - y_{ci})$ de deux point voisine ont tendance à être de même signes .C'est situation la plus habituelle pour l'affinement.
- si $Q < d < 4-Q$, il n y'a pas de corrélation entre les points.
- si $d > 4-Q$, la corrélation sérielle est négative, les $(y_i - y_{ci})$ de deux points voisine ont tendance à être de signes opposés.

Il est important de dire que si l'on a à comparer des affinements faits sur des mesures différentes, les différents facteurs de qualité dépendent du pas de mesure et de temps en chaque pas. Ainsi χ^2 est proportionnelle à $\sqrt{t}$, la déviance est proportionnelle à $\sqrt{t}$, C est proportionnelle à $\frac{\sqrt{t}}{s}$ et D (facteur de Durbin-Waston) varie linéairement avec s et t .

A ce stade, il n'est pas utile de rappeler l'un des meilleurs outils pour juger de la qualité d'un affinement reste l'œil humain, par le biais de la courbe différence entre la courbe des valeurs calculées et celles des valeurs observées.

I.9. Précision et exactitude

L'indicateur de précision le plus utilisé dans la méthode de Rietveld est la déviation standard σ_j données par :

$$\sigma_j = \left[M_{jj}^{-1} \frac{\sum w_i (y_{iobs} - y_{ical})^2}{N - p + C} \right]^{1/2} ; \quad (\text{II-52})$$

où M_{jj} est un élément diagonal de la matrice inverse, N le nombres d'observables (les intensités yi utilisées), P le nombre de paramètres ajustés et C le nombre de contraintes appliquées.

Les travaux de Young et *al.* [55] montrent que dans le cas des rayons X, le rapport entre les écarts types issus d'un monocristal est de 2 à 3 pour tous les paramètres affinés sauf pour les paramètres de position où ce rapport peut descendre jusqu'à 1.

I.10. L'indexation automatique des diagrammes de poudre

I.10.1. Les Principes des méthodes utilisées

L'indexation automatique consiste à retrouver le réseau réciproque à partir de la position des pics, donc à partir de la liste de d^* . Elle repose sur la résolution de l'équation suivante de forme quadratique :

$$Q(hkl) = d^{*2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^*c^* + 2hlc^*a^* + 2hla^*b^* ; \quad (\text{II-53})$$

où h, k, et l sont les indices de Miller. La résolution de cette équation a suscité de l'intérêt au tout début de la radiocristallographie en 1912. C'est ainsi que Runge [56], Ito [57] et Wolf [58] ont jeté les bases de calcul dans le réseau réciproque. Toutefois, il faut signaler que cinquante années après n'ont pas suffi pour apporter une solution définitive à ce problème, la raison

simple, est exprimée par Wolf qui écrivit : " it would be quite an easy puzzle to solve if errors of measurement did not exist" [58]. En effet une précision de l'ordre de 0.02° sur la position des pics est nécessaire pour obtenir une solution exhaustive. La résolution des diffractomètres actuels (FWHM de 0.04° pour les diffractomètres les plus récents, FWHM- 0.008° en 2θ pour les

synchrotrons) permet d'atteindre une précision moyenne de l'ordre de 0.005° sur la position des pics. Les développements des différentes méthodes d'indexation sont décrites par Shirley [59,60] et Louër [61].

Nous donnons ici un aperçu sur les trois approches les plus importantes :

- la méthode de Runge-Ito-de Wolf, fondée sur la recherche de zones, s'appuie sur l'existence des relations particulières dans l'espace réciproque. Visser [62] a proposé ainsi le premier programme automatique (ITO) efficace pour l'indexation des diagrammes de poudre et qui s'avère performant pour les cristaux de basse symétrie.
- la procédure élaborée par Werner [63], basée sur une permutation des indices de Miller des raies de base et qui utilise la méthode d'essai et d'erreurs semi-exhaustive. Le principe de Werner est utilisé dans plusieurs programmes comme par exemple, les programmes réalisés par Taupin [64], KholBeck et Hörl [65] et le programme TREOR élaboré par Werner et al [66], ce programme est gratifié d'un taux de succès supérieur à 90% pour les symétries orthorhombiques ou plus élevées.
- la méthode dichotomique, fondée sur la variation des paramètres directs par dichotomies successives. Elle fut développée par Louër et Louër [67], puis par Louër et Vergas [68]. Dans la version récente, le programme Dicvol91 de Boulton et Louër [69], le programme a été optimisé en particulier pour les cas plus difficiles des basses symétries, à savoir les symétries monocliniques et tricliniques.

I.10.2. Les critères de qualité

Les programmes cités ci-dessus sont utilisables comme des boîtes noires et la question de savoir lequel est le plus efficace est en fait superflue, car la réponse dépend en partie du système cristallin. L'approche pragmatique, pour un jeu de données particulier, consiste à essayer plusieurs programmes jusqu'à obtention d'une solution. Lorsque ces programmes génèrent plus d'une solution, le meilleur et, il faut l'espérer, la bonne peut être sélectionnée sur la base d'un

facteur de qualité ou figure de mérite. Deux critères sont couramment employés : M_N proposé par Wolf [70] et F_N introduit par Smith et Snyder [71]. Ces facteurs sont :

$$M_N = \frac{Q_N}{2\langle\Delta Q\rangle N_{\text{poss}}} , \quad (\text{II-54})$$

$$F_N = \frac{N}{\langle\Delta(2\theta)\rangle N_{\text{poss}}} ; \quad (\text{II-55})$$

avec :

$$Q_N = (1/d_N^2)$$

N_{poss} le nombre de raies calculées et théoriquement possible jusqu'à la n ème raie observée.

$\langle\Delta Q\rangle$ et $\langle\Delta(2\theta)\rangle$ Sont les écarts moyens sur Q_{calc} et Q_{obs} , $2\theta_{\text{obs}}$ et $2\theta_{\text{cal}}$.

Les figures de mérites les plus couramment utilisées sont M_N et F_N . La première est considérée comme étant plutôt sensible à la justesse de l'indexation alors que la seconde est plutôt décrite comme une mesure de la précision des données expérimentales. Il est bien sûr impossible de fixer une valeur absolue de M_N qui garantirait la validité d'une solution d'indexation, mais de fausses solutions ont généralement M_N inférieures à 10 alors que les solutions offrant des valeurs supérieures à 20 sont presque toujours correctes.

II. La détermination structurale *ab initio* à partir de la diffraction par poudres

C'est probablement l'aspect moderne de la diffraction par les poudres, le plus spectaculaire ces dernières années. Il s'explique par une conjonction de progrès survenus aux différents stades de l'analyse structurale, essentiellement le gain en résolution instrumentale. Le développement des procédures de décomposition et l'avènement des méthodes d'indexation très fiables et, enfin, l'usage routinier de l'analyse de Rietveld. Dans cette succession d'étapes, propres à une analyse, structurales, s'insère celles de la détermination de la structure à partir d'un nombre limité d'informations. Pour ce dernier à point, les méthodes habituelles de résolution en diffraction par les cristaux (fonction de Patterson méthodes directes et synthèse de Fourier) sont également utilisées en diffraction par les poudres.

II.1. L'origine de la résolution instrumentale *ab initio*

Les premiers auteurs à avoir associé les différentes phases de l'analyse structurale en diffraction par les poudres sont Berg et Werner [72]. En effet, à partir des données obtenues à l'aide d'une chambre photographique de Guinier-Hagg, ils ont procédé à la détermination de la phase $(\text{NH}_4)_4 [(\text{MoO}_2)_4 \text{O}_3](\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_2$, à l'aide d'une fonction de Patterson, puis affinés les paramètres atomiques par la méthode de Rietveld. Dans les années qui suivirent, seul Werner, au laboratoire de Arrhénius à Stockholm, a poursuivi ce genre d'études. Plus de sept ans après, plusieurs publications décrivant des résolutions structurales *ab initio* sont parues. Parmi les toutes premières, on peut citer celle de $\text{ZrKH}(\text{PO}_4)_2$ [73].

II.2. Acquisition des données

En raison du nombre limité de données fournies par le diagramme de poudre, la haute résolution, combinée avec l'utilisation d'une radiation strictement monochromatique est une nécessité pour obtenir d'une haute précision et réduire, ainsi, l'indétermination des intensités recueillies. La haute résolution diminue l'importance de la fonction d'appareillage $g(x)$ mais reste évidemment, sans effet sur le profil de raies $f(x)$, intrinsèque à l'échantillon. Dès lors, le rayonnement synchrotron n'apportera guère d'amélioration pour un diagramme qui est caractérisé par des élargissements non négligeables des raies de diffraction. Les performances du diffractomètre D500 siemens; sont adéquates pour envisager une analyse structurale *ab initio*.

II.3. Stratégie d'une détermination structurale *ab initio* à partir de la diffraction par les poudres

L'organigramme de la figure II.1 rend compte des étapes successives mises en œuvre lors d'une analyse *ab initio*, depuis l'enregistrement du diagramme jusqu'à l'affinement de la structure, en passant par la phase d'indexation et celle de la résolution structurale. Chacune de ces étapes doit être scrupuleusement appréhendée.

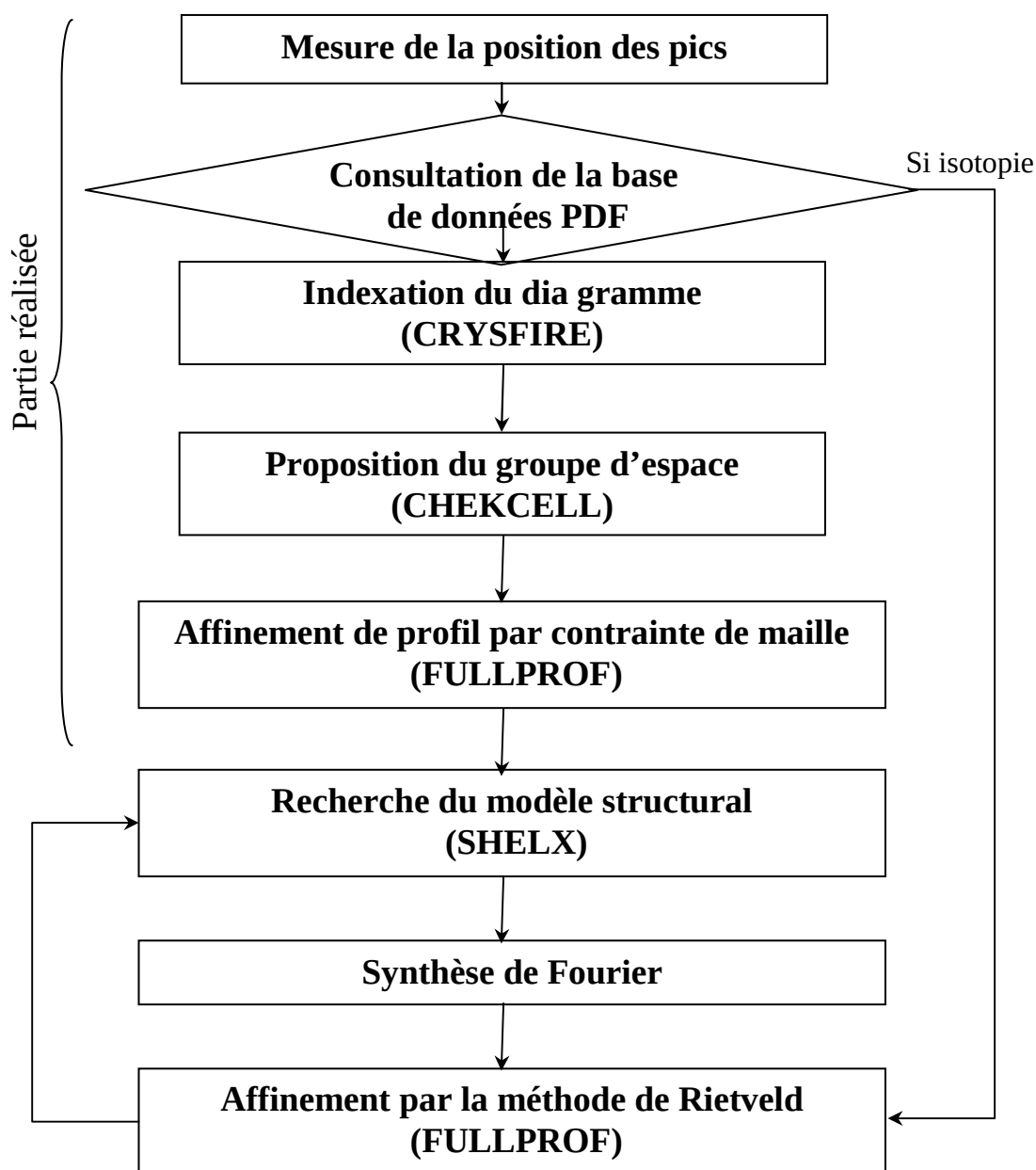


Figure II.1 : Organigramme des étapes successives de l'analyse structurale *ab initio* à partir des données de la diffraction par les poudres.

II.3.1. Consultation de la base de données PDF-2 (ICDD)

Après l'enregistrement des données, la consultation de la base des données PDF-2 (ICDD) permet de rechercher l'existence d'un matériau possédant un diagramme de poudre similaire, pouvant suggérer un solide isotope et proposer un modèle structural. Si tel est le cas, il convient de passer à l'étape finale de présence de l'information structurale.

II.3.2. Reconstruction de l'espace tridimensionnel par les méthodes d'indexation et détermination de groupe d'espace

L'étape suivante consiste à reconstruire géométriquement le réseau réciproque tridimensionnel au moyen des programmes d'indexation automatique. C'est une opération délicate et importante de l'analyse structurale dont le succès dépend de la qualité des données. L'indexation *ab initio* d'un diagramme de poudre exige une erreur absolue inférieure à 0.03° (2θ) sur la position angulaire des vingt premières raies. Cette position peut être atteinte après un ajustement optimum du diffractomètre en minimisant l'erreur sur le zéro (de l'ordre de 0.002° (2θ) pour le diffractomètre D500 Siemens).

Pour l'indexation, on choisit les données : pas celles qui sont douteuses; en principe les vingt premières réflexions (en partant des petits angles) suffisent. Dans le cadre de ce scénario nous allons tester jusqu'à trois programmes TREOR, ITO et DICVOL qui sont intégrés par la suite logicielle CRYSFIRE. DICVOL ne tolère aucune raie non indexée, mais on n'est pas toujours certain de la pureté de produit et on a donc tendance à le réserver pour un teste ultime et pour vérification des propositions des deux autres programmes. La dernière étape dans l'indexation est de choisir les meilleures solutions parmi les solutions proposées. Les meilleures solutions sont les solutions communes entre les programmes utilisées et qui ont des facteurs de mérites les plus élevés. La maille est déterminée, la totalité des données de diagramme passent par CHEKCELL pour extraire les groupes spatiaux possibles.

Les groupes spatiaux sont déduits par extinctions systématiques. Ce choix est d'autant plus facile que la symétrie est basse. C'est la raison pour laquelle, les systèmes monocliniques

sont parmi ceux que se rencontrent le plus fréquemment dans la résolution de structure *ab initio* publiées jusqu'alors.

II.3.3. Affinement de profil avec contrainte de maille (whole pattern fitting)

C'est Pawley [26] qui a lancé le premier ce système qu'il destinait à affiner les paramètres de maille mais déjà indiquait que les facteurs de structure extraits de ce fait devaient pouvoir permettre une détermination de structure *ab initio*. Les profils sont analytiques, leur largeur suit une loi de variation avec l'angle de diffraction du type "Caglioti" avec trois paramètres affinaibles (U, V, W, comme dans la plupart des programmes dérivés de la méthode de Rietveld). Les intensités sont affinées pour chaque réflexion, ce qui a obligé l'auteur à inclure un système de contrainte "antidivergeant" pour tenir compte du problème des réflexions se chevauchant de trop près. Les positions des réflexions sont donc imposées par la maille, ce qui conduit à un nombre de 1 à 6 paramètres à affiner (du cubique au triclinique). En comptant un ou deux paramètres de profil, le zéro, cela fait entre 1011 et 1015 paramètres à affiner pour 1000 réflexions. Soit une jolie matrice à inverser. D'ailleurs, les premières versions du programme étaient limitées à 300 réflexions maximum, il fallait découper le spectre en plusieurs morceaux.

Plus récemment, un procédé différent a été proposé, qui ne nécessite plus d'affiner l'intensité de chaque réflexion. Le nombre de paramètres affinés (maille et profils) est alors compris entre 10 et 15 quel que soit le nombre de réflexions. Le processus est itératif : la proposition de départ consiste en un jeu de hkl déterminé par la maille, en tenant compte des extinctions du groupe d'espace. Les facteurs de structure initiaux sont imposés et tous égaux. A chaque cycle, seuls les paramètres de maille et de profil sont affinés, donc les résultats de ces procédures sont : une maille connue et affinée un groupe spatial et aussi une liste de facteurs de structure observés " $|F_{obs}|$ ".

Comme toutes les techniques locales d'optimisation, elle requiert un modèle de départ et ne possède qu'un rayon de convergence limité dans l'espace des paramètres du modèle ce qui implique de commencer par un modèle raisonnablement correct. Ainsi, comme toutes les techniques d'affinement par moindres carrés, la méthode de l'affinement par contrainte de maille se bloque dans le premier minimum rencontré, même s'il ne s'agit que d'un minimum local. De plus la corrélation entre les paramètres conduit fréquemment à la divergence de l'affinement

surtout au début. Toutes ces difficultés peuvent être aisément surmontées en utilisant quelques règles simples dictées par le bon sens :

- minimiser autant que faire se peut, les erreurs systématiques du diffractomètre.
- affiner les paramètres en suivant une séquence d'affinement la plus raisonnable possible, car l'intensité n'est pas linéaire en fonction de différents paramètres. Il faut donc bien choisir la succession des paramètres à affiner car certains de ces paramètres effectuent fortement le résidu (il faut donc les affiner en premier) alors que d'autres ne contribuent que faiblement et doivent par conséquent n'être affinés que dans tous dernier stade de l'analyse.

Il est aussi toujours recommandé de tracer fréquemment le diagramme observé et le diagramme calculé avec la courbe différence. Un simple examen visuel de la courbe différence entre le spectre calculé et le spectre observé, est en effet le moyen le plus rapide et le plus efficace pour détecter les erreurs grossières du modèle ou du fichier de contrôle de l'affinement. Il peut également fournir des indications intéressantes pour définir au mieux la séquence d'affinement des paramètres. Ainsi le package Winplotr, qui intègre le Fullprof, permet de travailler d'une façon interactive et de visualiser en direct et en même temps la courbe observée, celle calculée et leur différence ainsi les paramètres de qualité de l'affinement à chaque cycle.

Les limitations de cette technique tiennent essentiellement aux approximations inhérentes au modèle utilisé pour représenter le profil de diffraction. Le principal d'entre ce modèle concerne la fonction de profil. Par exemple, la plupart des codes d'affinement supposent que la variation de la largeur des pics de diffraction le long du diagramme est décrite par une fonction de Cagliotti. Ceci permet en effet de rendre compte globalement de la contribution instrumentale et de la contribution de l'échantillon (taille et déformation des cristallites) tant que cette dernière reste isotrope. Quand cette contribution devient anisotrope, l'élargissement des pics n'est pas une simple fonction de l'angle de diffraction, mais dépend également de la direction $[hkl]$, phénomène qui ne peut être pris en considération que par certains codes d'affinement récents.

II.3.4. Recherche du modèle structural

Ces facteurs extraits sont utilisés pour la proposition d'un modèle initial pour démarrer un affinement. La structure n'est pas encore nécessairement complète à ce stade et il sera peut-être indispensable de récupérer de nouveaux "|Fobs|" en fin d'affinement de structure par la méthode

de Rietveld et de les réinjecter dans SHELX76 ou SHELXL93 afin de réaliser une nouvelle synthèse de Fourier différence. Ainsi de suite jusqu'à satisfaction finale. Les résultats sont ceux du dernier affinement par la méthode de Rietveld. SHELX est un programme qui est basé sur l'utilisation des méthodes directes et les méthodes de Patterson pour déterminer un modèle structural.

II.3.5. Affinement par la méthode de Rietveld

La méthode Rietveld est une technique d'affinement de structure et non une méthode de détermination de structure. Elle est utilisée au stade quasi final d'une détermination structurale *ab initio* ou bien d'un affinement par isotypie.

Parfois, il est préférable de limiter les paramètres affinés dans un domaine raisonnable par un système de contraintes strictes, comme par exemple lorsque nous faisons contraindre les paramètres de déplacement et tous les atomes chimiquement équivalents à être égaux. On peut également contraindre les taux d'occupation des sites cristallographiquement distincts et partiellement occupés pour satisfaire la composition chimique du composé.

II.4. Logiciels utilisés pour l'indexation et la détermination du groupe d'espace à partir de la diffraction par les poudres

II.4.1. CRYSFIRE : par Robin Shirley. C'est la suite logicielle la plus complète pour l'indexation des diagrammes de poudre. Elle intègre 8 programmes. Les plus recommandés et utilisés avec succès sont TREOR, ITO et DICVOL. Ils ont chacun leurs qualités et leurs défauts.

II.4.2. CHEKCELL : Une version spéciale de CELREF destinée à analyser les résultats du programme CRYSFIRE d'indexation automatique d'un diagramme de poudre, d'une substance dont la maille est inconnue. CRYSFIRE est en fait composé de plusieurs programmes de recherche de paramètres de maille possibles. Il génère un fichier de sortie comportant un certain nombre de solutions. Pour chacune de ces solutions CHEKCELL peut déterminer le meilleur groupe d'espace. Il peut aussi faire une analyse globale et en déduire la meilleure maille et le

meilleur groupe d'espace. CHEKCELL est développé dans le Laboratoire des Matériaux et de Génie Physique Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG).

III. Résultats et discussions

Dans cette section, nous allons indexer deux spectres; le premier spectre est de L'ammonium Zinc Sulfate hydrate, le deuxième est le Palladium Amine Chromium Oxide, déterminer leurs groupes spatiaux puis affiner les profils avec contrainte de maille.

III.1. L' ammonium Zinc Sulfate hydraté $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Le spectre expérimental est obtenu au Laboratoire des Matériaux Minéraux (LMM) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse - France.

III.1.1. La détermination de la position des raies

La détermination précise de la position des raies de diffraction a été réalisé à l'aide d'un programme appelé "automatic peak reseach", du package WINPLOTR, ainsi les intensités relatives du pic et le fond continu du spectre. Le choix des réflexions sera ici de ne retenir que les vingt huit premières réflexions d'intensité supérieure à 9 % de la raie la plus intense. Les résultats sont donnés dans le tableau III.1.

pic	Position du pic	Intensité du pic	Fond continu
1	14.10500	320.08624	23.56528
2	14.79083	251.30962	22.10626
3	16.40339	723.96851	21.26581
4	16.84431	352.33435	23.46820
5	17.31664	351.56540	24.03570
6	20.03958	382.61002	38.01299
7	20.51086	419.2494	39.12873
8	20.86078	510.52173	36.41985
9	21.21879	2653.2363	31.91715
10	23.52811	1507.14941	24.71751
11	24.63309	267.83417	23.22583
12	25.99152	381.61313	23.48037
13	26.27329	424.92032	24.64624
14	29.22099	433.04971	28.46959
15	29.46306	1007.29688	29.61252
16	31.11308	265.84000	30.68113
17	31.78238	451.43524	27.12172
18	31.99994	414.97513	27.35851
19	35.05302	370.59311	32.24477
20	35.69490	287.84656	32.30760
21	36.72886	784.09100	25.66049
22	40.60890	436.16959	29.19761
23	41.41852	329.73599	85.87523
24	41.69495	389.64655	62.00181
25	42.01050	317.81891	52.08579
26	47.58242	502.73502	105.22464
27	50.4333	393.21997	52.71939
28	56.85260	276.83456	43.47612

Tableau III.1 : Les résultats obtenus par "automatic peak reseach".

Les positions des raies seront utilisées comme un fichier des données pour la suite logicielle d'indexation.

III.1.2. L'indexation du diagramme de poudre par les programmes intégrés par CRYSFIRE

III.1.2.1. DICVOL91 : L'indexation du diagramme de poudre par le programme DICVOL91 à partir des 28 premières raies a conduit à deux mailles monocliniques dont les paramètres sont respectivement :

$$a=9.2470, \quad b=12.5378, \quad c=6.2497, \quad \beta=106.823$$

$$a=8.3980, \quad b=5.7730, \quad c=5.9120, \quad \beta=111.522$$

Les figures de mérites sont :

- $M_{28}=17.5$ et $F_{28}=15.1$ pour la première solution;

- $M_{28}=13.6$ et $F_{28}=14.4$ pour la deuxième solution.

Avec les 20 premières raies, nous avons eu les mêmes résultats avec des figures de mérites :

- $M_{20}=22.4$ et $F_{20}=22.3$ pour la première solution;

- $M_{20}=22.0$ et $F_{20}=22.0$ pour la deuxième solution.

III.1.2.2. ITO : L'indexation du diagramme de poudre par le programme ITO à partir des 28 premières raies a conduit à une maille monoclinique dont les paramètres sont :

$$a=9.244, \quad b=12.527, \quad c=6.252, \quad \alpha=90, \quad \beta=106.820, \quad \gamma=90 \text{ avec un facteur de mérite } M_{28}=28.0$$

III.1.2.3. TREOR: les résultats d'indexation obtenus par le programme TREOR sont respectivement :

$$a=15.888, \quad b=20.608, \quad c=8.878, \quad \alpha=90, \quad \beta=90, \quad \gamma=90 \text{ avec un facteur de mérite } M_{28}=5.8$$

$$a=9.570, \quad b=11.213, \quad c=6.9760, \quad \alpha=98.130, \quad \beta=104.930, \quad \gamma=103.8700 \text{ avec un facteur de mérite } M_{28}=8.2$$

$$a=9.686, \quad b=25.076, \quad c=6.624, \quad \alpha=90.00, \quad \beta=102.88, \quad \gamma=90.00 \text{ avec un facteur de mérite } M_{28}=6.9$$

$$a=9.393, \quad b=12.692, \quad c=8.965, \quad \alpha=98.74, \quad \beta=109.49, \quad \gamma=87.09. \text{ Avec un facteur de mérite } M_{28}=7.5.$$

Les résultats de l'indexation sont résumés dans le tableau III.2 ci-dessous.

Programme	n	a	b	c	α	β	γ	système	Fact. de mérite
DICVOL	1	9.247	12.537	6.249	90.00	106.82	90.00	Monocl	15.1
	2	9.543	12.533	6.248	90.00	111.95	90.00	Monocl	13.6
ITO	1	9.244	12.527	6.252	90.00	106.82	90.00	Monocl	28.0
TREOR	1	15.88	20.608	8.878	90.00	90.00	90.00	Ortho	5.8
	2	9.570	11.213	6.976	98.13	104.93	103.87	Tricl	8.2
	3	9.686	25.076	6.624	90.00	102.88	90.00	Monocl	6.9
	4	9.393	12.692	8.965	98.74	109.49	87.09	Tricl	7.5

Tableau III.2 : Résultats de l'indexation obtenus par le logiciel CRYSFIRE

III.1.2. Analyse des résultats obtenus

On peut résumer cette analyse dans les points suivants :

-nous remarquons que l'indexation par DICVOL a donné deux bons résultats avec des facteurs de mérites proche de 20, ce qui confirme la justesse de l'indexation et les données expérimentales.

-le seul résultat obtenu par ITO avec un facteur de mérite élevé confirme la validité de la première solution de DICVOL.

-puisque TREOR ne donne de bon résultat que si la symétrie est élevée, il a échoué dans notre cas, cela confirme les résultats précédents qui suggère la basse symétrie. Donc le résultat final de l'indexation est donné dans le tableau III.3 ci-dessous

Système monoclinique

Les paramètres directs : A= 9.2445 B=12.5360 C= 6.2506 BETA=106.823 VOLUME= 693.37

H K L DOBS DCAL DOBS-DCAL QOBS QCAL 2TH.OBS 2TH.CAL DIF.2TH.

0	2	0	6.27389	6.26798	0.00591	0.02541	0.02545	14.105	14.118	-0.013
0	0	1	5.98448	5.98313	0.00135	0.02792	0.02793	14.791	14.794	-0.003
0	1	1	5.39962	5.39965	-0.00003	0.03430	0.03430	16.403	16.403	0.000
1	1	-1	5.25926	5.26054	-0.00128	0.03615	0.03614	16.844	16.840	0.004
1	2	0	5.11685	5.11480	0.00205	0.03819	0.03822	17.317	17.324	-0.007
2	0	0	4.42731	4.42441	0.00290	0.05102	0.05108	20.040	20.053	-0.013
0	2	1	4.32663	4.32791	-0.00128	0.05342	0.05339	20.511	20.505	0.006
1	2	-1	4.25484	4.25528	-0.00044	0.05524	0.05523	20.861	20.859	0.002
2	0	-1	4.18385	4.18293	0.00092	0.05713	0.05715	21.219	21.224	-0.005
1	3	0	3.77817	3.77853	-0.00037	0.07005	0.07004	23.528	23.526	0.002
2	2	0	3.61113	3.61461	-0.00348	0.07669	0.07654	24.633	24.609	0.024
0	3	1	3.42540	3.42585	-0.00045	0.08523	0.08520	25.992	25.988	0.003
1	3	-1	3.38930	3.38949	-0.00019	0.08705	0.08704	26.273	26.272	0.001
2	1	1	3.05376	3.05354	0.00022	0.10723	0.10725	29.221	29.223	-0.002
1	1	-2	3.02922	3.02882	0.00040	0.10898	0.10901	29.463	29.467	-0.004
1	3	1		3.03018	-0.00096		0.10891		29.454	0.010
3	1	0	2.87223	2.87120	0.00103	0.12122	0.12130	31.113	31.125	-0.011
2	2	1	2.81325	2.81340	-0.00015	0.12635	0.12634	31.782	31.781	0.002
1	2	-2	2.79462	2.79403	0.00059	0.12804	0.12810	32.000	32.007	-0.007
2	4	0	2.55789	2.55740	0.00048	0.15284	0.15290	35.053	35.060	-0.007
2	3	1	2.51335	2.51453	-0.00119	0.15831	0.15816	35.695	35.677	0.017
3	1	-2	2.44493	2.44380	0.00113	0.16729	0.16744	36.729	36.746	-0.018
3	3	-1		2.44452	0.00042		0.16735		36.735	-0.006
2	4	1	2.21983	2.22113	-0.00130	0.20294	0.20270	40.609	40.584	0.025
1	5	1	2.17829	2.17843	-0.00015	0.21075	0.21072	41.419	41.416	0.003
4	1	0		2.17854	-0.00025		0.21070		41.413	0.005
0	4	2	2.16448	2.16395	0.00053	0.21345	0.21355	41.695	41.706	-0.011
2	5	-1	2.14895	2.15048	-0.00153	0.21654	0.21624	42.011	41.979	0.031
3	4	0		2.14791	0.00104		0.21675		42.032	-0.021
3	1	-3	1.90950	1.90930	0.00020	0.27426	0.27432	47.582	47.588	-0.005
3	5	0		1.91032	-0.00082		0.27402		47.561	0.022
1	5	2	1.80804	1.80935	-0.00132	0.30590	0.30546	50.433	50.394	0.039
4	4	0		1.80731	0.00073		0.30615		50.455	-0.022
4	3	-3	1.61818	1.61834	-0.00016	0.38190	0.38182	56.853	56.847	0.006

Tableau III.3 : Résultat final de l'indexation

III.1.3. La détermination des groupes d'espace

Les groupes spatiaux sont déduits par extinctions systématiques. En passant la maille déterminée et la totalité des données de diagramme par CHEKCELL pour extraire les groupes d'espaces possibles. Les résultats de CHEKCELL sont les suivants :

Groupe spatial	Le nombre de raies indexées	Le nombre de raies calculées
P2	28	184
P2 ₁	20	91
C ₂	28	181
Pm	28	184
Pc	27	167
Pa	27	167
Cm	20	91
P2/m	24	184
P2 ₁ /m	28	181
C2/m	20	91
P2/c	27	167
P2 ₁ /m	28	181
C2/m	20	91
P2/c	27	167
P2 ₁ /a	28	166
P2 ₁ /c	27	164
P2 ₁ /n	27	165

Le meilleur groupe est : P2₁/a

Tableau III.4 : Résultats donnés par CHEKCELL.

La maille est déterminée ainsi que le groupe spatial, l'étape suivante est l'affinement du profil global.

III.1.4. L'affinement de profil par contrainte de maille (whole Pattern Fitting)

L'affinement du profil global ou le ‘‘whole pattern fitting’’ a été réalisé en utilisant le programme FULLPROF cité précédemment. Cette étape va nous permettre d'une part d'avoir des paramètres de maille affinés et d'autre part un modèle de profil plus adapté. Les paramètres affinés sont dans l'ordre suivant :

- les paramètres du fond continu, par un polynôme d'ordre 5.
- le décalage 2θ zéro de l'appareil.
- le déplacement de l'échantillon.
- le facteur de mixage du profil ; la fonction de profil utilisée est une pseudo-voigt.
- la variation de la largeur en fonction de l'angle, c'est à dire les paramètres U, V, W, X, Y .
- les paramètres de maille, c'est à dire ceux obtenus précédemment.

Les résultats de l'affinement de profil global par FULLPROF sont résumés dans le tableau III.5 ci-dessous.

Groupe d'espace	P 2 ₁ /a
Paramètres de maille	
a (Å)	9.240118
b (Å)	12.525361
c (Å)	6.245390
α	90.000000
β	106.820526
γ	90.000000
Paramètres de profil	
U	0.031297
V	-0.012189
W	0.012270
X	0.005599
Y.	0.000000
le profil utilisé est de type Pseudo Voigt	
η	0.37690
Les critères de convergence	
R _B (%)	3.341
R _F (%)	1.942
R _p (%)	17.2
R _{wp} (%)	22.0
R _{exp} (%)	12.42

Tableau III.5 : Résultats du Whole Pattern Fitting.

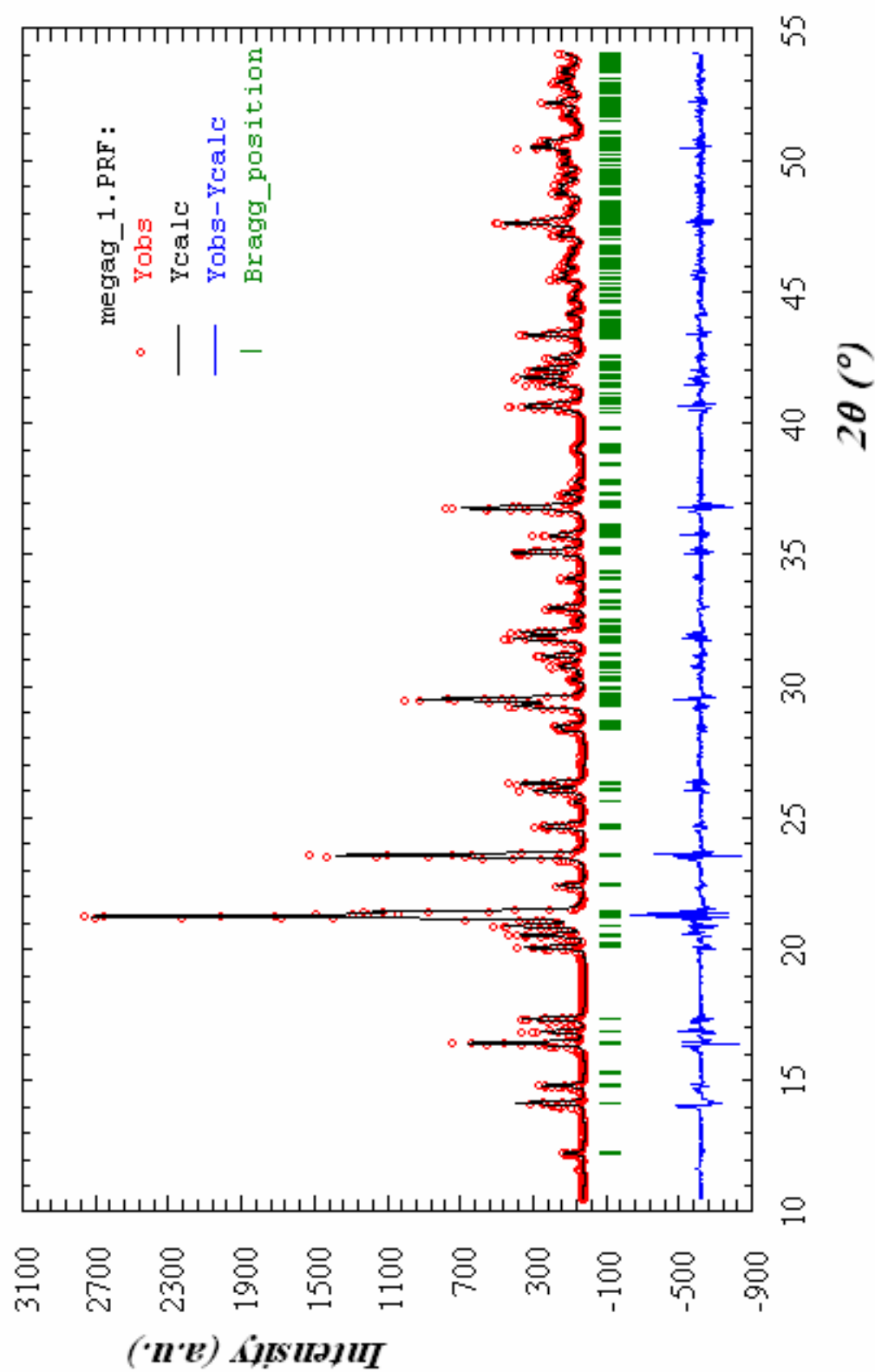


Figure III.1 : Résultat de l'affinement de profil par contrainte de maille

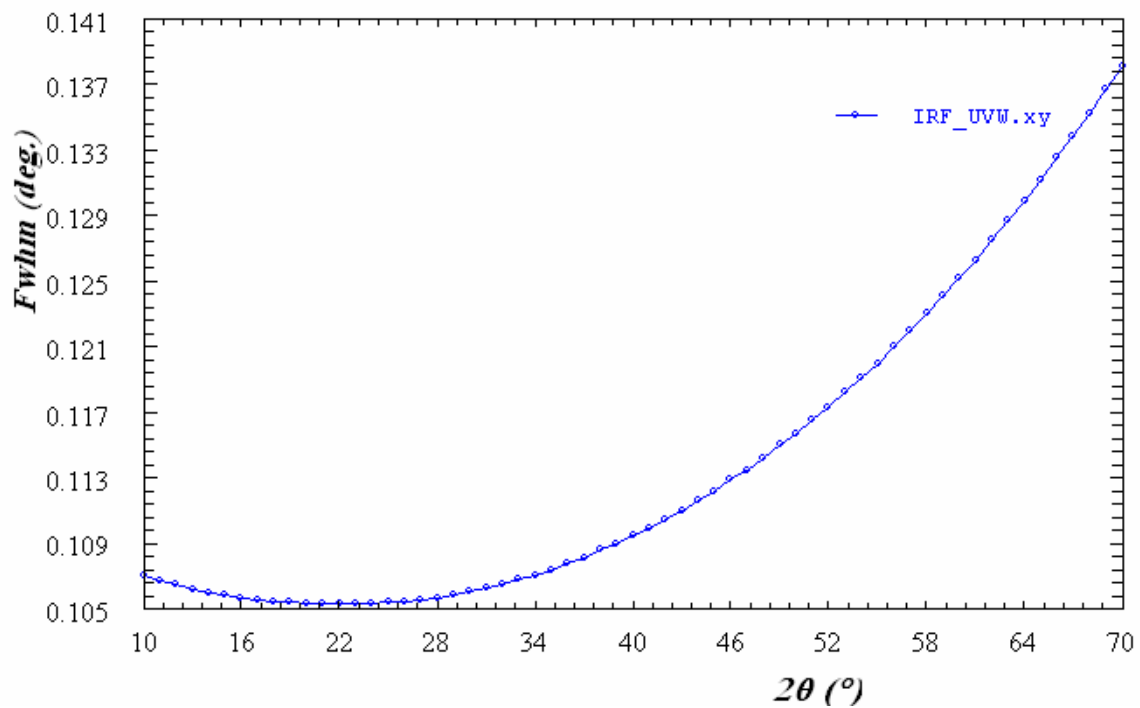


Figure III.2 : Les valeurs des largeurs à mi-hauteur

III.1. 5. L'analyse des résultats obtenus

On peut résumer cette analyse dans les points suivants :

- nous remarquons que les largeurs à mi-hauteurs sont faibles. Ceci suggère les faibles effets de taille (de nombreux cristallites ont de petites taille) et de distorsion.
- les facteurs de qualités sont respectivement $R_B = 3.341$ et $R_F = 1.942$. Ceci témoigne de la bonne qualité de l'affinement.
- ce qui concerne les paramètres de la maille et le groupe spatial, ils sont en bon accord avec ceux obtenus par l'équipe du Laboratoire des Matériaux Minéraux (LMM) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse - France.

III.2. Le Palladium Amine Chromium Oxyde $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cr}_2\text{O}_7$

Le spectre expérimental nous a été fourni par l'équipe de cristallographie de l'Université de Béjaia.

III.2.1. La détermination de la position des raies

La détermination précise de la position des raies de diffraction a été réalisée de la même façon que le spectre précédant. Le choix des réflexions sera ici de ne retenir que les vingt huit premières réflexions d'intensité supérieure à 0.18 % de la raie la plus intense. Les résultats sont donnés dans le tableau III.6.

pic	Position du pic	Intensité du pic	Fond continu
1	11.823000	6348.06152	842.59088
2	14.092000	1592.48438	712.68921
3	15.302000	943.93994	621.43481
4	15.508000	820.78854	614.93103
5	16.826000	7849.27246	654.23590
6	17.188999	1794.20508	639.56384
7	19.389000	41463.91020	521.616552
8	21.879000	54798.33980	1000.10443
9	22.813999	12214.60060	1023.73755
10	23.278000	3265.89307	884.65729
11	24.712999	19740.64840	519.33160
12	25.010000	1878.07166	499.78714
13	25.906000	2792.26270	468.55942
14	28.045000	11278.30270	453.29846
15	29.674999	765.58832	427.71948
16	30.3782000	10171.15430	473.01666
17	31.320000	2443.88623	551.90839
18	31.995001	1337.93445	542.26971
19	32.602001	1114.95618	442.86755
20	33.172001	2445.24243	359.23032

Tableau III.6 : Les résultats obtenus par "automatic peak reseach".

III.2.2. L'indexation du diagramme de poudre par les programmes intégrés par CRYSFIRE

III.2.2.1. DICVOL91 : L'indexation du diagramme de poudre par le programme DICVOL91 à partir des 20 premières raies a conduit à deux mailles monocliniques dont les paramètres sont respectivement :

$$a=7.7619, \quad b=11.5727, \quad c=11.8446, \quad \beta=105.474$$

$$a=7.7559, \quad b=11.5735, \quad c=12.2868, \quad \beta=111.840$$

Les figures de mérites sont :

- $M_{20}=20.1$ et $F_{20}=35.8$ pour la première solution;

- $M_{20}=12.9$ et $F_{20}=22.9$ pour la deuxième solution.

III.2.2.2. ITO : L'indexation du diagramme de poudre par le programme ITO à partir des 20 premières raies a donné les résultats suivants :

$$a=8.6723, b=13.8402, c=12.3488, \alpha=105.853, \beta=99.495, \gamma=69.739, M_{20}=9.6,$$

$$a=8.2867, b=12.8013, c=12.6557, \alpha=100.586, \beta=100.559, \gamma=110.450, M_{20}=9.4$$

$$a=8.2868, b=12.8012, c=12.6556, \alpha=100.587, \beta=100.558, \gamma=110.458, M_{20}=9.4$$

$$a=8.7438, b=12.0948, c=11.0894, \alpha=107.086, \beta=111.727, \gamma=83.169, M_{20}=5.2$$

III.2.2.3. TREOR : les résultats d'indexation obtenus par le programme TREOR sont respectivement :

$$a=7.7627, b=11.5760, c=11.8441, \beta=105.481, M_{20}=19$$

$$a=11.5851, b=15.2809, c=17.1720, \alpha=90.000, \beta=90.000, M_{20}=6$$

$$a=9.8945, b=11.5378, c=22.8530, \alpha=90.000, \beta=90.000, \gamma=90.000, M_{20}=6$$

Les résultats de l'indexation sont résumés dans le tableau III.7 ci-dessous.

programme	n	a	b	c	α	β	γ	système	F. de mérite
DICVOL	1	7.7619	11.5727	11.8446	90	105.474	90.000	Monocl	20.1
	2	7.7559	11.5735	12.2868	90	111.84	90.000	Monocl	12.9
ITO	1	8.6723	13.8402	12.3488	99.495	99.495	69.739	Tricl	9.6
	2	8.2867	12.8013	12.6557	100.586	100.559	110.450	Tricl	9.4
	3	8.2868	12.8012	12.6556	100.587	100.558	110.458	Tricl	9.4
	4	8.7438	12.0948	11.0894	107.086	111.727	83.169	Tricl	5.2
TREOR	1	7.7627	11.5760	11.8441	90.000	105.481	90.000	Monocl	19
	2	11.5851	15.2809	17.1720	90.000	90.000	90.000	Ortho	6
	3	9.8945	11.5378	22.8530	90.000	90.000	90.000	Ortho	6

Tableau III.7 : Résultats de l'indexation obtenus par le logiciel CRYSFIRE

III.2.2. Analyse des résultats obtenus

On peut résumer cette analyse dans les points suivants :

- nous remarquons que l'indexation par DICVOL a donné deux résultats; le premier avec un facteur de mérites supérieur à 20, ce qui confirme la justesse de l'indexation et les données expérimentales.
- ITO a donné 4 résultats avec des facteurs de mérite faibles.
- TREOR a donné 3 résultats, où le premier a un facteur de mérite élevé et aussi analogue au premier résultat obtenu par DICVOL. Donc le résultat final de l'indexation est donné dans le tableau III.8 ci-dessous

Système monoclinique

Les paramètres directs : A=7.7619 B=11.5727 C= 11.8446 BETA=105.474 VOLUME=1025.40

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	QOBS	QCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
0	0	1	7.47921	7.48055	-0.00134	0.017880	0.01787	11.823	11.821	0.002
0	1	1	6.27964	6.28235	-0.00270	0.025360	0.02534	14.092	14.086	0.006
0	2	0	5.78570	5.78637	-0.00067	0.029870	0.02987	15.302	15.300	0.002
2	0	0	5.70930	5.70764	0.00166	0.030680	0.03070	15.508	15.513	-0.005
2	0	-1	5.26494	5.26542	-0.00048	0.036080	0.03607	16.826	16.824	0.002
1	2	0	5.15457	5.16117	-0.00660	0.037640	0.03754	17.189	17.167	0.022
0	2	1	4.57437	4.57690	-0.00253	0.047790	0.04774	19.389	19.378	0.011
2	2	0	4.05907	4.06346	-0.00439	0.060690	0.06056	21.879	21.855	0.024
2	2	-1	3.89479	3.89439	0.00040	0.065920	0.06594	22.814	22.816	-0.002
2	1	1	3.81819	3.81994	-0.00175	0.068590	0.06853	23.278	23.267	0.011
2	0	-2	3.59964	3.59949	0.00015	0.077180	0.07718	24.713	24.714	-0.001
0	1	2	3.55756	3.55901	-0.00145	0.079010	0.07895	25.010	25.000	0.010
2	1	-2	3.43651	3.43707	-0.00056	0.084680	0.08465	25.906	25.902	0.004
1	1	2	3.17908	3.17629	0.00279	0.098950	0.09912	28.045	28.070	-0.025
1	3	1	3.17831	0.00077	0.09899	28.052	-0.007			
3	2	0	3.17928	-0.00020	0.09893	28.043	0.002			
3	1	-2	3.00806	3.00799	0.00008	0.110520	0.11052	29.675	29.676	-0.001
4	0	-1	2.93965	2.94041	-0.00075	0.115720	0.11566	30.382	30.374	0.008
4	0	0	2.85372	2.85382	-0.00010	0.122790	0.12279	31.320	31.319	0.001
2	3	1	2.79504	2.79220	0.00284	0.128000	0.12826	31.995	32.028	-0.033
3	2	-2	2.74437	2.74285	0.00153	0.132770	0.13292	32.602	32.621	-0.019
0	4	1	2.69851	2.69839	0.00011	0.137330	0.13734	33.172	33.173	-0.001

Tableau III.8 : *Résultat final de l'indexation*

III.2.3. La détermination des groupes d'espace

Les groupes spatiaux sont déduits par extinctions systématiques. En passant la maille déterminée et la totalité des données de diagramme par CHEKCELL pour extraire les groupes d'espaces possibles. Les résultats de CHEKCELL sont les suivants :

Groupe spatial	Le nombre de raies indexées	Le nombre de raies calculées
P2	20	66
P2 ₁	20	65
Pm	20	66
P2/m	20	66
P2 ₁ /m	20	65
P2 ₁ /c	20	57

Le meilleur groupe est : P2₁/c

Tableau III.9 : Résultats donnés par CHEKCELL

La maille est déterminée ainsi que le groupe spatial, l'étape suivante est l'affinement du profil global.

III.2.4. L'affinement de profil par contrainte de maille (whole Pattern Fitting)

L'affinement du profil global a été réalisé de la même manière que le spectre cité dans cette section.

Les résultats de l'affinement de profil global par FULLPROF sont résumés dans le tableau III.10 ci-dessous.

Groupe d'espace	P 2 ₁ /c
Paramètres de maille	
a (Å)	7.763505
b (Å)	11.569079
c (Å)	11.843128
α	90.000
β	105.67247
γ	90.000
Paramètres de profil	
U	0.785469
V	-0.387408
W	0.071714
X	-0.009724
Y	0.00000
le profil utilisé est de type	
Pseudo Voigt	
η (facteur de mixage)	0.71056
Les critères de convergence	
R _B (%)	1.9400
R _F (%)	0.8283
R _p (%)	12.1
R _{wp} (%)	17.5
R _{exp} (%)	3.39

Tableau III.10 : Résultats du Whole Pattern Fitting.

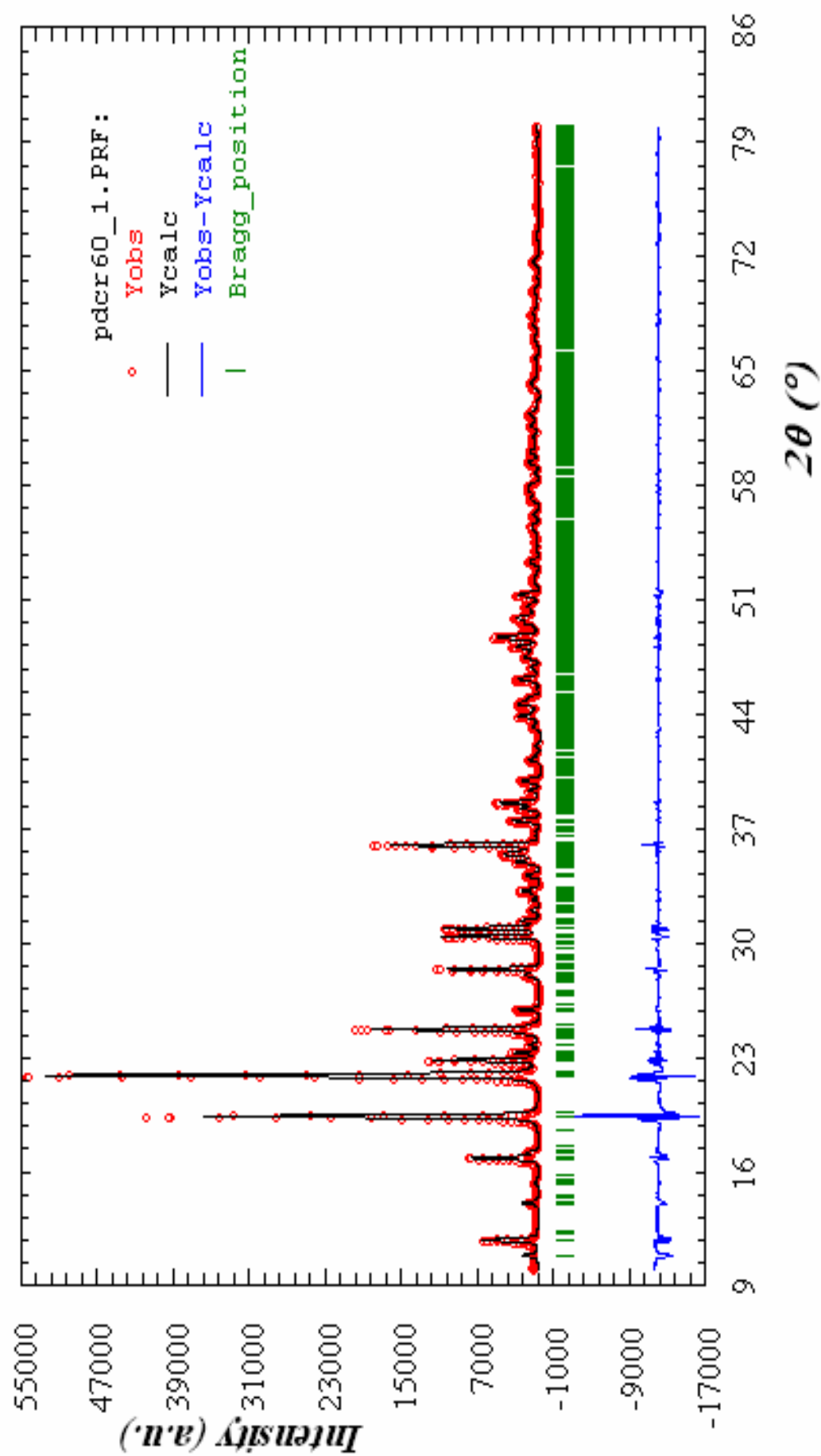


Figure III.3 : Résultat de l'affinement de profil par contrainte de maille

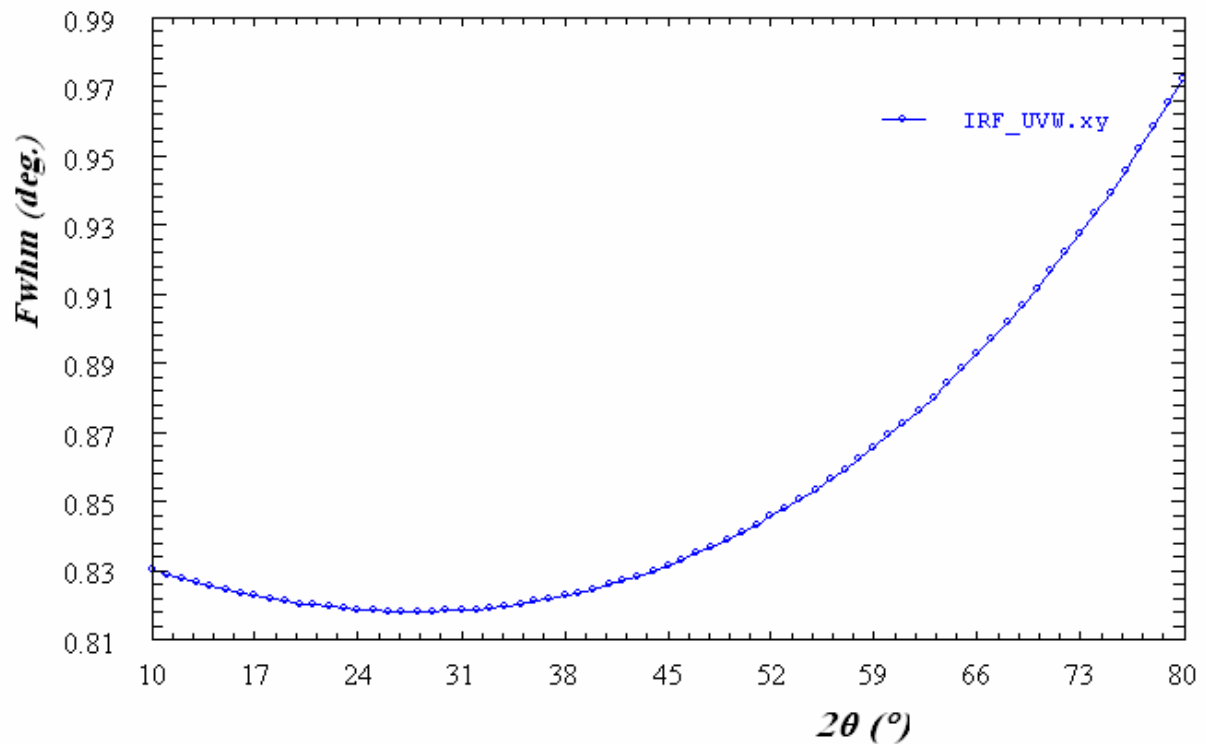


Figure III.4 : Les valeurs des largeurs à mi-hauteur

III.2. 5. L'analyse des résultats obtenus

On peut résumer cette analyse dans les points suivants :

- les facteurs de qualités sont respectivement $R_B = 1.9400$, et $R_F = 0.8283$. Ceci témoigne de la bonne qualité de l'affinement.
- nous remarquons que le facteur de mixage est un peu élevé. Ceci suggère, que de nombreux cristallites sont de dimensions grandes, les importantes largeurs moyennes des pics confirment cette hypothèse.

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans un cadre plus général, celui du développement, dans notre laboratoire, des méthodes d'analyse sur des composés se présentant sous forme de poudre. Notre choix s'est porté sur la première démarche de l'étude de la détermination structurale *ab initio*.

Dans une première étape de l'étude structurale, nous avons indexé les diagrammes de diffraction des rayons X pour deux composés en combinant trois programmes (DICVOL, TREOR, ITO). Les paramètres de mailles sont obtenus, la totalité des données des diagrammes passe par le programme CHEKCELL pour extraire les groupes spatiaux. Ensuite nous avons affiné les deux profils par contrainte de maille.

Les résultats de l'affinement sont en accord avec les résultats obtenus par l'équipe du Laboratoire des Matériaux Minéraux de l'Université de Mulhouse – France, pour le premier spectre. Pour le deuxième spectre, les faibles facteurs de qualités témoignent de la bonne qualité de l'affinement.

Dans l'avenir, nous comptons compléter la détermination structurale, en utilisant SHELX et d'autres logiciels plus récents.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. T. M. Willis & A. W. Pryor, Thermal Vibrations in Crystallography, Cambridge University Press (1975).
- [2] G. J. McIntyre & R. F. D. Stansfield, Crystal Diffractometers, Acta Cryst. **A44**, 257-262 (1988).
- [3] R. Kahn, R. Fourme, A. Gadet, J. Janin, C. Dumas, & D. André, J. Appl. Cryst. **15**, 330-337. (1982)
- [4] J. P. Eberhart, "Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides", Doin Editeur (1976).
- [5] W. L. Bragg, Proc. Camb. Phil. Soc., **17**, 43 (1912).
- [6] P. Sherrer, Gött. Nachr, **2**, 98 (1918).
- [7] F. W. Jones, Proc. Roy. Soc., **166A**, 16 (1938)
- [8] L. E. Alexander, J. Appl. Phys., **19**, 1068 (1948).
- [9] L. E. Alexander, J. Appl. Phys., **21**, 126 (1950).
- [10] L. E. Alexander, J. Appl. Phys., **25**, 155 (1955).
- [11] G. Caglioti, A. Paoletti & F. P. Ricci, Nucl. Instrum., **3**, 223 (1958).
- [12] H. P. Klug & L. E. Alexander, Ed. Addison-Wesley, New York (1974)
- [13] B. E. Warren, X-ray diffraction, Ed. Addison-Wesley, New-York (1969).
- [14] J. I. Langford, D. Louër, E. J. Sonneveld & J. W. Visser, Powder diffract., **1**, 211 (1986)
- [15] G. N. J. Wagner, Met. Soc. Conf., **36**, 219 (1966).
- [16] G. S. Smith, J. Appl. Cryst., **10**, 252 (1977).
- [17] D. K. Smith, reviews in mineralogy **17**, 183 (1989)
- [18] R. L. Snyder, In advance in materials characterisation II, Ed. Plenum Press, 449 (1983).
- [19] P. Suortti, Rietveld Method, R. A. Young, Oxford University Press (1993).
- [20] J. I. Langford, Proc. Int. Cont. On Accuracy in powder diffraction II, Nist special publ., **846**, 110 (1992).
- [21] H. Toraya, J. Appl. Cryst., **19**, 440 (1986)
- [22] G. Cagliotti, P. Paoletti and F. P. Ricci, Nucl. Instrum. Method, **35**, 223 (1958).
- [23] R. W. Cheary & J. P. Cline, advances in X-ray analysis, 38 (1994).
- [24] E. Prince, Seattle, Washington. Notes available from the American crystallographic

- Association, Po. Box96, Ellicott station, Buffalo, NY 14205-0096 (1989).
- [25] G. S. Pawley, *J. Appl. Cryst.*, **14**, 357 (1981).
- [26] J. C. Taylor, S. A. miller & D. M. Bibby, *Z. Krist.*, **176**, 183 (1985).
- [27] A. Le Bail, Accuracy in powder diffraction II, Nist Special publication, 846, (1992)
- [28] H. M. Rietveld, *Acta. Crystallogr.*, **22**, 151 Hens (1967).
- [29] H. M. Rietveld, *J. Apply. Cryst.* , **2**, 65 (1969).
- [30] A. W. Hewat, ILL Grenoble (1973).
- [31] R. B. Von Dreele, J. D. Jorgenson, and C. G. Windsor, *J. Appl. Cryst.*, **15**, 581 (1962).
- [32] G. Malmros and J. O. Thomas, *J. Apply. Cryst.*, **10**, 7 (1977).
- [33] C. P. Kattak and D. E. Cox, *J. Apply. Cryst.*, **10**, 405 (1977).
- [34] G. S. Pawley, G. A. Mackenzie & O. W. Dietrich, *Acta Cryst.*, **A33**, 142 (1977).
- [35] C. Bearlocher, in *Proc. Int. Conf. On Zeolithe* (Butterworths, London) (1993).
- [36] C. Larson & R. B. Von Dreele, in *Laure*, 86 (1986).
- [37] D. B. Wiles & R. A. Young, *J. Appl. Cryst.*, **14**, 149 (1981).
- [38] J. W. Richardson, Rietveld Method, R. A. Young , 5 (1993).
- [39] P. Riello, G. Fagherazzi, D. Cimentie & P. C anto, *J. Apply. Cryst.*, **28**, 115 (1996).
- [40] P. Riellon, G. Fagherazzi, D. Cimentie & P. Canto, *J. Appl. Cryst.*, **28**, 121 (1995).
- [41] Mach, *Proc. Roy. Soc.*, **10**, (1992).
- [42] W. A. Dollase, *J. Appl. Cryst.* , **19**, 267 (1986).
- [43] Berar & Baldinozzi, *J. Appl. Cryst.* , **26**, 128 (1993).
- [44] A. J. C. Wilson, Ed. Einahven (1963).
- [45] C. E. Matulis & J. C. Taylor, *J. Appl. Cryst.*, **26**, 351 (1993).
- [46] L. Alexander, *J. Appl. Cryst.*, **19**, 1068 (1948).
- [47] R. Ouahes, *Elements de radiocristallographie*, Ed. OPU, Alger (1984).
- [48] J. I. Langford, D. Louër, E. J. Sonneveld & J. W. Visser, *Powder Diffraction*, **1**, 211 (1986)
- [49] R. Delhez, T. H. Keiser, J. I. Langford, D. Louër, E. J. Mittemeijer & E. J. Sonneveld, Rietveld Method, Monograph on crystallographs on crystallography, **5**, (1993).
- [50] J. I. Langford, A. Auffrédic, J. P. Louër, A. Louër, A. Boulitif, *J. Appl. Cryst.*, **26**, 22 (1993).
- [51] I. Lutteritti, P. Scardi, *J. Appl. Cryst.*, **23**, 246 (1994).

- [52] R. J. Hill & H. D. Flack, *J. Appl. Cryst.*, **20**, 356 (1987).
- [53] E. Jansen, W. Schäfer & G. Will, *J. Appl. Cryst.*, **27**, 492 (1994)
- [54] A. Antoniadis, J. Berruyer & A. Filhol, *Acta. Cryst.*, **A46**, 692 (1990).
- [55] R. A. Young, P. E. Mackie & Vyon Dreele, *J. Appl. Cryst.*, **10**, (1997).
- [56] C. Runge, *Phys. Z.*, **18**, 509 (1917).
- [57] T. Ito, *Nature*, **164**, 755 (1949).
- [58] P. M. Wolf, *Acta Cryst.*, **10**, 590 (1964).
- [59] R. Shirley, *Computing in crystallography*, Ed. H. Shenk, Delf Univ. Press, 221 (1990).
- [60] R. Shirley, *Nat. Bur. Stand., (us) spec. Publ.*, N° **567**, 361 (1980).
- [61] D. Louër, *Mater. Sci. Forum*, (1991).
- [62] G. W. Visser, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 89 (1969).
- [63] P. Werner, *Ziests. Krist.*, **120**, 375 (1964).
- [64] D. Taupin, *J. Appl. Cryst.*, **6**, 380 (1973).
- [65] F. Kholbeck & E. M. Hörl, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 89 (1969).
- [66] P. E. Werner, L. Erickson & H. Westdahl, *J. Appl. Cryst.*, **18**, 367 (1985).
- [67] D. Louër & M. Louër, *J. Appl. Cryst.*, **5**, 271 (1972).
- [68] D. Louër & R. Vergas, *J. Appl. Cryst.*, **15**, 542 (1982).
- [69] A. Boulitif & D. Louër, *J. Appl. Cryst.*, **24**, 987 (1991).
- [70] P. M. Wolf, *J. Appl. Cryst.*, **12**, 60 (1968).
- [71] G. S. Smith & R. L. Snyder, *J. Appl. Cryst.*, **12**, 60 (1979).
- [72] J. E. Berg & P. E. Werner, *Ziests. Krist.*, **145**, 310 (1977).
- [73] A. Clearfield, L. B. Mc. Cusker & P. R. Rudolf, *Inorg. Chem*, **23**, 4679 (1984).

الملخص

منحنيات انعراج الأشعة السينية بالبلورات على شكل مسحوق عولجت باستعمال ثلاثة برامج DICVOL، TREOR و ITO، النتائج المعالجة قورنت فيما بينها من أجل إيجاد ثوابت الشبكة. الخلية المتحصل عليها و غالبية معطيات المنحنى مرت بـ CHEKCELL. هذا الأخير اقترح مجموعة فضائية واحدة. في النهاية قمنا بتصحيح المنحنى بتغيير ثوابت الشبكة باستعمال FULLPROF. ضعف عوامل الجودة تعني أن النتائج المتحصل عليها كانت جيدة.

Abstract

The X ray diffraction diagrams with powder are indexed using three programs TREOR, DICVOL and ITO, the indexing results are combined to extract the cell dimensions. A found cell and the powder diffraction database pass through CHEKCELL, which suggest the possible space group. We have made a whole pattern fitting using FULLPROF. The weakness of qualities factors means that the results are good.

Résumé

Les diagrammes de diffraction des rayons X par les cristaux sous forme de poudre ont été indexés en utilisant trois logiciels TREOR, DICVOL et ITO. Les résultats de l'indexation, obtenus pour les trois logiciels, sont combinés pour extraire les paramètres de maille. La maille déterminée et la totalité des données de diagramme passent par CHEKCELL, ce dernier nous a proposé un seul groupe spatial. Nous avons fait un affinement global du profil par contrainte de maille en utilisant le logiciel FULLPROF, les faibles valeurs des facteurs de qualités montrent la fiabilité de nos résultats.