



HAL
open science

La diffraction des rayons X par les poudres cent ans après Röntgen

D. Louër

► **To cite this version:**

D. Louër. La diffraction des rayons X par les poudres cent ans après Röntgen. Journal de Physique IV Proceedings, 1996, 06 (C4), pp.C4-57-C4-69. 10.1051/jp4:1996407 . jpa-00254290

HAL Id: jpa-00254290

<https://hal.science/jpa-00254290>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

La diffraction des rayons X par les poudres cent ans après Röntgen

D. Louër

Laboratoire de Cristallographie, CSIM, URA 1495 du CNRS, Université de Rennes, Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes cedex, France

Résumé : Les progrès survenus dans le domaine de la diffraction par les poudres au cours des vingt dernières années sont présentés. Après une analyse des facteurs à l'origine du problème majeur du recouvrement des raies de diffraction, les moyens pour y remédier sont passés en revue. Ils comprennent les méthodes de modélisation, de reconstruction géométrique du réseau réciproque et les améliorations dans le domaine de la résolution instrumentale obtenues avec des sources de rayons X monochromatiques et le rayonnement synchrotron. Une analyse des développements survenus dans la détermination structurale *ab initio* à partir de données de diffraction par la poudre est présentée et la précision obtenue est discutée.

Abstract : Some major advances in powder diffraction during the last twenty years are presented. A description of the factors contributing to the diffraction-line overlap problem is followed by the presentation of modern methods used to overcome it. They include fitting techniques, the geometrical reconstruction of the reciprocal lattice and the progresses occurred in the instrumental resolution with conventional monochromatic X-ray sources and synchrotron X-rays. The advances in the determination *ab initio* of crystal structures from powder diffraction data are presented and the precision obtained is discussed.

1. INTRODUCTION

La découverte des rayons X par Röntgen en 1895 a joué un rôle déterminant dans le développement des sciences et de la technologie modernes. La méthode de diffraction par les poudres fut introduite en 1916 par Debye et Scherrer [1], et indépendamment par Hull en 1917 [2], peu de temps après la découverte de la diffraction par les solides. L'interprétation des diagrammes de diffraction et le développement des applications ont immédiatement entraîné une activité importante dans cette discipline. Ainsi, dès 1917, Runge [3] publiait les fondements de l'indexation d'un diagramme, mis en pratique dans l'un des programmes modernes d'indexation automatique [4]. La technique des poudres s'est développée progressivement, pendant plus d'un demi-siècle elle a été utilisée pour des applications traditionnelles comme l'identification des phases, la mesure précise des paramètres cristallins ou encore l'analyse d'imperfections structurales à partir du profil des raies de diffraction des rayons X. Des cristallographes éminents ont manifesté un intérêt pour la diffraction par les poudres dans la première ère de son histoire. On peut citer, dans le domaine de l'instrumentation, Guinier pour ses travaux sur l'obtention de diagrammes de diffraction avec un rayonnement purement monochromatique [5], Parrish qui contribua au développement des diffractomètres modernes de type Bragg-Brentano (voir réf. [6]) et Wilson pour sa description mathématique des effets de la géométrie de l'instrument sur la position et la largeur des raies

de diffraction [7]; de Wolff généralisa les principes modernes de l'indexation d'un diagramme de diffraction et introduisit un index de qualité permettant de valider les solutions obtenues [8]; enfin, une interprétation détaillée de l'élargissement des raies de diffraction en termes de caractères morphologiques des domaines de diffraction cohérente et autres imperfections cristallines fut développée notamment par Bertaut [9] et Warren [10]. C'est vers la fin des années 60, qu'un essor nouveau de la méthode est apparu avec l'introduction par Rietveld en 1967 [11] d'une méthode puissante pour l'affinement des structures cristallines à partir d'un diagramme de poudre. Appliquée initialement à des données issues de la diffraction des neutrons [12], la méthode s'est ensuite étendue au domaine de la diffraction des rayons X [13]. Combinée aux progrès survenus dans les domaines de l'indexation des diagrammes de diffraction et d'une instrumentation haute résolution, voire ultra-haute résolution avec le rayonnement synchrotron [14], la voie de la détermination *ab initio* de structures cristallines à partir des seules données d'un diagramme de poudre a été ouverte. Après les travaux de pionnier de l'école scandinave (voir réf. [15]), c'est dans les années 85 que l'effort dans ce domaine s'est considérablement intensifié. La méfiance initiale de certains experts de l'analyse structurale à partir d'un monocristal s'est progressivement estompée; le nombre d'exemples rapportés dans la littérature dépasse largement la centaine aujourd'hui. Cent ans après Röntgen, cet aboutissement majeur de la cristallographie des poudres s'est trouvé consacré par la tenue à Oxford, en 1995, de la première conférence internationale sur la détermination des structures cristallines à partir des données de la diffraction par la poudre [16]. Toutefois, la popularité de la méthode de Rietveld allait également faire ressortir la nécessité de maîtriser les limites de son application et de bien dominer son utilisation [17]. L'analyse microstructurale allait également trouver un nouvel essor par la combinaison des méthodes de modélisation et de la fonction de Voigt [18]. Des progrès appréciables sont également apparus dans les domaines des bases de données, dont l'initiative revient à Hanawalt, Rinn et Frevel [19], et dont le stockage des données sur disque compact réalisé par ICDD [20] facilite l'identification automatique de phases simples ou des mélanges grâce à des logiciels performants [21]. Enfin, la diffraction dépendante du temps, température ou pression a contribué à une meilleure compréhension du comportement de solides soumis à l'influence de contraintes externes. Ces dernières applications doivent beaucoup au développement des détecteurs à localisation spatiale (voir, par exemple, réf. [22]). Dans une revue détaillée récente, Langford et Louër [23] décrivent les progrès de la diffraction par les poudres au cours des deux dernières décennies.

Dans la première partie de cet article, quelques aspects des problèmes associés à la diffraction par les poudres sont évoqués ainsi que les techniques modernes utilisées pour y remédier. Ensuite, l'essor de la méthode des poudres dans le domaine de la détermination structurale *ab initio* est présenté au travers d'un exemple résolu à l'aide d'une source conventionnelle de rayons X, afin d'illustrer le remarquable chemin parcouru dans la discipline depuis la découverte de Röntgen.

2. LE RECOUVREMENT DES RAIES DE DIFFRACTION: MAUX ET REMEDES

2.1 Le brouillage de l'information

Alors que la diffraction par un monocristal permet d'accéder aux intensités diffractées dans l'espace tridimensionnel, les données issues d'une poudre sont fortement handicapées par le caractère unidimensionnel de l'information. Les effets limitants qui en résultent peuvent se décrire comme suit:

- La localisation dans l'espace tridimensionnel de chaque nœud des réseaux réciproques associés à chacun des cristallites, supposés distribués de façon aléatoire, est perdue par une opération de projection, par rotation, sur une seule dimension. Seules les distances radiales d^*

à partir de l'origine des réseaux réciproques et la trace de la somme des intensités projetées sont accessibles dans le diagramme de diffraction par une poudre.

- Il résulte de cette projection une superposition partielle ou totale des raies de diffraction. Ce problème du recouvrement des réflexions va frustrer l'exploitation du diagramme. En particulier, dans le cas d'une symétrie cubique certains plans non équivalents conduisent à un recouvrement exact des réflexions (par exemple les raies 755, 933 et 771); la contribution de chacun de ses plans à l'intensité totale observée est alors obscure.

- Un facteur additionnel de perte de résolution dans le diagramme provient de l'élargissement des raies de diffraction, dû à deux causes principales: l'une associée aux caractéristiques instrumentale et spectrale du diffractomètre utilisé, décrites par $g(x)$ [le profil de raie instrumental], l'autre, $f(x)$ [le profil de raie intrinsèque à l'échantillon], résulte d'imperfections cristallines dans l'échantillon (faible dimension des domaines de cohérence, micro-distorsions réticulaires, fautes d'empilement). Ces dernières influencent la largeur des raies de diffraction observées $h(x) [= f(x) * g(x)]$.

- Le brouillage est également associé au nombre N de points du réseau réciproque projetés sur une dimension. Ce nombre croît comme d^{*3} . Il est relié au volume V de la maille élémentaire du réseau direct par la relation approximative $N = 4\pi V d_n^{*3} / 3$. En pratique, le nombre réel de raies observées est moindre en raison des effets de multiplicité associée à la symétrie cristalline et aux absences systématiques. Dans le cas d'un réseau triclinique, ce nombre est sensiblement réduit de moitié.

- Enfin, dans le cas de la diffraction des rayons X, la décroissance des facteurs de diffusion atomiques f_j avec $\sin\theta/\lambda$ limite la qualité de la statistique de comptage dans les régions angulaires élevées du diagramme de poudre.

2.2 Les procédés de restauration de l'information

Lutter contre le brouillage dans un diagramme de diffraction par la poudre a été, au cours des vingt dernières années, le centre des préoccupations à l'origine des progrès de la cristallographie des poudres. Les faits marquants ayant contribué à son renouveau se situent aux plans instrumental et méthodologique.

2.2.1 Haute résolution instrumentale

2.2.1.1 Sources de rayonnement synchrotron. L'avènement des sources de rayonnement synchrotron a fortement contribué aux développements modernes de la diffraction par les poudres. La brillance élevée de ce type de source, par rapport à celle d'une source conventionnelle, et l'usage de radiations monochromatiques en dispersion angulaire permet d'atteindre des résolutions instrumentales remarquables [24]. Les raies de diffraction pour des solides exempts de toute contribution d'ordre microstructural ont des largeurs inférieures à $0,03^\circ(2\theta)$; cette ultra-haute résolution réduit significativement les problèmes de recouvrements accidentels des réflexions. Le rôle majeur du rayonnement synchrotron dans les applications de la diffraction par les poudres et ses avantages essentiels (haute intensité, faisceau parallèle, haute résolution, sélectivité de la longueur d'onde) ont été décrits récemment par Pannetier et Louër [25].

2.2.1.2 Sources conventionnelles de rayons X. Si les sources de rayonnement synchrotron repoussent les frontières de la diffraction par les poudres, les sources conventionnelles de rayons X ont également progressé. Outre l'amélioration de la puissance des tubes de rayons X,

l'usage d'une radiation monochromatique permet d'atteindre des résolutions instrumentales de $0,065^\circ(2\theta)$ [26] et la précision angulaire absolue peut être mieux que $0,005^\circ(2\theta)$ [27]. Ces caractéristiques de haute résolution et précision ont contribué aux développements d'applications nouvelles de la diffraction par les poudres dans les laboratoires conventionnels, parmi lesquelles se trouvent la détermination structurale *ab initio* et la description tridimensionnelle d'imperfections structurales et de propriétés morphologiques des cristallites.

2.2.2 La modélisation

L'introduction de méthodes de modélisation des diagrammes de diffraction a constitué un fait majeur dans le traitement du recouvrement des raies de diffraction, l'objectif de ces méthodes étant d'extraire les composantes individuelles de Bragg pour une application donnée, par exemple l'indexation du diagramme, la détermination structurale ou, encore, l'analyse microstructurale. On distingue les méthodes ne faisant appel à aucune information d'ordre structural et celles qui, comme la méthode de Rietveld, utilisent un modèle structural initial et dont l'objectif est d'affiner les coordonnées atomiques d'une structure cristalline. Ces développements essentiels de la cristallographie des poudres sont décrits ci-dessous.

2.2.3 Reconstruction géométrique du réseau réciproque

Une étape déterminante de la plupart des applications de la diffraction par les poudres est la détermination des caractéristiques de la maille élémentaire, symétrie et dimensions, généralement appelée indexation du diagramme. Il s'agit, à partir des seules distances radiales a^* accessibles dans le diagramme unidimensionnel de reconstruire géométriquement l'espace tridimensionnel du réseau réciproque. Longtemps considérée comme une opération limitée aux réseaux de haute symétrie, la combinaison de données de haute précision (erreur absolue sur la mesure des positions des réflexions inférieure à $0,03^\circ 2\theta$), de l'usage de calculateurs et de facteurs de qualité M_{20} [8] et F_N [28] pour valider les solutions a conduit au développement de méthodes d'indexation automatique fiables, quelle que soit la symétrie cristalline du solide. La méthodologie utilisée peut se classer dans trois approches essentielles:

- La méthode de Runge-Ito-de Wolff fondée sur des relations spécifiques du réseau réciproque. Par exemple, à partir de deux réflexions du type $0kl$ et $0\bar{k}l$ l'angle interaxial α^* peut être calculé et des relations similaires existent pour d'autres paires de réflexions. Le premier programme puissant, pour toutes symétries cristallines, fut fondé sur ces principes [4].

- La méthode fondée sur la permutation systématique des indices de Miller pour des réflexions de base fut adoptée par plusieurs auteurs, dont Werner, Eriksson et Westdahl [29] et Taupin [30].

- La méthode dichotomique [31] fondée sur une variation systématique, par incréments, de la longueur des paramètres linéaires et des angles des paramètres angulaires, a été utilisée par Boultif et Louër dans le programme DICVOL91 [32].

Ces méthodes sont très fiables à condition de posséder des données précises. Une analyse détaillée de ces procédures et des exigences expérimentales a été rapportée par ailleurs [27]. Avec une instrumentation parfaitement ajustée, ces méthodes sont quasiment utilisées en routine dans certains laboratoires. Cernik et Louër [33] ont procédé à une étude comparative des performances d'instrumentations ultra-haute résolution en rayonnement synchrotron et haute résolution avec une source conventionnelle dans l'indexation de diagrammes de poudres. A titre d'exemple, dans le cas du solide triclinique $Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ des facteurs de qualité $M_{20}=54$ et $F_{20}=112(0,0059; 30)$ ont été obtenus avec une source conventionnelle

monochromatique, alors que les valeurs 295 et 635(0,0012; 26) étaient rapportées pour des données issues du rayonnement synchrotron. Ceci démontre la précision extrême que le rayonnement synchrotron apporte pour la mesure des paramètres de maille élémentaire, l'erreur angulaire moyenne entre $2\theta_{obs}$ et $2\theta_{cal}$ étant dans ce cas de $0,0012^\circ(2\theta)$. Il convient toutefois de noter que la valeur $0,0059^\circ$ obtenue avec une source conventionnelle est également bonne et suffisante pour la majorité des problèmes d'indexation des diagrammes de poudre.

Le rôle joué en chimie des solides par la seule indexation d'un diagramme de poudre doit être souligné. L'exemple de l'oxalate mixte $Ba(TiO)(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$, précurseur de $BaTiO_3$ pur, en est une belle illustration. Ce composé a fait l'objet de nombreuses études physico-chimiques pour expliquer l'apparente complexité du diagramme de diffraction due, croyait-on, à un mélange de phases ou à des effets de non stœchiométrie. L'obtention d'un diagramme précis a permis de procéder à son indexation. Une seule solution monoclinique de volume 2595 \AA^3 [$M_{20}=46$, $F_{20}=107(0,0056; 50)$] était trouvée par la méthode dichotomique, démontrant par là-même la pureté de la phase et expliquant le caractère complexe du diagramme de diffraction [34]. Une telle caractérisation réalisée antérieurement aurait sans doute permis d'éviter certaines études.

3. LA MODELISATION DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION

3.1 Le principe de modélisation et les fonctions utilisées

Un développement important des techniques modernes de diffraction par les poudres, permettant de contourner le recouvrement des raies de diffraction repose sur l'ajustement d'un modèle à tout ou partie du diagramme de diffraction expérimental. Les paramètres définissant le modèle sont alors affinés selon une méthode de moindres carrés, ou autre procédure, jusqu'à ce que la quantité

$$S = \sum [y_{obs}(x) - y_{cal}(x)]^2,$$

soit minimum, avec $y_{obs}(x)$ et $y_{cal}(x)$ représentant les intensités observée et calculée au point x du diagramme. On distingue deux approches au problème de la modélisation: les méthodes dites de décomposition (le terme désommation serait mathématiquement plus approprié [35]), excluant toute information sur la structure du solide, et la méthode de Rietveld qui utilise comme paramètres variables les coordonnées atomiques et un modèle décrivant les caractéristiques instrumentales.

Ces méthodes impliquent de représenter les réflexions individuelles de Bragg par des fonctions mathématiques simples $\Phi(x)$, suffisamment souples pour s'adapter aux raies de diffraction observées, et dont on trouvera une définition mathématique détaillée par ailleurs, voir par exemple réf. [23]. Elles peuvent généralement se décrire à partir des fonctions de Lorentz (Cauchy) (L) et de Gauss (G): Pearson VII [$(L)^m$], pseudo-Voigt [$\eta L + (1-\eta)G$] et Voigt [$L \cdot G$], où l'exposant m (1 pour L et ∞ pour G) et le facteur de mélange η sont des facteurs de forme de la fonction. Dans le cas de la fonction de Voigt, Langford [18] a défini le paramètre de forme ϕ ($= FWHM/\beta$) à partir de la largeur à mi-hauteur du profil des raies, $FWHM$, et de la largeur intégrale, β ($= Aire/I_{max}$). Les valeurs limites de ϕ sont 0,6366 pour L et 0,9394 pour G .

3.2 Méthode de décomposition

L'objet de cette approche est d'extraire les paramètres qui caractérisent une réflexion de Bragg: position, largeurs ($FWHM$, β), forme, intensité. L'intensité calculée $y_{cal}(x_i)$ en un point x_i du diagramme s'écrit:

$$y_{cal}(x_i) = \sum_j A_j \Phi(x_i - x_j) + b(x_i),$$

où $b(x_i)$ est la valeur du fond continu, A_j est l'aire de la $j^{ième}$ réflexion, Φ la fonction analytique normalisée utilisée pour modéliser les raies de diffraction et la sommation est étendue à toutes les réflexions contribuant à l'intensité au point x_i . Les logiciels modernes proposent les fonctions $\Phi(x)$ précédentes, ainsi que des facilités interactives de grossissement permettant de contrôler l'ajustement du modèle aux données expérimentales, notamment au niveau des queues des profils de raies (par exemple le programme PROFILE commercialisé par SOCRIM). La figure 1 illustre cette technique de modélisation pour un échantillon d'oxyde de zinc à grande surface spécifique. La restitution des composantes de Bragg, combinée aux propriétés spécifiques de la fonction de Voigt, est à l'origine d'une nouvelle approche, fondée sur les largeurs $FWHM$ et β , de l'extraction de paramètres microstructuraux. Des exemples détaillés, mettant en évidence la morphologie de cristallites de ZnO et CeO_2 , ainsi que la présence de fautes d'empilement dans ZnO ont été publiés [36-38].

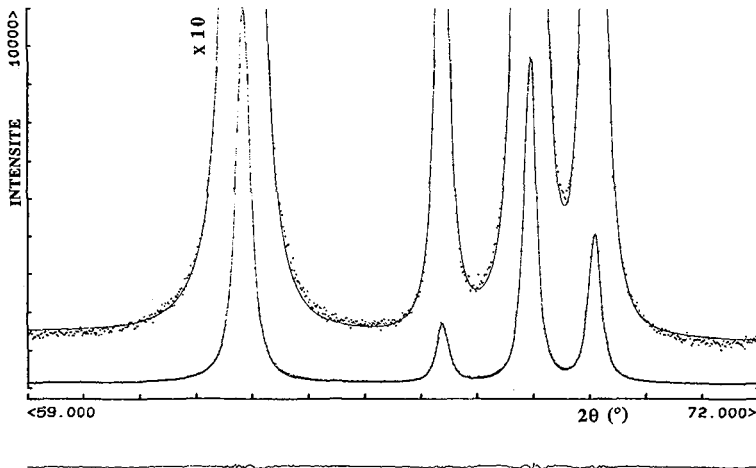


Figure 1: Profil des intensités observées (points) et calculées (trait continu) pour une portion du diagramme de ZnO ex-oxalate (raies 103, 200, 112 et 201) ($\lambda=1,5406$ Å). Une fonction Pearson VII a été utilisée pour décrire les réflexions individuelles ($R_{wp}=1,3$ %). Les différences entre intensités observées et calculées sont représentées au-dessous à la même échelle. Le profil supérieur correspond à une amplification par un facteur 10.

Observed and calculated (solid line) profile intensities for a part of the pattern of ex-oxalate ZnO ($\lambda=1.5406$ Å). A Pearson VII function was fitted to the individual lines ($R_{wp}=1.3$ %). Differences between observed and calculated intensities are plotted below on the same scale. The upper profile shows the same plot magnified 10 times.

Une variante de cette approche, particulièrement utile pour extraire les intensités intégrées d'un diagramme de poudre en vue d'une analyse structurale consiste à incorporer une contrainte sur les raies de diffraction présentes et sur leur position, en accord avec les paramètres et le groupe d'espace de la maille élémentaire [39]. Un principe sensiblement différent est généralement utilisé dans les programmes modernes de la méthode de Rietveld, il est fondée sur une simple modification de la procédure employée par Rietveld pour extraire les intensités intégrées à la fin d'un affinement structural [40].

3.3 Méthode de Rietveld

Rietveld [11, 41] proposa d'utiliser les paramètres atomiques comme variables lors de la modélisation. A partir de l'intensité I_j de la $j^{\text{ème}}$ réflexion

$$I_j = sm(LP)F_j^2,$$

où s est le facteur d'échelle, m le facteur de multiplicité, (LP) le facteur de Lorentz-polarisation et F_{hkl} le facteur de structure, l'intensité calculée $y(x_i)$ au point x_i s'écrit

$$y_{cal}(x_i) = s \sum_j m_j(LP)F_j^2 G_j \Phi(x_i - x_j) + b(x_i),$$

où G_j est le facteur d'orientation préférentielle pour la réflexion j . Les coordonnées atomiques sont alors des variables qui sont optimisées durant l'affinement. Pour générer le diagramme de diffraction calculé, la forme des réflexions est décrite par la fonction analytique Φ et la dépendance angulaire de sa largeur est également prise en compte en cours d'affinement. Cette dernière est souvent décrite par une forme quadratique en $\text{tg}\theta$.

4. L'INSTRUMENTATION CONVENTIONNELLE HAUTE RESOLUTION

Ainsi qu'il a été indiqué au paragraphe 2.2.1 les haute et ultra-haute résolutions instrumentales jouent un rôle déterminant en cristallographie des poudres. Avec une source conventionnelle de rayons X, il est clair que l'usage d'une radiation monochromatique améliore la qualité du diagramme. Certains avantages liés à l'usage d'un monochromateur localisé dans le faisceau incident ont été décrits par Broll [42], notamment la faible intensité du fond continu et l'élimination des sauts brusques dus à l'effet d'atténuation de filtres. Utilisé traditionnellement en France en diffractométrie de type Bragg-Brentano, il semble que dans les pays étrangers, notamment anglo-saxons et américains, leur usage ait été moins répandu. Pourtant avec des tubes à rayons X puissants (2400 watts), ils apportent des conditions expérimentales remarquables, par rapport à l'usage du doublet $K\alpha_1, \alpha_2$. Le nombre de réflexions est divisé par deux dans le cas de la radiation monochromatique et le fond continu est très faible. Les caractéristiques précises d'une telle géométrie ont été décrites par Louër et Langford [26], à partir d'un échantillon de BaF_2 recuit supposé ne pas induire d'élargissement des raies de diffraction. Ces auteurs ont montré que les profils de raies instrumentaux peuvent être ajustés de manière satisfaisante par les fonctions symétriques Φ décrites auparavant, et ceci sur un large domaine angulaire. La fonction de résolution instrumentale (FRI), variation de $FWHM$ avec 2θ , est montrée sur la figure 2 où elle est comparée avec celle obtenue avec le même échantillon en rayonnement synchrotron sur le diffractomètre haute résolution HRPD9.1 du Laboratoire de Daresbury [24]. Un facteur voisin de deux est observé entre les deux courbes. Dans le cas de $\text{CuK}\alpha_1$ la valeur minimum est de l'ordre de $0.065^\circ(2\theta)$, elle est doublée vers 130° . Une autre caractéristique importante est relative à la dépendance angulaire systématique

du paramètre de forme des raies de diffraction, m pour la fonction de Pearson VII, η pour pseudo-Voigt et ϕ pour Voigt. La forme des raies instrumentales $g(x)$ est donc prévisible; cette propriété peut être utilisée dans plusieurs applications de la diffraction par les poudres (méthode de Rietveld, analyse microstructurale fondée sur la fonction de Voigt, ..). De plus, les profils de raies sont majoritairement Gaussien aux faibles angles, en raison des aberrations de l'appareillage. Par contre, la dispersion spectrale prédomine aux grands angles puisqu'une tendance Lorentzienne est observée pour les profils de raies aux angles de Bragg élevés.

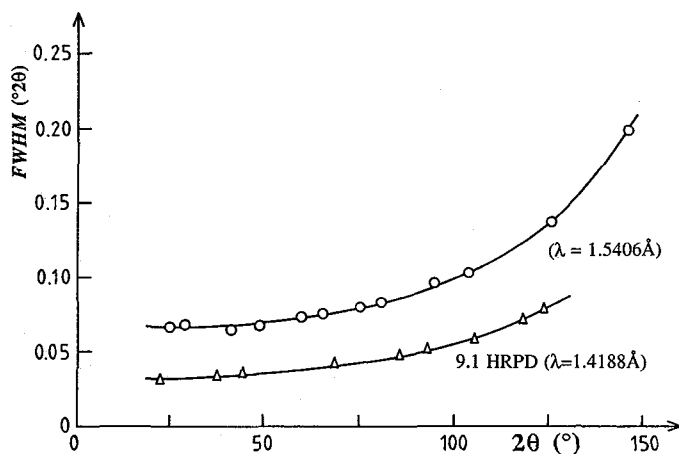


Figure 2: Fonction de Résolution Instrumentale (FRI) pour une géométrie de Bragg-Brentano ($\text{CuK}\alpha_1$) [26] et le diffractomètre ultra-haute résolution en rayonnement synchrotron (9.1 HRPD) du Laboratoire de Daresbury (R.U.) [24].

Instrumental Resolution Function (IRF) for a Bragg-Brentano geometry ($\text{CuK}\alpha_1$) [26] and the ultra-high resolution station (9.1 HRPD) diffractometer at the Daresbury Laboratory SRS (U.K.) [24].

5. L'ANALYSE STRUCTURALE

5.1 Les étapes de l'analyse

L'intérêt pour l'analyse structurale de poudres microcristallines est devenu croissant depuis les années 85, période à laquelle la première structure résolue *ab initio* à partir du rayonnement synchrotron fut publiée [43]. Une compilation partielle des premières études de ce type, avec une source synchrotron ou conventionnelle peut être trouvée dans la réf. [44]. La méthode est désormais populaire et tous les calculs nécessaires peuvent être réalisés à l'aide d'un ordinateur personnel du type PC-486 [45]. Une analyse des développements récents dans le domaine peut être trouvée dans la réf. [23]. La détermination *ab initio* d'une structure cristalline à partir d'un diagramme de poudre implique une succession d'étapes, dont les principales sont:

- L'obtention de données de haute qualité, de préférence avec une radiation monochromatique.
- L'indexation du diagramme de poudre et la recherche des groupes d'espace compatibles avec l'ensemble des données.

- L'extraction des intensités intégrées des réflexions individuelles de Bragg à partir des méthodes de décomposition avec contrainte sur la position des raies de diffraction [39, 40]. Lors de recouvrement important un principe d'équipartition est le plus souvent appliqué aux intensités composites. Les intensités peuvent alors se classer en trois familles, l'une non ambiguë, la seconde partiellement ambiguë et la troisième totalement incorrecte. Le succès de la résolution structurale dépendra de façon critique du poids respectif de ces trois populations. De la liste des intensités individuelles qui est extraite est alors générée celle des $|F_{obs}|$ nécessaire à l'élaboration d'un modèle structural.

- Le problème de la phase est le plus souvent résolu à l'aide des méthodes classiques utilisées en cristallographie du monocristal, à savoir la méthode de Patterson ou les méthodes directes, à partir desquelles tout ou partie du modèle structural est extrait. Des calculs de Fourier additionnels, en alternance avec des affinements par la méthode de Rietveld, contribuent généralement à compléter le modèle.

- Les coordonnées atomiques du modèle approximatif sont alors affinées à l'aide de la méthode de Rietveld.

De nombreux exemples ont été publiés. Parmi ceux-ci on citera les cas remarquables de la résolution structurale de $(Si_{64}O_{128})_4C_{10}H_{17}N$ ($I4_1/amd$, $V=3604 \text{ \AA}^3$, 17 atomes dans l'unité asymétrique) [46], de $Ga_2(HPO_3)_3 \cdot 4H_2O$ ($P2_1$, 29 atomes dans l'unité asymétrique) [47] et du thiogermanate $(CH_3)_4Ge_4S_{10}$ ($P43n$, $V=7471 \text{ \AA}^3$, 15 atomes dans l'unité asymétrique) résolue à partir de données issues d'une source conventionnelle [48]. Pour illustrer cette avancée de la diffraction par les poudres, l'exemple d'un borate de lithium est brièvement analysé dans ce qui suit.

5.2 La détermination structurale *ab initio* de $LiB_2O_3(OH) \cdot H_2O$ [49]

Ce matériau contient uniquement des atomes légers. En raison de sa grande transparence aux rayons X ($\mu_t = 1.56 \text{ mm}^{-1}$) la géométrie de Bragg Brentano n'est pas appropriée puisqu'elle induit un biais dans la position des pics de Bragg et dans les intensités mesurées. Toutefois, à des fins d'indexation, un échantillon déposé en couche très mince sur une plaque de silicium a été utilisé. Le programme DICVOL91 a conduit à une maille orthorhombique avec les paramètres suivants: $a=9,7984(10) \text{ \AA}$, $b=8,2759(7) \text{ \AA}$, $c=9,6138(8) \text{ \AA}$ et les figures de mérite $M_{20}=56$ et $F_{30}=109(0,0081; 34)$. L'examen de la totalité des raies de diffraction disponibles a permis de retenir le groupe d'espace possible $Pnma$. Ces résultats ont servi à calibrer un diagramme de diffraction enregistré à l'aide du détecteur CPS120-INEL ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). Les intensités intégrées ont été extraites par la méthode itérative de décomposition [40], incorporée dans le programme de Rietveld utilisé. La figure 3a montre le résultat de l'ajustement entre le diagramme observé et le diagramme calculé après décomposition du diagramme en ses composantes élémentaires de Bragg. De cette analyse 369 valeurs de $|F_{obs}|$ ont été obtenues et incorporées dans le programme des méthodes directes MULTAN. A partir de la solution la meilleure, l'examen de la liste des distances interatomiques révéla que huit des neuf premiers pics étaient vraisemblablement corrects et correspondaient à tous les atomes, exceptés Li et H. Le calcul d'une carte électronique de Fourier révéla la position de l'atome unique de lithium. La structure fut affinée par la méthode de Rietveld dans le domaine angulaire $10-90^\circ(2\theta)$. 33 paramètres structuraux ont été affinés jusqu'à ce que les facteurs d'accord de profil R_{wp} et du modèle structural R_F atteignent 0,04 et 0,03 respectivement (figure 3b). Il est intéressant ici de remarquer la pertinence du modèle structural presque complet qui a été dérivé des méthodes directes.

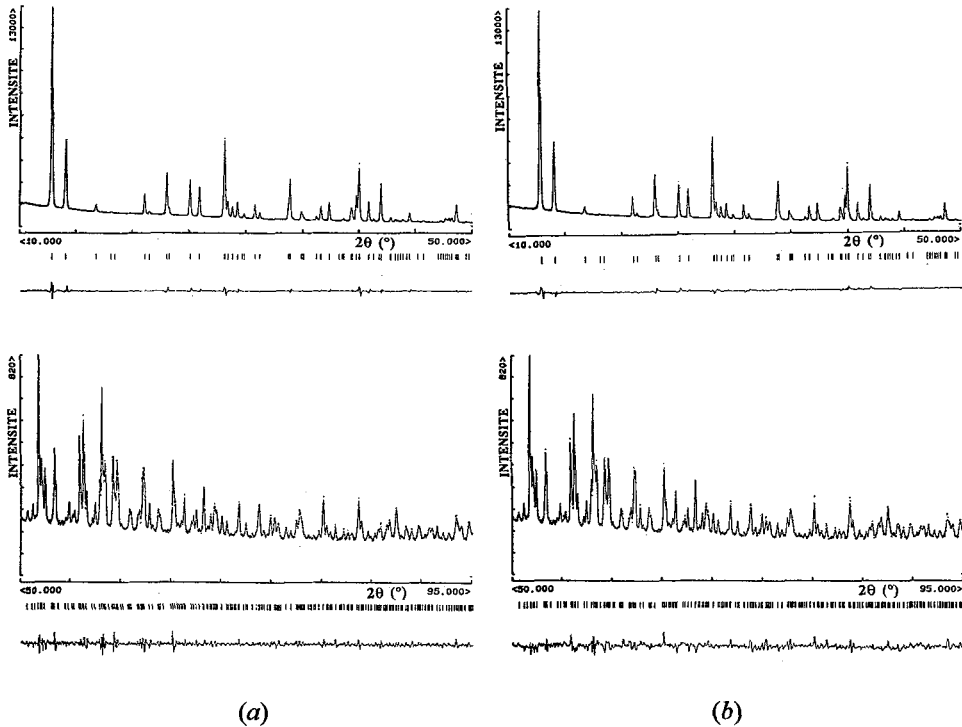


Figure 3: $\text{LiB}_2\text{O}_3(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$, (a) Décomposition du diagramme complet par la méthode itérative [40], (b) Diagramme final de Rietveld. Noter l'échelle amplifiée pour les grands angles.

$\text{LiB}_2\text{O}_3(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$, (a) Total pattern decomposition by the iterative method [40], (b) Final Rietveld plot. Note the magnified scale for the high angles.

5.3 Quelle précision?

La précision des résultats obtenus au cours des affinements structuraux par la méthode de Rietveld est l'objet d'un débat permanent (voir réf. [23]). Un monocristal du solide précédent ayant été synthétisé récemment, sa structure a été redéterminée depuis l'étude de la poudre [50]. La structure a été confirmée. Dans le tableau 1, sont données les valeurs des longueurs de liaison et angles dans les principaux polyèdres de la structure. Bien que l'exemple ne soit pas le plus favorable, puisque le diagramme de poudre a été enregistré avec un détecteur à localisation spatiale (effets de calibration et de corrélations en série) et que les données sont sérieusement tronquées en $(\sin\theta/\lambda)$, on remarque que les résultats sont en bon accord. La précision sur les coordonnées atomiques étant moindre dans le cas des données de la poudre, on constate toutefois, que les longueurs de liaisons et angles s'accordent généralement dans une limite inférieure à trois écart-types combinés. Par ailleurs, les valeurs moyennes sont pour la plupart en accord satisfaisant

D'une manière générale, la précision sur la coordonnées atomiques dépend de nombreux facteurs, parmi lesquels intervient le poids électronique (numéro atomique Z) respectif des différents atomes dans le cas de la diffraction X. Ainsi, pour la structure de $\text{Zr}(\text{OH})_2\text{SO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

($Z_U/Z_O=5$), résolue à partir d'une source de rayons X monochromatique conventionnelle [51], les distances S-O étaient comprises entre 1,466 et 1,480 Å et les angles O-S-O dans le domaine 107,3-111,4°, en bon accord avec les valeurs habituelles dans le groupe SO_4 . Par contre, pour $U(UO_2)(PO_4)_2$ ($Z_U/Z_O=11,5$) les valeurs P-O du groupement phosphate s'étaient de 1,46 à 1,62 Å dans le cas de la diffraction X. Celles-ci devenaient plus groupées et normales (1,510-1,565 Å et 1,521-1,539 Å pour les deux groupements PO_4) dans l'affinement d'un diagramme de diffraction des neutrons, le rapport $b_U/b_O=1,45$ étant dans ce cas plus favorable aux atomes d'oxygène [52].

Tableau 1: Distances et angles de liaisons (avec leurs écart-types) dans la structure de $LiB_2O_3(OH)_2 \cdot H_2O$ résolue à partir de la diffraction par la poudre (détecteur CPS120) [49] et par un monocristal (valeurs entre crochets) [50].

Bond lengths and angles (with esd's) in the structure of $LiB_2O_3(OH)_2 \cdot H_2O$ determined from powder diffraction (CPS120 PSD) [49] and from a single crystal (values in square bracket) [50].

Tétraèdre autour de B(1)

B(1)	O(2) (x2)	1,47(2)	[1,476(3)]	O(2)-B(1)-O(2)	117(2)	[112,3(3)]
	O(3) (x2)	1,52(2)	[1,476(3)]	-O(3) (x2)	110,9(5)	[111,5(1)]
				-O(3) (x2)	106,8(5)	[107,2(1)]
				O(3)-B(1)-O(3)	104(2)	[107,0(3)]
Moy.		1,495	[1,476]		110,3	[109,5]

Triangle autour de B(2)

B(2)	O(1)	1,36(2)	[1,356(3)]	O(1)-B(2)-O(3)	120(1)	[122,1(2)]
	O(3)	1,37(2)	[1,357(3)]	-O(4)	118(1)	[117,1(2)]
	O(4)	1,38(2)	[1,383(3)]	O(3)-B(2)-O(4)	122(1)	[120,9(2)]
Moy.		1,37	[1,365]		120	[120,0]

Tétraèdre autour de B(3)

B(3)	O(1) (x2)	1,52(2)	[1,493(3)]	O(1)-B(3)-O(1)	107(2)	[108,3(3)]
	O(2) (x2)	1,45(2)	[1,454(3)]	-O(2) (x2)	110,8(5)	[108,3(1)]
				-O(2) (x2)	109,1(5)	[110,3(1)]
				O(2)-B(3)-O(2)	110(2)	[111,2(3)]
Moy.		1,48	[1,474]		109,5	[109,5]

Tétraèdre autour de Li

Li	O(1)	1,94(3)	[1,917(5)]	O(1)-Li-O(2)	98(1)	[98,2(2)]
	O(2)	2,03(3)	[2,025(5)]	-O(4)	132(1)	[134,7(3)]
	O(4)	1,97(3)	[1,995(5)]	-O(5)	101(2)	[99,6(2)]
	O(5)	1,94(3)	[1,981(5)]	O(2)-Li-O(4)	101(1)	[102,3(2)]
				-O(5)	114(1)	[112,4(2)]
				O(4)-Li-O(5)	111(1)	[108,9(2)]
Moy.		1,97	[1,978]		109,5	[109,4]

6. CONCLUSION

Cette présentation partielle des développements survenus dans la diffraction par les poudres montre que la discipline a atteint un degré de sophistication notable. Longtemps utilisée à des fins d'identification des solides, les applications possibles de nos jours, notamment dans les

domaines de l'investigation structurale et microstructurale, apportent une nouvelle dimension à la méthode. Alors que la cristallographie du monocristal est bien établie depuis plusieurs décennies, il aura fallu attendre près d'un siècle après la découverte de Röntgen pour que la diffraction par les poudres trouvent son plein épanouissement. Des problèmes restent encore à résoudre, mais également de nouveaux défis doivent permettre de repousser les frontières des applications (complexité des structures, solides de coordination, développement de la caractérisation tridimensionnelle des propriétés microstructurales, diffraction anormale, diffraction dans des conditions hors équilibre thermodynamique, ..); les nouvelles sources de rayonnement synchrotron et neutroniques doivent y contribuer.

Remerciements

L'auteur remercie Michèle Louër (Rennes), Patricia Bénard (Rennes) et J. Ian Langford (Birmingham) pour leurs contributions à des travaux présentés dans cet article.

Références

- [1] Debye P. et Scherrer P., *Physik. Z.*, **17** (1916) 277-283.
- [2] Hull A.W., *Phys. Rev.*, **10** (1917) 661-696.
- [3] Runge C., *Physik. Z.*, **18** (1917) 509-515.
- [4] Visser J.W., *J. Appl. Cryst.*, **2** (1969) 89-95.
- [5] Guinier A., *C. R. Acad. Sci. Paris*, **204** (1937) 1115-1116.
- [6] Parrish W., *International Tables for Crystallography* (A.J.C. Wilson, Dordrecht: IUCr/Kluver, 1992) p. 538-543.
- [7] Wilson A.J.C., *Mathematical Theory of X-ray Powder Diffractometry* (Addison-Wesley, Reading MA, 1963).
- [8] de Wolff P.M., *J. Appl. Cryst.*, **1** (1968) 108-113.
- [9] Bertaut F., *C. R. Acad. Sci. Paris*, **228** (1949) 187-189, 492-494.
- [10] Warren B.E., *X-ray Diffraction* (Addison-Wesley, Reading MA, 1969).
- [11] Rietveld H.M., *Acta Cryst.*, **22** (1967) 151-152.
- [12] Hewat A.W., *Chemica Scripta*, **26A** (1986) 119-130.
- [13] Young R.A., Mackie P.E. et Von Dreele R.B., *J. Appl. Cryst.*, **10** (1977) 262-269.
- [14] Cox D.E., Hastings J.B., Thomlinson W. et Prewitt C.T., *Nucl. Instrum. Methods*, **208** (1983) 573-578.
- [15] Werner P.-E., *Chemica Scripta*, **26A** (1986) 57-64.
- [16] *Structure Determination from Powder Data, An International Workshop, Oxford (R.U.), 16-20 Juillet 1995.*
- [17] Hill R.J., *J. Appl. Cryst.*, **25** (1992) 589-610.
- [18] Langford J.I., *J. Appl. Cryst.*, **11** (1978) 10-14.
- [19] Hanawalt J.D., Rinn H.W. et Frevell L.K., *Indust. Chem. Anal. Ed.*, **10** (1938) 457-512.
- [20] *International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA (USA).*
- [21] Caussin P., Nusinovic J. et Beard D.W., *Adv. X-ray Anal.*, **31** (1988) 423-430.
- [22] Ballon J., Comparat V. et Poux J., *Nucl. Instrum. Methods*, **217** (1983) 213-216.
- [23] Langford J.I. et Louër D., *Rep. Progress in Physics*, (1996) in press.
- [24] Langford J.I., Cernik R.J. et Louër D., *J. Appl. Cryst.*, **24** (1991) 913-919.
- [25] Pannetier J. et Louër D., *Projet SOLEIL* (Les Editions de Physique, Les Ulis, 1993) pp. 137-144.
- [26] Louër D. et Langford J.I., *J. Appl. Cryst.*, **21** (1988) 430-437.

- [27] Louër D., Automatic indexing: procedures and applications, dans Accuracy in Powder Diffraction II, E. Prince et J.K. Stalick Eds., NIST Special Publ. No. 846 (1992) pp. 92-104.
- [28] Smith G.S. et Snyder R.L., *J. Appl. Cryst.*, **12** (1979) 60-65.
- [29] Werner P.-E., Eriksson L. et Westdahl M., *J. Appl. Cryst.*, **18** (1985) 367-370.
- [30] Taupin D., *J. Appl. Cryst.*, **6** (1973) 380-385.
- [31] Louër D. et Louër M., *J. Appl. Cryst.*, **5** (1972) 271-275.
- [32] Boultif A. et Louër D., *J. Appl. Cryst.*, **24** (1991) 987-993.
- [33] Cernik R.J. et Louër D., *J. Appl. Cryst.*, **26** (1992) 277-280.
- [34] Louër D., Boultif A., Gotor F.J. et Criado J.M., *Powder Diffr.*, **5** (1990) 162-164.
- [35] Niepce J.C. et Benabad-Sidky A., *Chemica Scripta*, **26A** (1986) 11-15.
- [36] Langford J.I., Boultif A., Auffrédic J.P. et Louër D., *J. Appl. Cryst.*, **26** (1993) 22-33.
- [37] Auffrédic J.P., Boultif A., Langford J.I. et Louër D., *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** (1995) 323-328.
- [38] Guillou N, Auffrédic J.P. et Louër D., *Powder Diffr.* (1995) in press.
- [39] Pawley G.A., *J. Appl. Cryst.*, **14** (1981) 357-361.
- [40] Le Bail A., Duroy H. et Fourquet J.L., *Mater. Res. Bull.*, **23** (1988) 447-452.
- [41] Rietveld H.M., *J. Appl. Cryst.*, **2** (1969) 65-71.
- [42] Broll N., *Analisis*, **11** (1983) 36-41.
- [43] Attfield J.P., Sleight A.W. et Cheetham A.K., *Nature*, **322** (1986) 620-622.
- [44] Cheetham A.K., *The Rietveld Method* (R.A. Young, Oxford:IUCr/OUP, 1995) pp. 276-292.
- [45] Louër M. et Louër D., *Adv. X-ray Anal.*, **37** (1994) 21-25.
- [46] McCusker L.B., *J. Appl. Cryst.*, **21** (1988) 305-310.
- [47] Morris R.E., Harrison W.T.A., Nicol J.M., Wilkinson A.P. et Cheetham A.K., *Nature*, **359** (1992) 519-522.
- [48] Pivan J.Y., Achak O., Louër M. et Louër D., *Chem. Mater.*, **6** (1994) 827-830.
- [49] Louër D., Louër M. et Touboul M., *J. Appl. Cryst.*, **25** (1992) 617-623.
- [50] Bétourné E., Thèse de l'Université d'Amiens, 22 Nov. 1995.
- [51] Gascoigne D., Tarling S.E., Barnes P., Pygall C.F., Bénard P. et Louër D., *J. Appl. Cryst.*, **27** (1994) 399-405.
- [52] Bénard P., Louër D., Dacheux N., Brandel V. et Genet M., *Chem. Mater.*, **6** (1994) 1049-1058.