

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MENTOURI - CONSTANTINE
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

N^o d'ordre : ...

Série : ...

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ POUR OBTENIR LE DIPLÔME DE MAGISTER
EN PHYSIQUE

OPTION
CRISTALLOGRAPHIE
THÈME

**Approche d'un diagramme de diffraction par
la méthode de Le Bail**

PAR

ABDELHAKIM BEDRA

Soutenu le 26/06/2012

Devant le Jury :

Président :	A. BOUDJADA	Prof. Univ. Mentouri, Constantine
Rapporteur :	A. BOULTIF	Prof. Univ. Mentouri, Constantine
Examineurs :	A. BOUABELLOU	Prof. Univ. Mentouri, Constantine
	A. CHAÏEB	M.C.A Univ. Mentouri, Constantine

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Cristallographie de l'Université Mentouri - Constantine.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Ali BOULTIF, Professeur à l'Université Mentouri, de m'avoir confié et dirigé ce travail avec beaucoup d'efficacité. Qu'il soit assuré de mon estime et de ma gratitude.

C'est avec un grand respect que je viens remercier chaleureusement Monsieur Ali BOUDJADA, Professeur à l'Université Mentouri, pour l'honneur qu'il m'a fait en daignant accepter de présider le jury de mon mémoire.

Mes remerciements les plus respectueux vont à Monsieur Abderrahmane BOUABELLOU, Professeur à l'Université Mentouri, pour avoir accepté de faire partie du jury de ce mémoire.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur Abderrahmane CHAÏEB, Maître de Conférences à l'Université Mentouri, pour avoir accepté de juger ce travail.

Enfin, grand merci à toute ma famille, mes amis et mes collègues qui m'ont aidé, chacun selon ses possibilités, pour la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	10
CHAPITRE I : GENERALITES	
I – INTRODUCTION.....	13
II – ORIGINE D’UN DIAGRAMME DE DIFFRACTION PAR UN POLYCRISTAL.....	13
II – 1 – Paramètre définissant un profil de raie de diffraction	13
II – 1 – 1 – <u>Quelques définitions</u>	14
II – 1 – 1 – 1 – <i>L’Intensités intégrés</i>	14
II – 1 – 1 – 2 – <i>Le fond continu</i>	14
II – 1 – 1 – 3 – <i>Le profil des raies</i>	14
II – 1 – 1 – 4 – <i>Paramètres de position</i>	
II – 1 – 1 – 4 – 1 – Position définie par le maximum d’intensité	
II – 1 – 1 – 4 – 2 – Position définie par le centre gravité	
II – 1 – 2 – <u>Largeur d’un pic de diffraction</u>	14
II – 1 – 2 – 1 – <i>Largeur à mi-hauteur (FWHM)</i>	15
II – 1 – 2 – 2 – <i>Largeur intégrale</i>	15
II – 1 – 2 – 3 – <i>Facteur de forme</i>	15
II – 2 – Origine des profils de raie.....	15
II – 2 – 1 – <u>Fonction instrumentale $g(x)$</u>	15
II – 2 – 2 – <u>Fonction intrinsèque ou vrai $f(x)$</u>	16
III – INTENSITE DES PICS DE DIFFRACTION.....	17
III – 1 – Intensité du fond continu.....	17
III – 1 – 1 – <u>Fond continu instrumental</u>	17
III – 1 – 2 – <u>Fond continu d’échantillon</u>	17

III – 2 – Facteur influant sur l’intensité diffractée	17
III – 2 – 1 – <u>Facteur de Lorentz</u>	17
III – 2 – 2 – <u>Facteur de polarisation</u>	17
III – 2 – 3 – <u>Facteur de multiplicité</u>	18
III – 2 – 4 – <u>Facteur de température</u>	18
III – 2 – 5 – <u>L’extinction</u>	18
III – 2 – 5 – 1 – <i>Extinction primaire</i>	18
III – 2 – 5 – 2 – <i>Extinction secondaire</i>	18
 IV – MODELISATION DES PROFILS DE RAIES DE DIFFRACTION	19
IV – 1 – Les facteurs nécessaires pour la modélisation du profil des raies	19
IV – 2 – La modélisation des paramètres	19
IV – 2 – 1 – <u>La modélisation du fond continu</u>	19
IV – 2 – 2 – <u>L’asymétrie des pics de diffraction</u>	19
IV – 2 – 3 – <u>La correction du déplacement systématique des pics</u>	20
IV – 2 – 3 – 1 – <i>L’excentricité de l’échantillon</i>	20
IV – 2 – 3 – 2 – <i>La planéité de l’échantillon</i>	20
IV – 2 – 3 – 3 – <i>Transparence de l’échantillon</i>	21
IV – 2 – 4 – <u>La correction de L’orientation préférentielle</u>	21
IV – 2 – 5 – <u>Correction des élargissements expérimentaux</u>	21
IV – 3 – Fonctions généralement utilisées pour modéliser les profils de diffraction.	22
IV – 4 – Définition de la fonction pseudo –Voigt	23
IV – 4 – 1 – <u>Les avantages de la fonction pseudo –Voigt</u>	23
IV – 4 – 2 – <u>Les inconvénients de la fonction pseudo –Voigt</u>	23
 V – AFFINEMENT STRUCTURAL DE TYPE <i>WPPF</i>	24
V – 1 – Introduction	24
V – 2 – Principe des méthodes d’affinement de type <i>wppf</i>	24
V – 3 – Les différentes méthodes d’affinement de type <i>wppf</i>	25
V – 3 – 1 – <u>Méthodes d’affinement de type <i>wppd</i></u>	25
V – 3 – 1 – 1 – <i>Les objectifs d’un affinement <i>wppd</i></i>	25

V-3-1-2- Les deux méthodes d'affinement de type <i>wppd</i>	26
V-3-1-2-1- Méthode de Pawley.....	26
V-3-1-2-2- Méthode de Le Bail.....	26
V-3-2- <u>Méthode Rietveld</u>	26
V-4- Facteur de reliabilité d'un affinement de type <i>wppf</i>	27

CHAPITRE II : LA METHODE DE LE BAIL

I – INTRODUCTION.....	29
II – LA METHODE DE PAWLEY.....	29
II – 1 – Principe de la méthode.....	29
II – 2 – Avantages de la méthode Pawley.....	29
II – 3 – Inconvénients de la méthode Pawley.....	29
III – LA METHODE DE LE BAIL	30
III – 1 – Principe de la méthode de Le Bail.....	31
III – 2 – L'extraction de l'intensité intégrée.....	32
III – 3 – Progrès apporté par la méthode de Le Bail à la cristallographie de poudre.....	32
III – 4 – Avantages de la méthode Le Bail.....	33
III – 5 – Inconvénients de la méthode Le Bail	33

CHAPITRE III : APPLICATION DE LA METHODE LE BAIL

I – INTRODUCTION.....	35
II – MISE EN ŒUVRE DE LA METHODE LE BAIL POUR UN <i>WHOLE PATTERN MATCHING</i>	35
II – 1 – Applications pour l'extraction de l'intensité intégrée.....	35
II – 1 – 1 – <u>Quelques données caractéristiques</u>	35
II – 1 – 1 – 1 – donnée de la fonction décrivant le profil.....	35
II – 1 – 1 – 2 – Fond continu.....	36

II – 1 – 2 – <u>Obtention des intensités intégrées</u>	36
II – 2 – Application pour l’affinement des paramètres de type <i>wppd</i>	37
II – 2 – 1 – <u>Les paramètres de maille</u>	37
II – 2 – 2 – <u>Les coefficients du fond continu</u>	37
II – 2 – 3 – <u>paramètres de profil</u>	37
II – 2 – 4 – <u>La fonction de profil</u>	37
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION	
I – INTRODUCTION	40
II – EXEMPLES TRAITES	40
III – FORMAT DES DONNEES POUR LE TRAITEMENT	40
IV – ETUDE DU PREMIER EXEMPLE	42
IV – 1 – Conditions d’acquisition des données de diffraction	42
IV – 2 – Données cristallographiques	42
IV – 3 – Traitement de l’exemple 1	42
IV – 3 – 1 – <u>Données pour le traitement</u>	42
IV – 3 – 2 – <u>Résultats du traitement du premier exemple</u>	43
IV – 3 – 2 – 1 – <i>Intensités intégrées</i>	43
IV – 3 – 2 – 2 – <i>Spectre calculé</i>	48
V – ETUDE DU DEUIÈME EXEMPLE	49
V – 1 – Conditions d’acquisition des données de diffraction	49
V – 2 – Données cristallographiques	50
V – 3 – Traitement de l’exemple 2	50
V – 3 – 1 – <u>Données pour le traitement</u>	50
V – 3 – 2 – <u>Résultats du traitement du deuxième exemple</u>	51
V – 3 – 2 – 1 – <i>Intensités intégrées</i>	51
V – 3 – 2 – 2 – <i>Spectre calculé</i>	55
VI – DISCUSSION	57
VI – 1 – Exemple 1	57

VI – 1 – 1 – <u>Comparaison des intensités intégrées obtenues</u> <u>et celles fournies avec <i>FullProf</i></u>	57
VI – 1 – 2 – <u>Comparaison des spectres observé et calculé</u>	61
VI – 2 – Exemple 2	61
VI – 2 – 1 – <u>Comparaison des intensités intégrées obtenues</u> <u>et celles fournies avec <i>FullProf</i></u>	62
VI – 2 – 2 – <u>Comparaison des spectres observé et calculé</u>	66
VII – CONCLUSION	66
CONCLUSION GENERALE	67
BIBLIOGRAPHIE	70

CHAPITRE I: GENERALITES

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

Les techniques de diffraction de rayons X sont très efficaces et largement utilisées, voire même plus utilisées en cristallographie. La détermination de structure se donne pour but la connaissance des paramètres cristallographiques du composé étudié, c'est-à-dire la symétrie du réseau, le groupe d'espace et le contenu de la maille ainsi que les positions des atomes. Ceci se fait à partir de deux grandeurs : l'angle de Bragg et le facteur de structure des différentes réflexions.

Plusieurs techniques d'analyse et de nombreux instruments fondés sur la diffraction ont été développées pour obtenir ces informations.

La représentation graphique de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ appelée diffractogramme ou spectre de diffraction ou encore diagramme de diffraction; contient des informations pouvant permettre de remonter aux caractéristiques de la matière ayant servi à son obtention.

Une analyse cristallographique consiste, en fin de compte, à comparer le diagramme expérimental et le diagramme calculé.

Le travail de ce mémoire s'insère dans la branche communément appelée 'cristallographie de poudre' (par opposition à 'la cristallographie du monocristal').

Le problème fondamental de la diffraction par les poudres est le chevauchement des pics de diffraction. Toutes les réflexions qui diffractent aux angles voisins se rapprochent jusqu'à devenir adjacentes. En se chevauchant ainsi, elles finissent par former un profil continu difficile ou même impossible à exploiter. Ce qui explique, d'ailleurs, le fait que les analyses sur poudre ont été limitées, pour longtemps, à l'étude de composés à structure simple, c'est à dire de symétrie élevée et contenant peu d'atomes.

Le problème de chevauchement implique la nécessité de mettre au point des appareils de diffraction à plus grande résolution afin d'optimiser la fonction instrumentale $g(x)$ mais aussi et en parallèle développer des traitements mathématiques performants, c'est à dire capables de fournir fidèlement et de la façon la plus complète les composantes de Bragg (angle et intensité). Ce qui permet d'étudier des échantillons plus complexes et de résoudre de nombreux problèmes qui ne peuvent être abordés par les techniques destinées au monocristal.

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 précise pour chacun de ces plans. Pour y arriver, on dispose de deux types de méthodes principales :

- les méthodes de '*fitting*' qui s'appuient sur l'affinement par moindres carrés appliquées à des pics isolés ou à des 'clusters de pics'.
- Les méthodes de décomposition de la totalité du diagramme de diffraction (*whole powder pattern decomposition* ou *Full pattern matching*)

Le but de ce travail est la mise en œuvre de la méthode de Le Bail, laquelle fait partie du deuxième type de méthodes cité ci-dessus.

La méthode de Le Bail est utilisée pour l'extraction des intensités intégrées servant dans ce qu'on appelle les 'wppf' (*whole powder pattern fitting*). Elle est très largement utilisée dans les méthodes d'analyse de diagramme de diffraction par les poudres car très rapide et efficace.

Dans le chapitre I, nous allons exposer, d'une part, les généralités sur les profils de raie et, d'autre part, les notions sur l'origine des diagrammes de diffraction par un polycristal ainsi que la modélisation des profils de raie.

Le deuxième chapitre est réservé à la présentation de la stratégie d'affinement Rietveld et décrit les deux méthodes 'concurrentes', celle de Le Bail et celle de Pawley toutes deux du type *whole powder pattern decomposition*. Nous y comparons les deux méthodes et donnons les avantages et les inconvénients de chacune d'elles.

Au troisième chapitre, nous parlerons des aspects techniques de la mise en œuvre de la méthode 'Le Bail'. Nous aborderons, ensuite, l'application du programme pour l'extraction de l'intensité intégrée sur deux exemples appartenant à deux systèmes cristallins différents : l'*hexaméthylènetétramine* ($(CH_2)_6N_4$) et *Ethylene urea* ou *2-Imidazolidinone* ($C_3H_6N_2O$).

Une discussion des résultats et leur comparaison avec ceux obtenus par un programme de référence seront données au dernier chapitre.

Enfin, le travail est ponctué par une conclusion générale.

I – INTRODUCTION:

La diffraction de rayons X est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins. En utilisant cette technique, on peut obtenir des informations structurales et microstructurales. Lorsqu'on réalise une expérience de diffraction, le faisceau incident de rayons X qui frappe un composé polycristallin, il est diffracté par chaque famille de plans atomiques qui présente un angle d'incidence vérifiant la condition de Bragg. Cet angle s'appelle angle de Bragg. Aux angles entourant l'angle de Bragg, l'intensité n'est pas nulle mais elle décroît au fur et à mesure que l'on s'éloigne de cet angle de Bragg. Le résultat de l'expérience sera un ensemble d'intensités recueillies en divers angles d'incidence 2θ des RX et parmi lesquels figurent les angles d'intensité maximale qui sont justement les angles de Bragg.

Si on représente graphiquement l'intensité en fonction de l'angle d'incidence 2θ , pour l'ensemble des angles autour d'un angle de Bragg, la courbe obtenue ressemble à une cloche qu'on appelle pic de diffraction. L'angle de Bragg correspondant est appelé position du pic.

Un diffractogramme est un ensemble de pics de diffraction dont la position en degré 2θ (angle de Bragg) dépend de la distance inter-réticulaire.

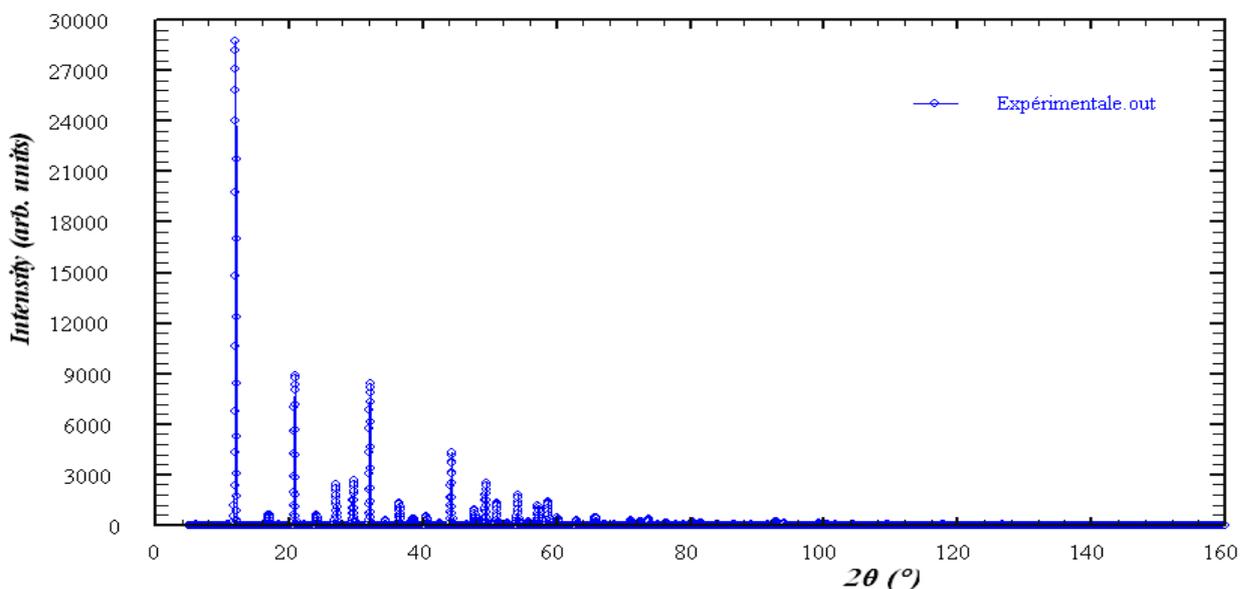
Les pics de diffraction sont caractérisés par trois types de paramètres : la position, la forme des raies et l'intensité.

Dans les paragraphes suivants, nous allons, d'une part, expliquer l'origine des diagrammes de diffraction par un polycristal et détailler l'intensité des pics de diffraction et, d'autre part, parler de la modélisation des raies de diffraction.

II – ORIGINE DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION PAR UN POLYCRISTAL

II – 1 – Paramètres définissant un profil de raie de diffraction

Les intensités formant un diffractogramme ou diagramme de diffraction ou encore spectre de diffraction, intègrent des intensités parasites appelées bruit de fond ou fond continu [1]. La figure I -1 représente un diffractogramme de Rayons X.



II – 1 – 1 – Quelques définitions

II – 1 – 1 – 1 – *L'intensité intégrée*

L'intensité intégrée est définie par la surface en dessous du pic. Elle est beaucoup plus intéressante que l'intensité maximale car cette dernière est plus influencée par le réglage du diffractomètre.

II – 1 – 1 – 2 – *Le fond continu*

Le bruit de fond des diagrammes est la somme de deux contributions, une contribution instrumentale et une contribution d'échantillon, qui, dans certains cas, peuvent contenir des informations intéressantes. L'origine de ces deux contributions est multiple. En effet, le fond instrumental provient du rayonnement utilisé (résidus d'autres longueurs d'ondes), du diffractomètre ou de l'environnement d'échantillon (diffusion d'air ou raies de diffractions parasites).

Le fond continu indique la présence de composantes amorphes dans la poudre étudiée. Il peut aussi être le résultat de certaines interactions (fluorescence X, diffusion Compton,...).

II – 1 – 1 – 3 – *Le profil des raies*

La distribution d'intensités autour de la position de diffraction définit, comme nous l'avons dit, un pic de diffraction. Cette distribution dépend de la résolution instrumentale du diffractomètre et de la microstructure du composé à étudier [2, 3, 4].

La courbe correspondant à un pic est appelée profil de raie. Chaque profil de raie de diffraction peut être défini par les paramètres de position, le paramètre de dispersion, la surface du pic et le paramètre de forme, ce dernier étant défini seulement dans le cas d'un profil de type Voigt [6]. Ces divers paramètres sont définis dans les paragraphes suivants.

II – 1 – 1 – 4 – *Paramètres de position*

II – 1 – 1 – 4 – 1 – Position définie par le maximum d'intensité

La position $2\theta_{\max}$ d'une distribution, telle que le profil d'une raie de diffraction, est l'angle 2θ pour lequel l'intensité est maximale.

II – 1 – 1 – 4 – 2 – Position définie par le centre gravité

Le centroïde ou le centre de gravité de la surface du profil de raie s'utilise également pour définir la position d'une raie de diffraction. Le centroïde est défini par :

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\int (2\theta) I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)} \quad (\text{I - 1})$$

$I(2\theta)$ étant la distribution de la raie.

II – 1 – 2 – Largeur d'un pic de diffraction

La mesure de dispersion est aussi nécessaire pour définir un pic. Pour fixer la dispersion du pic, on utilise trois paramètres : largeur à mi-hauteur, largeur intégrale et, parfois, le facteur de forme.

II – 1 – 2 – 1 – Largeur à mi-hauteur (FWHM)

La largeur à mi-hauteur notée 2ω ou plus souvent *FWHM* (*Full of With at Hall Maximum*) est une distance angulaire entre deux points pour lesquelles l'intensité vaut la moitié de l'intensité maximale.

La droite horizontale passant par la moitié de l'intensité maximale coupe le profil en deux points d'angle respectifs $2\theta_1$ et $2\theta_2$ et on a [7] :

$$FWHM = \Delta(2\theta) = 2\omega = 2\theta_2 - 2\theta_1$$

II – 1 – 2 – 2 – Largeur intégrale β

La largeur intégrale est égale au rapport de l'intensité intégrale de la distribution $I(2\theta)$ à la valeur de l'intensité I_{max} est à dire égale au rapport de la surface de profil à la valeur de l'intensité maximale [8] :

$$\beta = \frac{\int I(2\theta) d(2\theta)}{I_{max}} \quad (I - 2)$$

II – 1 – 2 – 3 – Facteur de forme

Le facteur de forme est utilisé uniquement pour les profils de type Voigt. Il est défini par :

$$\phi = FWHM / \beta \text{ et}$$

Le facteur de forme est généralement inférieur à l'unité pour les profils de raie. Il aide à caractériser chaque type du profil voigtien [2]. On distingue deux cas :

- Les grandes valeurs de ϕ indiquent une chute rapide des intensités en queue de courbe.
- Les petites valeurs de ϕ indiquent une baisse lente des intensités au delà de l'angle où l'intensité est maximale.

II – 2 – Origine des profils de raie

Le profil expérimental $h(x)$ d'une raie de diffraction est le produit de convolution d'une fonction instrumentale $g(x)$ et du profil lié à la microstructure de l'échantillon $f(x)$. Selon le théorème de superposition [9], l'opération mathématique est donnée par :

$$h(x) = f(x) \otimes g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) g(x - y) dy \quad (I - 3)$$

où les variables x et y définissent l'écart angulaire de chaque point à l'angle θ_{max} du pic.

II – 2 – 1 – Fonction instrumentale $g(x)$

La fonction instrumentale $g(x)$ représente l'ensemble des aberrations dues à l'appareillage (les sources d'aberrations différentes d'une technique de DRX à l'autre). Après la recherche des aberrations du diffractomètre, Alexandre [2, 3, 4] et Wilson [5] ont montré que $g(x)$ est le produit de convolution des fonctions suivantes :

$$g(x) = g_I \otimes g_{II} \otimes g_{III} \otimes g_{IV} \otimes g_V \otimes g_{VI}$$

où :

- g_I : représente l'effet de la fente de la source du faisceau des RX de dimension non nul ;
- g_{II} : représente l'effet de la surface plane de l'échantillon ; cette fonction a pour effet de déplacer le profil dans la direction de l'axe des abscisses (2θ) aux petits angles de Bragg ;
- g_{III} : représente la fonction de la divergence axiale du diffractomètre de poudre ;
- g_{IV} : représente la transparence de l'échantillon ;
- g_V : représente l'effet de la fente de réception ; pour les diffractomètre automatiques, elle doit être de même largeur que la source des RX pour éviter la perte d'intensité ;
- g_{VI} : est la fonction qui représente le désalignement existant dans le diffractomètre lorsqu'on fait corriger le décalage entre le profil de raie calculé et celui observé.

On peut obtenir la fonction instrumentale expérimentalement, par l'enregistrement d'un échantillon de poudre s'approchant le plus possible du composé étudié par ces caractéristiques physiques et sans défauts (les standard comme le quartz, le LaB6 ...). Pour éliminer tous les types des défauts et l'effet de taille, il est conseillé, dans la mesure du possible, de travailler sur le composé qu'on aura préalablement chauffé à haute température.

L'élargissement angulaire des raies dû à l'instrument est souvent décrit par la fonction de résolution de Cagliotti [10] :

$$(FWHM) \approx U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (I - 4)$$

(FWHM) représente la largeur à mi-hauteur de la réflexion de Bragg située à l'angle 2θ , elle dépend de la fonction instrumentale $g(x)$. Les profils de raies sont en général décrits par un mélange de fonctions lorentzienne et gaussienne dont les allures sont représentées sur la figure (I-2).

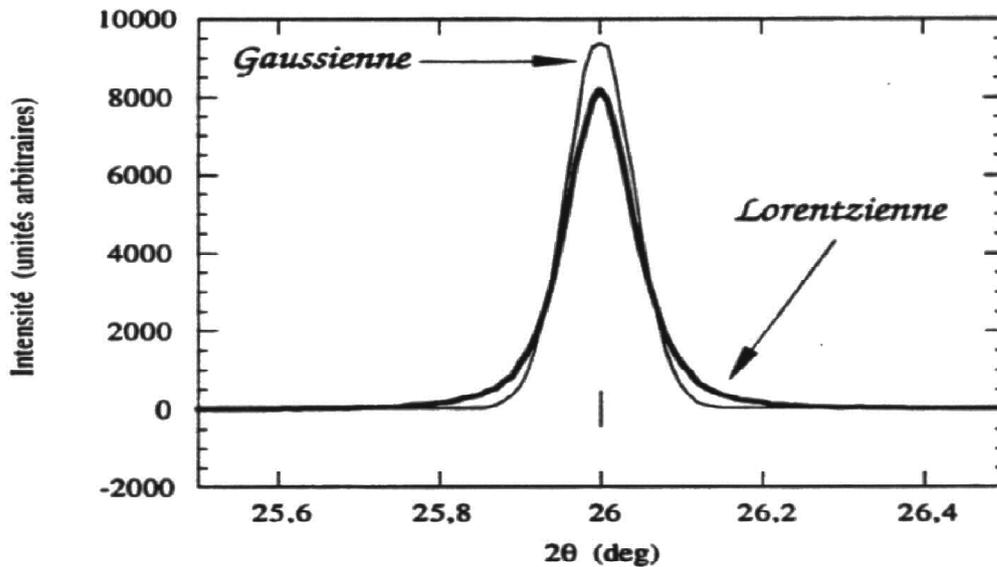


Figure (I-2) : Comparaison de profils gaussien et lorentzien

II – 2 – 2 – Fonction intrinsèque ou vrai $f(x)$

Après l'enregistrement d'un diagramme de diffraction par les poudres, on remarque que les largeurs des raies de pic ne correspondent pas à la fonction de résolution instrumentale qui

serait trouvée par l'utilisation d'un échantillon de référence (standard). Le changement de la forme de pic (élargissement) entre les diffractogrammes respectifs du composé étudié et du standard est traduit par une fonction nommée fonction intrinsèque ou vrai. Cet élargissement intrinsèque supplémentaire est dû à la microstructure de l'échantillon et provient essentiellement de deux effets [11] :

- Elargissement dû à l'effet de taille : dans ce cas les pics sont représentés par une fonction de type gaussien.
- Elargissement dû à l'effet de contraintes internes : il est produit par les distorsions cristallines non uniformes comme par exemple les microcontraintes, les dislocations, ... etc.

III – L'INTENSITE DES PICS DE DIFFRACTION

III – 1 – Intensité du fond continu

L'intensité du fond continu est la somme d'une contribution instrumentale et d'une contribution de l'échantillon.

III – 1 – 1 – Fond continu instrumental

Ce type de fond continu est produit par le rayonnement utilisé, par le diffractomètre ou par l'environnement de l'échantillon ou du détecteur.

III – 1 – 2 – Fond continu d'échantillon

Il a pour origine soit d'autres processus d'interaction du RX avec l'échantillon, soit certaines particularités structurales de l'échantillon. Les processus des interactions RX – échantillon produisent un fond continu monotone, tandis que les caractères structuraux de l'échantillon donnent un signal dont la variation est plus ou moins accentuée.

III – 2 – Facteur influant sur l'intensité diffractée

III – 2 – 1 – Facteur de Lorentz

L'intensité du faisceau diffracté dépend de la vitesse avec laquelle le nœud du réseau réciproque traverse la sphère d'Ewald. L'augmentation de cette vitesse diminue l'intensité diffractée d'un facteur L [13]. Le facteur de Lorentz dépend de la géométrie de l'expérience.

Pour les diffractomètres de poudre, on a [14]:

$$L(\theta) = \frac{l}{s i \lambda \theta c o s \theta} \quad (I - 5)$$

III – 2 – 2 – Facteur de polarisation

A sa sortie du tube cathodique, un faisceau de RX n'est pas polarisé. Mais lorsque ce faisceau est diffracté par un cristal, il devient partiellement polarisé. Il en résulte une atténuation que l'on peut représenter par le facteur P appelé facteur de polarisation et il est donné en général par la relation :

$$P(\theta) = (1-p) + p \cos 2\theta$$

Dans le cas d'un faisceau non polarisé (rayonnement d'anticathode), $p = 1/2$) et le facteur de polarisation est donné par la formule :

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \quad (\text{I - 6})$$

Les termes trigonométriques des deux relations I-5 et I-6 sont regroupés dans une seule expression appelée "Lorentz - Polarisation" ou "LP" telle que :

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (\text{I - 7})$$

Dans le cas où on utilise un monochromateur, ce facteur est donné par l'équation suivante (Warren [15]) :

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 \alpha}{\sin^2 \theta \cos \theta (1 + \cos^2 2\theta)} \quad (\text{I - 8})$$

α étant l'angle de Bragg du monochromateur. Cet angle vaut généralement $13,28^\circ$.

III – 2 – 3 – Facteur de multiplicité

La correction par le facteur de multiplicité tient compte du fait que par symétrie plusieurs familles de plans d'indices de Miller différents sont équivalentes et présentent la même distance interarticulaire. Ces familles de plans contribueront donc au même anneau de diffraction.

III – 2 – 4 – Facteur de température

De l'augmentation de la température résulte les variations suivantes :

- une augmentation de l'intensité du fond continu ;
- une diminution de l'intensité diffractée ;
- des changements dans les positions des raies de diffraction 2θ .

Ces changements sont dus à l'expansion de la maille élémentaire.

III – 2 – 5 – L'extinction

Il existe deux types d'extinction [13-16] :

III – 2 – 5 – 1 – *Extinction primaire*

Lorsqu'un faisceau incident de RX subit une première fois la diffraction sur une poudre, il peut arriver que lors de sa traversée, il rencontre un autre plan atomique et sera diffracté une deuxième fois par la même famille de plans. Ce dernier (deuxième faisceau) va être en opposition de phase avec le premier. Ce qui aura pour conséquence une réduction de l'intensité.

III – 2 – 5 – 2 – *Extinction secondaire*

Elle résulte de la réduction progressive du faisceau incident par les plans successifs qui diffractent. Mais cet effet importe généralement peu dans le cas des poudres.

IV – MODELISATION DES PROFILS DE RAIES DE DIFFRACTION

IV – 1 – Les facteurs nécessaires pour la modélisation du profil des raies

La modélisation du profil des raies nécessite de prendre en compte les facteurs suivants:

- La forme de la raie que l'on modélise par la fonction mathématique qui simule le mieux la distribution d'intensité autour de la position de diffraction ;
- La largeur de la raie. Nous utilisons ici la largeur à mi-hauteur (*FWHM*) ;
- L'asymétrie du pic par rapport à sa position de diffraction.

En diffraction des RX, la contribution de l'échantillon à l'élargissement des raies est très importante contrairement au cas de la diffraction neutronique. Il est donc plus difficile de modéliser les profils dans le cas de la diffraction des rayons X.

IV – 2 – La modélisation des paramètres

IV – 2 – 1 – La modélisation du fond continu

Pour obtenir un spectre calculé s'approchant le plus possible du spectre expérimental, Il faut modéliser le fond continu pour séparer au mieux la contribution des pics de celle du fond continu.

Une fonction phénoménologique, utilisée en l'absence d'un modèle meilleur est un polynôme d'ordre 10 dont on spécifie l'origine pour permettre une meilleure modélisation, par exemple pour tenir compte des bosses dues aux phases amorphes. Si y_{bi} est l'intensité du fond continu au $i^{\text{ème}}$ pas du diagramme, cette fonction polynômiale est donnée par :

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^{10} B_m \left[\frac{2\theta_i}{Bkpos} - 1 \right]^m \quad (\text{I - 9})$$

où :

$Bkpos$: est la valeur initiale de $2\theta_i$ pour le calcul du polynôme du fond continu (valeur usuelle = 45°).

B_m : sont les coefficients du polynôme.

$2\theta_i$: est l'angle au $i^{\text{ème}}$ pas du diagramme.

IV – 2 – 2 – L'asymétrie des pics de diffraction

Les pics de diffraction mesurés à bas angles présentent une certaine asymétrie. Une surface courbée introduit, à travers le cône de diffraction, des distorsions dans 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 pour corriger les intensités (par exemple lors d'un affinement de profil) en multipliant l'intensité calculée à chaque pas par un facteur d'asymétrie empirique de la forme

$$A(\theta_i - \theta_h) = 1 - A \sin(2\theta_i - 2\theta_h) \cdot (2\theta_i - 2\theta_h)^2 / \tan \theta_h \quad (\text{I - 10})$$

A étant le paramètre à affiner

θ_h est la position de la raie.

Cette approximation proposée par Rietveld, ne donnent pas des résultats satisfaisants dans l'approche de l'asymétrie des profils de raie de diffraction.

Les travaux de J.F. Bézar et Baldinozzi ont débouché sur une relation d'approximation [17] qui est plus efficace. Elle contient quatre paramètres et est donnée par l'équation suivante :

$$A = 1 + \frac{[P_1 F a(z) + P_2 P b(Z)]}{t a n_i \theta} + \frac{[P_3 F a(z) + P_4 P b(Z)]}{t a n_k \theta}, \quad (I - 11)$$

$$F a(z) = 2z \alpha(z^2);$$

$$F b(Z) = 2(z^2 - 3)F a(z); z = (2\theta_i - 2\theta_k - shift) / FWHM$$

où *shift* est une valeur qui inclut tous les types de déplacement.

IV - 2 - 3 - La correction du déplacement systématique des pics

Le dérèglement de montage d'une expérience de diffraction des RX sur poudre peut produire des erreurs systématiques provenant soit de l'échantillon, soit du diffractomètre ou du montage de l'échantillon [19]. Les programmes de Rietveld [18] incluent la possibilité de corriger les déplacements des positions des raies qui résultent de ces erreurs systématiques. Ces corrections vont être détaillées dans les paragraphes suivants.

IV - 2 - 3 - 1 - L'excentricité de l'échantillon (géométrie Bragg-Brentano)

On a constaté que dans les expériences de diffraction des RX par un composé polycristallin, on trouve que la plus grande source d'erreur sur les positions des raies est le décentrement de l'échantillon dans le montage. Dans ce cas, l'erreur est donnée par la relation suivante [17] :

$$\Delta(2\theta) = -2s R^{-1} c o s \theta \quad (I - 12)$$

Pour la méthode de Rietveld, le paramètre affiné est :

$$(-2s R^{-1}).$$

où *s* est le déplacement de l'échantillon par rapport à l'axe du goniomètre.

IV - 2 - 3 - 2 - La planéité de l'échantillon

La surface de l'échantillon n'est pas concentrique au cercle de focalisation du goniomètre Bragg-Brentano. Il en résulte un élargissement asymétrique du profil de diffraction et un déplacement de son centre de gravité. Pour corriger cette erreur, il faut utiliser la formule suivante :

$$\left(\Delta(2\theta) = \frac{\alpha^2}{6} o t \theta \right) \quad (I - 13)$$

où $\Delta(2\theta)$ désigne la divergence du faisceau incident.

IV – 2 – 3 – 3 – *Transparence de l'échantillon*

La transparence de l'échantillon est un phénomène caractéristique de tous les grains de la poudre ; pour cela le déplacement des pics est systématique. La correction de ce décalage est donnée par la relation [36]:

$$\Delta(2\theta) = -(\mu R) \sin \theta \quad (I - 14)$$

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

IV – 2 – 4 – La correction de L'orientation préférentielle

L'orientation préférentielle est un phénomène trouvé, en général, dans les expériences de la diffraction des rayons X sur poudre. Ceci s'explique par le fait que dans un tel cas, l'échantillon est formé d'un grand nombre de cristallites orientés aléatoirement. Lorsqu'on s'écarte de cette règle, on parle alors de texture ou d'orientation préférentielle. La texture peut provenir soit de l'échantillon lui-même (alliage ou céramique...) soit de la méthode de préparation de l'échantillon pulvérulent.

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 dans le composé étudié. Cette tendance est présente particulièrement dans les matériaux à clivage facile ou ayant une tendance de croissance orientée. Les intensités correspondant à ces plans privilégiés seront fortement accentuées.

Dans le cas de DRX sur poudre, la texture est définie par trois paramètres [12] :

- la normale à la surface plane de l'échantillon (en configuration Bragg-Brentano) représentée par un axe de texturation lié à la symétrie de l'échantillon ;
- une direction d'orientation préférentielle (le vecteur de diffraction) 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.

L'effet de des orientations préférentielles peut être modélisée à l'aide d'un facteur de correction P_k donné par :

$$P_k = e^{-G_1 \alpha_k^2} \quad \text{ou} \quad P_k = G_2 + (1 - G_2) e^{-G_1 \alpha_k^2}$$

Les chercheurs ont développé une autre formule pour le facteur P_k [19]. Celle-ci, donnée par la relation suivante, semble posséder une performance meilleure :

$$P_k = G_2 + (1 - G_2) \left[G_1^2 \cos^2 \alpha_k + \left(\frac{1}{G_1} \right) \sin^2 \alpha_k \right]^{-\frac{3}{2}} \quad (I - 15)$$

Où G_1 et G_2 sont des paramètres à affiner et α_k l'angle entre la direction de l'orientation préférentielle et le vecteur de diffraction.

IV – 2 – 5 – correction des élargissements expérimentaux

La déconvolution du profil expérimental est une opération nécessaire pour la détermination de la taille des cristallites et des microcontraintes [6].

Cette déconvolution est réalisée par l'utilisation d'un composé standard (par exemple le quartz) ayant une microstructure ne donnant lieu à aucun élargissement (pic de Dirac). L'analyse de ces élargissements est effectuée de deux façons :

- Soit par des pics individuels ou des groupes limités de pics, tel qu'utilisé dans des programmes de *fitting* qui peuvent s'appliquer préalablement à la connaissance de la structure et, voire même, à la détermination de la maille.
- Soit par le diffractogramme complet, c'est le cas d'un *Pattern matching* ou de la décomposition d'un diagramme de diffraction par la méthode de Rietveld [18].

IV – 3 – Fonctions généralement utilisées pour modéliser les profils de diffraction

Pour la modélisation des profils de diffraction et l'affinement de structure et aussi pour les méthodes qui utilisent la largeur intégrale β pour l'analyse des profils de raie, on utilise très souvent les fonctions du tableau I-1 suivant.

Expression de la fonction	Type de fonction	Symbole	Paramètres
$I_0 e^{-x^2/B_G^2}$	Gauss	G	2θ et B_G
$I_0 [1 + (\pi x/B_L)^2]^{-1}$	Cauchy Lorentz	L	2θ et B_L
$I_0 \int L(z)G(x-z) dz$	Voigt	V	$2\theta, B_L$ et B_G
$I_0 (\eta L(x) + (1-\eta)G(x))$	Pseudo Voigt	PV	$2\theta, B_L$ et B_G
$I_0 (1 + x^2/ma^2)^{-m}$ $1 \leq m \leq \infty$ $a = \frac{B \Gamma(m)}{\left[(m-1)^{\frac{1}{2}} \Gamma\left(m - \frac{1}{2}\right) \right]}$	Pearson VII	$PVII$	$2\theta, B, m$ et Γ (Γ est la largeur à mi hauteur)

Le tableau (I-1) : Fonctions généralement utilisées pour modéliser les profils de diffraction.

Les premières fonctions proposées ont été des fonctions de Gauss et de Cauchy-Lorentz.

La fonction de Voigt est la convolution de deux distributions limites : une lorentzienne de largeur intégrale β_L et une Gaussienne de largeur intégrale β_G .

La fonction de Pearson est dérivée d'une lorentzienne avec le facteur de forme m . On a une lorentzienne quand m est égal à 1 et une gaussienne quand m tend vers l'infini.

Dans notre étude, nous avons utilisé la fonction de Pseudo-Voigt que nous allons détailler un peu dans le paragraphe suivant.

IV – 4 – Définition de la fonction pseudo Voigt

En incorporant le paramètre de forme de la fonction pseudo -Voigt η comme variable, la flexibilité du profil de la fonction pseudo -Voigt donne un *fit* satisfaisant entre les profils calculés et observés des pics individuels ou des clusters de pics [20].

La fonction de pseudo -Voigt normalisée, addition partielle de L et G , est donnée par [24] .

$$P(x) = [\eta L(x) + (1 - \eta)G(x)]; \quad (I - 16)$$

où :

$$x = 2\theta - 2\theta_0$$

$2\theta_0$ est la position où on évalue l'intensité et 2θ est l'angle où l'intensité est maximale (angle de Bragg) ;

$G(x)$, la distribution d'intensité du profil gaussien à l'angle 2θ ;

$L(x)$ est la distribution d'intensité du profil lorentzien à l'angle 2θ ;

Le facteur de mélange η varie avec l'angle de diffraction 2θ comme suit :

$$\eta = \eta_0 + X 2\theta$$

X étant une constante.

Cette superposition additive peut prendre plusieurs formes intermédiaires entre les deux fonctions pures L et G , selon les valeurs de la variable de proportion η .

En effet, la fonction pseudo -Voigt présente selon le pourcentage du caractère de chaque fonction deux cas limites :

- $\eta = 0$, la fonction est purement Gaussienne.
- $\eta = 1$, la fonction est purement Lorentzienne.

IV – 4 – 1 – Les avantages de la fonction pseudo -Voigt

La fonction pseudo-Voigt est utilisée essentiellement pour les avantages suivants :

- elle représente une excellente approximation à la convolution des deux fonctions L et G ;
- les contributions individuelles à l'élargissement à partir de l'échantillon et de l'instrument peuvent être séparées ;
- elle permet à ses deux composantes d'être introduites d'une façon intuitive physiquement pour modéliser l'élargissement des raies.

IV – 4 – 2 – Les inconvénients de la fonction pseudo -Voigt

Les inconvénients majeurs de la fonction pseudo-Voigt peuvent se résumer dans les trois points ci-dessous :

- la convolution de fonctions de pseudo-Voigt n'est pas une fonction de pseudo-Voigt ;
- cette fonction ne peut pas être déconvoluée facilement d'une manière analytique ;
- la fonction pseudo-Voigt ne rend pas compte de l'asymétrie de la raie de diffraction aux petits angles, due aux aberrations instrumentales (divergence axiale). La correction de cette asymétrie est, cependant, possible.

V – AFFINEMENT STRUCTURAL DE TYPE *WPPF*

V – 1 – Introduction

Les méthodes de types *wppf* (*whole powder pattern fitting*) peuvent être définies comme étant des méthodes pouvant affiner les paramètres de profil et les paramètres de structure à partir de la considération de la totalité du diagramme de diffraction. La méthode de Rietveld est une méthode d'affinement de ce type. Parallèlement à la méthode de Rietveld, il existe des méthodes d'affinement de type *wppd* (*whole powder pattern decomposition*) lesquelles ne s'intéressent qu'à l'affinement des paramètres de profil et les paramètres de maille. Bien évidemment, ces dernières méthodes sont aussi de type *wppf*. Dans les paragraphes qui suivent, nous allons parler de la méthode de Rietveld et des méthodes *wppd*.

V – 2 – Principe des méthodes d'affinement de type *wppf*

L'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld [11, 18] repose sur la minimisation de la différence entre les intensités, observées et calculées, affectées de leur poids statistique. Cette minimisation, effectuée selon la méthode des moindres carrés (permettant d'approcher à partir d'un modèle structural le diagramme expérimental) concerne la grandeur suivante appelée résidu :

$$M = \sum w_i [Y_{i \text{ calc}} - Y_{i \text{ obs}}]^2 \quad (\text{I - 17})$$

dans laquelle

- w_i représente le poids statistique de la valeur de l'intensité à l'angle $2\theta_i$:
- $$w_i = 1/(\sigma^2) Y_{i \text{ obs}}$$
- $Y_{i \text{ obs}}$ est l'intensité observée pour l'angle $2\theta_i$;
 - $Y_{i \text{ calc}}$ est l'intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$. Elle est la somme de toutes les contributions des intensités de Bragg au point $2\theta_i$ (plus le bruit de fond) conformément à l'expression

$$Y_{i \text{ calc}} = \sum_l \sum_k [L P_k m_{l k} O_{l k} F_{l k}^2(\vec{H}) \cdot \Omega_{l k}(2\theta_i, k) \cdot T] + b_i \quad (\text{I - 18}).$$

avec :

- l : Indice de sommation sur les différentes phases en présence,
- K : Indice de sommation sur les réflexions voisines contribuant au pas i ,
- S_l : Facteur d'échelle entre les valeurs observées et les valeurs calculées,
- $L P_k$: Facteur de Lorentz-Polarisation,
- $m_{l k}$: Facteur de multiplicité de la réflexion k ,
- $O_{l k}$: Facteur d'orientation préférentielle,
- $F_{l k}^2(\vec{H})$: Facteur de structure (incluant les termes de l'agitation thermique),
- $\Omega_{l k}(2\theta_i, k)$: Fonction qui décrit le profil de la réflexion k ,
- T : Coefficient d'absorption,
- b_i : Bruit de fond au point i .

L'affinement est réalisé généralement en deux étapes : un affinement de type *wppd* ensuite un affinement de Rietveld.

V – 3 – Les différentes méthodes d'affinement de type *wppf*

V – 3 – 1 – Affinement de type *wppd*

Dans cette procédure, le profil total est analysé sans référence à un modèle structural, mais les paramètres approximatifs de la maille, les paramètres de profil et le groupe d'espace doivent être introduits. L'intensité observée à chaque pas angulaire i du diagramme est modélisée par :

$$y_{c a k c} = y_{b_i} + \sum_{k=1}^{k_1} I_k \cdot \Omega_{k i} \quad (I - 19)$$

où :

y_{b_i} représente le bruit de fond au pas i ,

$\Omega_{k i}$ est la fonction décrivant le profil expérimental,

I_k est l'intensité intégrée de la raie k contribuant au pas i .

VI – 3 – 1 – 1 – *Les objectifs d'un affinement wppd*

Les positions des raies sont contraintes, dans cette méthode, par les paramètres de maille et les intensités sont déduites du profil expérimental. Les objectifs de cette première approche sont :

- la détermination de la fonction de profil décrivant au mieux le profil des réflexions obtenues ;
- l'ajustement du fond continu ;
- la détermination des paramètres décrivant l'évolution des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction ;
- la correction des erreurs systématiques (décalage d'origine, micro-absorption de l'échantillon, asymétrie, ... etc.) ;
- l'affinement des paramètres de maille et la détermination de l'intensité des réflexions ;
- la vérification de la symétrie proposée.

Un affinement de type *wppd* constitue, donc, une première étape importante permettant ensuite de mener un affinement de structure dans de bonnes conditions.

Ce type de méthode fournit une technique pratique et efficace pour extraire le maximum d'informations du diagramme de diffraction d'échantillons dont on connaît la maille cristalline mais pas l'arrangement structural. Un affinement de type *wppd* sert également dans la démarche de détermination *ab initio* d'une structure inconnue à partir des seules données de poudre tout comme il peut servir comme le point de départ d'un affinement de structure.

V – 3 – 1 – 2 – Les deux méthodes d'affinement de types *wppd*

En général, l'approche du diagramme de diffraction par les poudres est effectuée par deux types de *whole powder pattern decomposition*, soit la méthode 'Pawley' soit la méthode 'Le Bail', cette dernière étant la plus récente.

V – 3 – 1 – 2 – 1 – Méthode Pawley

Dans cette méthode, la position des raies est liée aux paramètres de maille. Le calcul des intensités intégrées n'est pas basé sur un modèle de structure. Ces intensités sont tout simplement ajustées en même temps que les autres paramètres décrivant le profil des raies.

Dans cette procédure, toutes les 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 de la fonction de profil de raie choisi.

V – 3 – 1 – 2 – 2 – Méthode Le Bail

Le Bail a développé un algorithme plus stable et plus efficace que la procédure originale de Pawley. Cet algorithme consiste à simuler le diagramme expérimental en affinant seulement les paramètres de maille et de profil de raies. Il ne prend pas en compte l'affinement des positions atomiques, des taux d'occupation de chaque site ni les facteurs d'agitation thermique et les intensités intégrées ne sont plus considérées comme des variables à affiner.

D'autre part, l'intensité intégrée, déterminée par le facteur de structure (donc par les positions atomiques) n'est ici pas un facteur prépondérant de l'affinement et le seul facteur de reliabilité significatif est R_p puisqu'il rend compte de la position des raies des diffractogrammes expérimental et calculé, cette position étant gouvernée par les paramètres de la maille.

Le résultat de cette approche est plus concis et plus rapide que celui de la méthode précédente.

V – 3 – 2 – Méthode Rietveld

Dans cette méthode, l'affinement s'effectue en prenant en compte une hypothèse structurale ; sont alors introduits les positions de chaque atome, les taux d'occupation des sites cristallographiques et les facteurs de déplacement atomique isotrope, tout en fixant, initialement, les paramètres de maille aux valeurs affinées lors du *whole powder pattern decomposition*.

Pour les données obtenues par diffraction des RX, on fixe également, dans un premier temps, les paramètres de profils U , V , W et η aux valeurs obtenues en *whole powder pattern decomposition*. A la fin de l'affinement, tous ces paramètres sont affinés. Pour les données obtenues par diffraction des rayons X, on fixe les paramètres de profil V et W à ceux déterminés pour un standard de référence utilisé pour déterminer la fonction instrumentale.

Les positions atomiques de chaque élément sont successivement affinées, puis si cela est justifié, le taux d'occupation de chaque site et enfin les facteurs de déplacement atomique isotrope ; à la fin de l'affinement, tous les autres paramètres (de profil, de maille, ...) sont libérés. L'accord entre les diffractogrammes expérimental et calculé pour l'hypothèse structurale considérée est estimé par les facteurs de reliabilité (voir le paragraphe suivant).

V – 4 – Facteur de fiabilité d'un affinement de type *wppf*

La qualité des affinements est contrôlée par des facteurs d'accord statistiques suivants [25] :

- Affinement type *wppd* :

$$1) \text{ Le résidu de profil : } R_P = \frac{\sum_{i=1}^N |Y_i^{obs} - Y_i^{calc}|}{\sum_{i=1}^N Y_i^{obs}} \quad (I - 20)$$

- 2) Le résidu pondéré du profil :

$$R_{WP} = \left[\frac{M}{\sum_{i=1}^N W_i (Y_i^{obs})^2} \right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{\sum_{i=1}^N W_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^N W_i (Y_i^{obs})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (I - 21)$$

- Affinement type Rietveld :

Les facteurs de Rietveld conventionnels R_P et R_{WP} sont obtenus en remplaçant les intensités Y_i^{obs} dans les équations (I-20) et (I-21) par les intensités corrigées par des bruit du fond ($Y_i^{obs} - b_i$).

- 3) Le résidu de Bragg :

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_{\bar{h}} |I_{\bar{h}}^{obs} - I_{\bar{h}}^{calc}|}{\sum_{\bar{h}} I_{\bar{h}}^{obs}} \quad (I - 22)$$

où $I_{\bar{h}}^{obs}$ est l'intensité intégrée calculée pour chaque réflexion k au moyen de la fonction normalisée $\Omega(2\theta_i, k)$ selon la relation [26] :

$$I_{\bar{h}}^{obs} = \sum_i^k I_{\bar{h}}^{calc} \Omega(2\theta_i, k) \frac{(Y_i^{obs})}{(Y_i^{calc})} \quad (I - 23)$$

- 4) Le facteur de fiabilité espéré :

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P + C}{\sum_{i=1}^N W_i (Y_i^{obs})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (I - 24)$$

Où N est le nombre de points expérimentaux, P le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes. La valeur $N - P + C$ représente donc le nombre de degrés de liberté.

- 5) Le facteur de mérite *Godness of fit* (Gof) :

$$\chi^2_{\nu} = \left(\frac{R_{WP}}{R_{exp}} \right)^2 = \frac{\sum_{i=1}^N W_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{N - P + C} \quad (I - 25)$$

CHAPITRE II :

LA METHODE DE LE BAIL

I – INTRODUCTION

Comme nous l'avons introduit à la fin du chapitre I (§ V – 2), Il existe deux méthodes pour extraire les intensités intégrées : la méthode de Pawley et la méthode de Le Bail. Nous allons développer un peu plus le principe et expliquer les caractéristiques de ces deux méthodes en essayant de faire sortir les avantages et les inconvénients de chacune d'elles.

Ces méthodes représentent un pas décisif vers la possibilité de résoudre plus facilement, une structure uniquement à partir d'un échantillon de poudre [35].

II – LA METHODE DE PAWLEY

La méthode de Pawley est une méthode typique d'affinement des paramètres par le principe des moindres carrés. Cette méthode dérive de la méthode de Rietveld car elle minimise le même résidu. Les paramètres à affiner sont les paramètres de maille, les paramètres de profil de raies et les intensités intégrées [27]. La matrice de covariance de l'ajustement Pawley décrit le degré de corrélation entre les intensités individuelles des réflexions voisines.

II – 1 – Principe de la méthode

Les profils sont analytiques, la largeur des profils de raie suit une loi de variation avec l'angle de diffraction du type "Cagliotti" [10]. Comme dans la plupart des programmes dérivés de la méthode de Rietveld, les trois paramètres de la relation de Cagliotti U, V et W (relation (I - 4), chapitre I) sont affinés en même temps que le reste des paramètres de profil et les paramètres de maille.

Les intensités sont également affinées pour chaque réflexion, ce qui a obligé l'auteur de la méthode à inclure un système de contraintes "antidivergeant" pour tenir compte du problème des réflexions se chevauchant de trop près.

Les positions des réflexions sont 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 décalage du zéro, cela fait entre 1006 et 1011 paramètres à affiner pour 1000 réflexions, soit une grande matrice à inverser. Ajouter à cela le fait que les moindres carrés peuvent donner lieu à une instabilité d'autant plus probable que le nombre de paramètres à affiner est grand. Il arrive aussi, avec cette méthode, de trouver des intensités négatives ce qui complique quelque peu le processus d'affinement.

D'ailleurs, les premières versions du programme étaient limitées à 300 réflexions maximum, il fallait, au besoin, découper le spectre en plusieurs morceaux.

II – 2 – Avantages de la méthode Pawley

Cette méthode intègre quelques avantages par rapport à la méthode de Le Bail. On peut citer :

- La méthode peut être utilisée pour les composés magnétiques ;
- Pour un composé où coexistent plusieurs phases, la méthode peut fournir le pourcentage de chacune d'elles.

II – 3 – Inconvénients de la méthode Pawley

Les inconvénients de la méthode de Pawley peuvent se résumer dans les points qui suivent.

- Avec la méthode Pawley, les intensités sont affinées et, par conséquent, on doit ajouter au nombre de paramètres affinés (paramètre de maille et paramètres de profil) le nombre de raies du diffractogramme, par exemple ajouter 1000 paramètres si on a 1000 réflexions, ce qui explique la médiocrité pour la vitesse de calcul ainsi que pour la stabilité de l'affinement.

- Par cette méthode, les valeurs de facteurs de reliabilité R_P et R_F (correspondant à l'extraction de l'intensité intégrée) sont supérieures à ceux que l'on obtient par la méthode de Le Bail, ceci signifie une fiabilité des résultats d'affinement plus faible.

III – LA METHODE DE LE BAIL

III – 1 – Principe de la méthode de Le Bail

Les intensités intégrées sont utilisées dans les calculs des facteurs de reliabilités R_B et R_F et les amplitudes des facteurs de structure.

La méthode de Le Bail utilise un processus itératif de la formule de décomposition de Rietveld (relation (II -1) plus loin dans ce chapitre) [26]. L'idée est suggérée par la déclaration de Rietveld en 1969 [17] :

"Une bonne approximation des intensités intégrées observées peut être obtenue par la séparation des pics en fonction des valeurs calculées des intensités intégrées ".

Plus tard la méthode a été appelée "méthode Le Bail" ou "Fit Le Bail", ou "*pattern matching*" ainsi que "*profil matching*" dans le programme *FULLPROF* de type Rietveld [28].

Aujourd'hui, la méthode 'Le Bail' est une technique largement utilisée pour l'affinement et la modélisation des profils de raies de diffraction par une poudre. Elle permet d'affiner les paramètres de maille et les paramètres de profil sans connaître, au préalable, la structure cristalline et permet aussi d'extraire les intensités qui peuvent servir, plus tard, pour déterminer une structure cristalline [34].

Les diagrammes calculé et observé ainsi que leur différence, correspondant à la première application de cette méthode à la résolution de la structure de *LiSbWO6*, réalisée par Le Bail lui-même et ses collaborateurs, est montré sur la figure (II -1) [29].

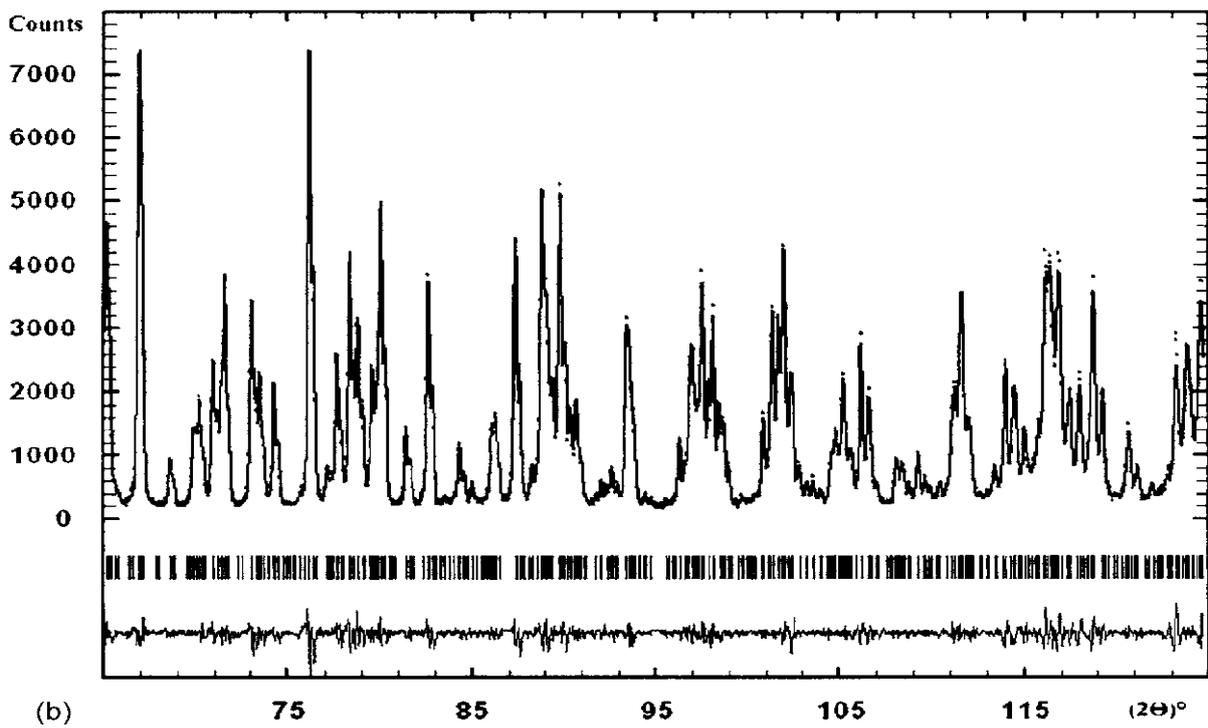
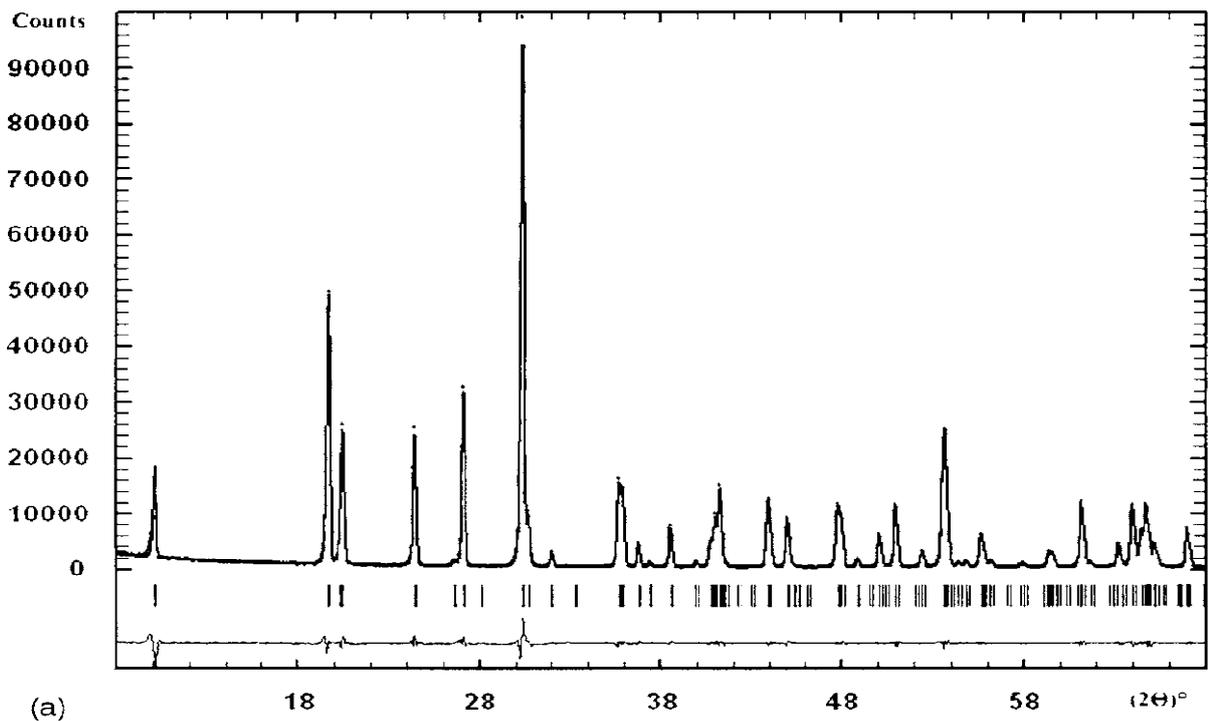


Figure (II -1) : Ajustement du diagramme de poudre de LiSbWO_6 par la méthode 'Lebai'. C'est la première structure résolue à partir des intensités extraites par itérations de la formule de décomposition de Rietveld [29].

III – 2 – L'extraction de l'intensité intégrée

L'extraction de l'intensité intégrée par la méthode 'Le Bail' est fondée sur un algorithme itérant la formule de décomposition de Rietveld [17]. Dans cette méthode les intensités ne sont pas affinées, seuls les paramètres de profil (U , V , W , η , déplacement de l'origine du diagramme ...) et les paramètres de la maille sont raffinés, en somme un nombre très réduit de paramètres (maximum de 6 à 12 paramètres).

La formule de décomposition de Rietveld est la suivante [30] :

$$I_{obs}(k) = \sum_i [Y_{obs}(i) W(i, k) I_{calc}(k) / Y_{calc}(i)] \quad (\text{II -1})$$

où :

$$Y_{calc}(i) = \sum_K [W(i, k) I_{calc}(k)] \quad (\text{II -2})$$

$$W(i, k) = t m(k) LP(k) \Omega(2\theta_i, k) \quad (\text{II -3})$$

$Y_{obs}(i)$ est l'intensité observée à l'angle $2\theta_i$;

$Y_{calc}(i)$ est l'intensité calculée à l'angle $2\theta_i$;

$I_{calc}(k)$ est le carré du facteur de structure calculé correspondant à la réflexion k ;

$I_{obs}(k)$ est le carré du facteur de structure observé correspondant à la réflexion k ;

t est le facteur d'échelle ;

$m(k)$ est la multiplicité de la réflexion k ;

$LP(k)$: le facteur de Lorentz - Polarisation correspondant à la réflexion k ;

$\Omega(2\theta_i, k)$: fonction du profil attribué à la réflexion k au point i .

L'itération de la formule de décomposition de Rietveld s'effectue en identifiant les carrés des facteurs de structure trouvés au niveau d'un cycle aux carrés des facteurs de structure observés correspondant au cycle suivant [26].

L'algorithme associé à la méthode Le Bail est rapidement convergent et fournit des valeurs positives pour l'intensité pourvu que le fond continu soit correctement estimé. Cependant et comme nous pourrions le constater sur les exemples que nous avons traités, la méthode tend à l'équipartition de l'intensité pour un groupe de réflexions qui se chevauchent fortement.

III – 3 – Progrès apporté par la méthode de Le Bail à la cristallographie de poudre

Avant l'apparition de la méthode de Le Bail (1988), le nombre de structures publiées à partir de données de poudre est très faible (moins d'une trentaine), ceci est dû à la difficulté des études sur les poudres liées essentiellement au problème de croisement des raies de diffraction. Après la publication de cette méthode, ce nombre a augmenté rapidement [30]. A titre illustratif, ce nombre était de 51 en 1989, 195 en 1995, 404 en 1998 et 592 en 2001. Ce qui prouve l'efficacité de cette méthode.

De nombreuses résolutions structurales ont été réalisées à partir des intensités extraites en utilisant la méthode Le Bail. La liste correspondante est très longue et peut être trouvée sur le site de le Le Bail [31].

Comme point important, il a été montré que la méthode ‘Le Bail’ est plus efficace dans la résolution structurale *ab initio* à l’aide des méthodes directes de détermination de structure à partir de données de diffraction sur poudre [32].

La méthode de Le Bail a, donc, apporté incontestablement un grand progrès à la cristallographie de poudre malgré les quelques inconvénients que nous citerons plus loin dans ce chapitre.

Néanmoins, la méthode nécessite des améliorations, en particulier pour être utilisé pour des poudres composées de plusieurs phases et pour les composés magnétiques.

III – 4 – Avantages de la méthode Le Bail

En plus des avantages communs à la méthode de Pawley et à la méthode de Le Bail, cette dernière se distingue par deux autres avantages :

- La méthode de Le Bail est plus rapide et plus efficace (il y a beaucoup moins de paramètres à affiner)
- Les résultats qui s’obtiennent par cette méthode semblent plus précis (voir tableau II-3, un peu plus loin dans ce chapitre).

III – 5 – Inconvénients de la méthode Le Bail

On peut citer trois insuffisances majeures de la méthode ‘Le Bail’, à savoir :

- Cette méthode nécessite une amélioration parce qu’elle ne peut pas être utilisée en cas de composés magnétiques.
- Elle ne permet pas de connaître les pourcentages de phases cristallines dans les échantillons cristallins polyphasés.
- La méthode fournit des valeurs d’intensité quasi identiques pour des raies qui se croisent. Les valeurs correspondantes sont d’autant plus proches que les raies se chevauchent plus étroitement.

Dans ce mémoire nous avons mis en œuvre la méthode de Le Bail parce que l’algorithme, comme le fait ressortir ce chapitre, est plus rapide et plus efficace.

CHAPITRE III : APPLICATION DE LA METHODE LE BAIL

I – INTRODUCTION

Comme application de la méthode Le Bail, le calcul des facteurs de structures, liés aux intensités intégrées, permet, sans connaissance préalable de la structure cristalline, de modéliser les profils de raies de diffraction. Pour se faire, on doit disposer néanmoins d'une bonne estimation des paramètres de profil et des paramètres de mailles. Dans une autre étape, l'affinement de ces paramètres devient possible et le travail se fait par l'utilisation de la formule de Rietveld dans l'affinement des structures, sauf que la connaissance de la structure atomique n'est pas nécessaire. Les deux étapes ci-dessus forme un processus qu'on appelle '*Profile matching*', comme cela a été expliquée dans les deux premiers chapitres. Suivra, enfin et selon le même principe, l'affinement de la structure à proprement dire.

L'objectif de ce mémoire concerne seulement la première étape, à savoir la détermination des intensités intégrées. Nous nous concentrons, par conséquent, sur les aspects liés à cette étape du travail, même si la deuxième étape, celle relative à l'affinement des paramètres de profil et des paramètres de maille est greffée inévitablement à la première étape.

II – MISE EN ŒUVRE DE LA METHODE LE BAIL POUR UN *WHOLE PATTERN MATCHING*

Pour assurer le succès de la modélisation d'un diagramme de diffraction et l'affinement par les poudres en mode *profil matching*, il est impératif que les paramètres de maille élémentaire ainsi que les paramètres de profil tels que le fond continue et les coefficients U , V , W de la relation de Cagliotti soient correctement initialisés [10].

II – 1 – Applications pour l'extraction de l'intensité intégrée

L'extraction des intensités intégrées se fait selon le principe décrit au chapitre II (§ III-1).

II – 1 – 1 – Quelques données caractéristiques

II – 1 – 1 – 1 – *donnée de la fonction décrivant le profil*

L'approche de la fonction de profil est donnée par la relation de Cagliotti ou une formule similaire (relations (I-4) chap. I). [10].

Les paramètres U , V , W peuvent être introduits par la connaissance préalable de ces paramètres en utilisant, par exemple, un standard comme le quartz par exemple. Pour le cas de notre diffractomètre de poudre, modèle *Advanced D8* de la firme Siemens-Brücher, les paramètres de profil ont été déterminés à partir d'un enregistrement du quartz réalisé au laboratoire [13] avec un pas de 0.02 (2θ) et un temps de comptage par pas de trois secondes.

Les données obtenues par la décomposition du profil instrumental du quartz sont regroupés dans le tableau suivant [13] :

$h \ k \ l$	$2\theta_g \text{ Bragg}$	$2w_g$	β_g	Φ_g
1 0 0	20.843	0.051	0.069	0.739
1 0 1	26.631	0.055	0.066	0.833
1 1 0	36.529	0.050	0.059	0.847
1 1 1	40.276	0.059	0.070	0.843
2 0 0	42.440	0.065	0.077	0.844
1 1 2	50.126	0.070	0.085	0.823
0 0 3	54.854	0.071	0.083	0.855
2 1 1	59.947	0.072	0.088	0.818
1 1 3	64.019	0.080	0.096	0.833
2 0 3	68.133	0.079	0.095	0.831

Tableau III-1: Paramètres des différents pics du diffractogramme du quartz.

A l'aide d'un programme fondé sur la méthode des moindres carrés, les valeurs des paramètres U, V et W pour la largeur $FWHM$ ainsi que pour la largeur intégrale ont été évaluées. Ces valeurs sont rapportées dans le tableau III-2 [13].

	$U \times 10^3$	$V \times 10^3$	$W \times 10^3$
$2w_g$	15.044	-2.167	2.251
β_g	723.85	-5.67	4.001

Tableau III-2: valeurs de U, V et W en $[(2\theta)^2]$ pour $2w_g$ et β_g

Par ailleurs, en absence de données expérimentales sur la fonction de résolution instrumentale, le programme peut fournir des valeurs par défaut. Il en est de même pour les autres paramètres de profil.

II – 1 – 1 – 2 – Fond continu

Le fond continu peut être fourni soit sous forme de points, soit sous forme d'un polynôme d'ordre 10. Dans les deux cas, les coefficients de ce polynôme sont donnés dans un fichier (voir chap. I).

A défaut de données, le programme s'arrange pour obtenir des valeurs convenables pour ces paramètres en analysant les données de diffraction.

II – 1 – 2 – Obtention des intensités intégrées

La détermination des intensités intégrées se fait au moyen de la formule de décomposition de Rietveld selon le procédé de Le Bail vu au chapitre II.

Il est à remarquer que la méthode de Le Bail présume que deux raies (ou plus) de même position et de même multiplicité devraient bénéficier d'une même intensité intégrée, ceci indépendamment de l'intensité réelle de chacune.

II – 2 – Application pour l'affinement des paramètres de type *wppd*

Comme nous l'avons déjà mentionné (§ III-2, chapitre II), les paramètres affinés dans un programme de type *whole powder pattern decomposition* fondé sur la méthode de Le Bail sont :

- les paramètres de maille ;
- les coefficients du fond continu ;
- les paramètres de profil.

Nous allons parler de ces différents paramètres dans les paragraphes qui suivent.

II – 2 – 1 – Les paramètres de maille

Le nombre de paramètres de maille à affiner varie de 1 (paramètre a pour le système cubique) à 6 (paramètres a , b , c , α° , β° et γ , pour le système triclinique). Les paramètres linéaires sont exprimés en Angström et les paramètres angulaires sont en degrés.

II – 2 – 2 – Les coefficients du fond continu

Dans notre travail, nous avons opté pour l'approche par un polynôme de degré 10 et le nombre de coefficients affinables est donc de 11.

II – 2 – 3 – paramètres de profil

Ces paramètres servent à définir la forme des profils des raies de diffraction. Il s'agit des coefficients X , Y , I_g , U , V , W où U , V et W sont les coefficients intervenant dans la relation de Cagliotti qui lie les largeurs des raies à leurs positions et où X , Y et I_g sont les coefficients utilisés dans des relations plus générales et qui lient également les largeurs et leur positions respectives (voir les relations (III-2), (III-3) chap. III).

Comme nous avons utilisé, pour représenter les profils de raie, principalement la fonction de pseudo-Voigt, le paramètre de mixage (ou paramètre de mélange) η_0 est aussi un paramètre affiné.

II – 2 – 4 – La fonction de profil

La fonction de profil $\Omega(2\theta_i, k)$ choisie pour mettre en œuvre la méthode de Le Bail est la fonction de type pseudo-Voigt avec la formulation de Tompson-Cox-Hasting. [23] qui est une combinaison linéaire des fonctions gaussienne (G) et lorentzienne (L) :

$$TCH- PV = \eta L(2\theta) + (1-\eta) G(2\theta) \quad (III-1)$$

où :

$G(2\theta)$ représente la distribution d'intensité du profil gaussien à l'angle 2θ :

$$G(2\theta) = \frac{2}{H_G} \left[\frac{1}{\pi} \ln \left(\frac{2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-x^2} \frac{1}{(H_G)^2} (2\theta_i - 2\theta_{hk\lambda})^2 \right]$$

$L(2\theta)$ est la distribution d'intensité du profil lorentzien à l'angle 2θ :

$$L(2\theta) = \frac{2}{\pi H_L} \left[1 + \frac{4}{H_L^2} (2\theta_i - 2\theta_{hk\lambda})^2 \right]^{-1}$$

Dans ces relations, $\theta_{hk\lambda}$ est l'angle de diffraction de la raie (hkl) , H_G est la largeur à mi-hauteur de la composante gaussienne et H_L est la largeur à mi hauteur de la composante lorentzienne. Ces deux dernières grandeurs sont obtenues à l'aide des formules :

$$H_G^2 = U \operatorname{tg}^2 \theta_{hk\lambda} + V \operatorname{tg} \theta_{hk\lambda} + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta_{hk\lambda}} \quad (\text{III-2})$$

$$H_L = X \operatorname{tg} \theta_{hk\lambda} + \frac{Y}{\cos \theta_{hk\lambda}} \quad (\text{III-3})$$

où.

$\frac{I_G}{\cos^2 \theta_{hk\lambda}}$, $\frac{Y}{\cos \theta_{hk\lambda}}$ sont les contributions de la taille des domaines cohérents.

$X \operatorname{tg} \theta_{hk\lambda}$ est la contribution des microcontraintes.

Dans un cas, le facteur de forme η , qui définit la forme des pics entre les limites gaussienne ($\eta = 0$) et lorentzienne ($\eta = 1$), varie avec l'angle de diffraction 2θ selon la formule simple :

$$\eta = \eta_0 + X(2\theta) \quad (\text{III-4})$$

où X prend en compte l'évolution du facteur de forme en fonction de l'angle 2θ .

Et dans un autre cas, le paramètre de mélange η et les largeurs à mi-hauteur (H) sont liés par les relations plus complexes suivantes :

$$\eta = 1,36603 \frac{H_L}{H} - 0,47719 \left(\frac{H_L}{H} \right)^2 + 0,11116 \left(\frac{H_L}{H} \right)^3 \quad (\text{III-5})$$

où :

$$H = \left(H_G^5 + 2,69269 H_G^4 H_L + 2,42843 H_G^3 H_L^2 + 4,47163 H_G^2 H_L^3 + 0,07842 H_G H_L^4 + H_L^5 \right)$$

CHAPITRE IV :

RESULTATS ET DISCUSSION

I – INTRODUCTION

La mise en œuvre de la méthode ‘Le Bail’ a été concrétisée par la réalisation d’un programme que nous avons écrit en Fortran 90. Après achèvement de la construction du programme et après avoir surmonté les difficultés liées à la programmation, il fallait, comme pour toute production informatique, passer à sa vérification.

Pour s’assurer, donc, de la bonne constitution du programme, nous avons procédé à des tests. Ce chapitre est consacré à ces tests et à leur évaluation.

II – EXEMPLES TRAITES

Pour réaliser cette partie du travail qui consiste à vérifier le programme établi pour l’exploitation de la méthode de ‘*Le Bail*’ dans le sens d’un ‘*Pattern matching*’, les exemples utilisés doivent être choisis de telle sorte que les résultats qui en découlent puissent être confirmés par ailleurs. C’est ainsi que notre choix s’est posé sur des exemples fournis dans la suite ‘*FullProf*’ [28]. En effet, des enregistrements de diffraction existent pour ces exemples et, ceux-ci sont déjà traités par le programme ‘*FullProf*’ et les résultats du traitement peuvent nous servir pour des comparaisons avec les résultats que l’on va obtenir avec notre programme.

Deux exemples de symétrie différentes ont été choisis, le premier est l’*hexaméthylènetétramine* ((CH_2)₆N₄), appartenant au système cubique [33] et le deuxième exemple est *Ethylene urea* ou *2-Imidazolidinone* (C₃H₆N₂O) de symétrie tétragonale [31].

III – FORMAT DES DONNEES POUR LE TRAITEMENT

Les données de traitement sont fournies au programme à travers deux fichiers. Le premier fichier contient les données de diffraction ; il s’agit de données brutes contenant les angles et les intensités mesurées en chaque pas d’enregistrement ainsi que l’angle de départ, l’angle final et le pas d’enregistrement.

Le deuxième fichier est constitué des données cristallographiques et d’indications sur les paramètres à affiner. Ces derniers sont, comme nous l’avons mentionné précédemment, les paramètres de maille et les paramètres de profil y compris les coefficients du fond continu.

Le deuxième fichier de données est composé de quatorze ligne (et éventuellement des lignes supplémentaires selon le nombre des régions exclues (voir, ci-dessous, la description de la quatorzième ligne).

La constitution de chaque ligne est expliquée ci-dessous.

- Première ligne

Elle contient 3 nombres :

Nombre 1 : nombre entier représentant le type de données du bruit de fond.

0 : Ensemble de points définissant le fond continu : par interpolation linéaire entre 2 points,

1 : ensemble de points définissant le fond continu : par droite de régression linéaire,

2 : le fond continu est donné par un polynôme de degré 10,

3 : le fond continu est donné par un ensemble de points lesquels sont donnés dans un fichier séparé appelé *filename.bkg* où *filename* est le nom de ce deuxième fichier d’entrée (fichier qu’on est en train de décrire).

Nombre 2 : valeur associée au paramètre Bkpos (voir relation I-9 du chapitre I).

Nombre 3 : nombre entier définissant le type de fonction de profil utilisé :

5 : le profil de raie est donné par la relation III-2 du chapitre III.

6 : le profil de raie est donné par la relation III-3 du chapitre III.

- Deuxième ligne

Elle est formée par onze nombres. Ce sont les onze coefficients qui définissent polynôme de degré 10 représentant le bruit de fond.

- Troisième ligne

Elle donne les onze codes d'affinement des onze coefficients du polynôme du bruit de fond. Chaque code peut prendre soit la valeur 0 soit la valeur 1.

Si le code est de valeur 0, le paramètre correspondant (situé à la même place que le code en question) n'est pas affiné.

Si le code est de valeur 1, le paramètre correspondant (situé à la même place que le code en question) est affiné.

Remarque importante : Cette convention sur l'affinement des paramètres à travers la valeur du code correspondant est valable pour tous les codes du fichier.

- Quatrième ligne

La quatrième ligne fournit le groupe d'espace du composé à étudier.

- Cinquième ligne

Cette ligne donne les paramètres de maille.

- Sixième ligne

On trouve sur cette ligne les codes d'affinement des paramètres de maille.

- Septième ligne

Six nombres forment cette ligne :

Ce sont les paramètres u , v , w , I_g , x , y (ou η) de les relations III-2, III-3 (ou de la relation III-5) respectivement (chap. III).

- Huitième ligne

On y trouve les codes d'affinement des six paramètres précédents.

- Neuvième ligne

Trois nombres constituent cette ligne. Ce sont les composantes de la direction de l'orientation préférentielle.

- Dixième ligne

Cette ligne comporte 6 nombres :

G_1 et G_2 de la relation (I-15) suivis du décalage du zéro du diffractogramme (zero-shift), du facteur d'échelle, de $sycos$ et de $sysin$ de la relation (III-17) du chapitre III.

- Onzième ligne

Elle est formée des codes correspondant aux six paramètres de la dixième ligne.

- Douzième ligne

Cette contient un seul nombre de valeur 0 ou 1. La valeur 1 signifie que l'appareil de diffraction ayant servi à l'enregistrement est muni d'un monochromateur et la valeur 0 signifie que l'appareil est dépourvu de monochromateur.

- Treizième ligne

Le nombre unique qui constitue cette ligne représente le nombre des régions du diffractogramme exclues de l'affinement.

- Quatorzième ligne (et éventuellement les lignes suivantes) :

Cette ligne et éventuellement les lignes suivantes fournissent chacune l'angle initial et l'angle final de la région exclue.

IV – ETUDE DU PREMIER EXEMPLE

IV – 1 – Conditions d'acquisition des données de diffraction

Le tableau IV-1 contient les données de diffraction de l'exemple 1.

Condition d'acquisition	
Température	ambiante
Rayonnement	neutronique
Longueur d'onde	1.038000
Pas de comptage	0.02
L'angle : initial ; final	5.000 ; 160.000
Nbre de Reflexions	151
Nbre de phases	1

Tableau IV-1 : Données de diffraction de l'exemple 1.

IV – 2 – Données cristallographiques

La symétrie cristalline du composé correspondant au premier exemple ainsi que le groupe d'espace sont rassemblés dans le tableau IV-2.

Données cristallographiques	
Groupe d'espace	I -4 3 m
Numéro de groupe	217
Système cristallin	Cubique
Paramètre de maille :	
a (Å)	7.019000
Volume (Å ³)	345.8006

Tableau IV-2 : Données cristallographiques de l'exemple 1.

IV – 3 – Traitement de l'exemple 1

IV – 3 – 1 – Données pour le traitement

Comme nous l'avons dit précédemment, les données sont fournies dans deux fichiers. Le premier, contenant les intensités, est très long et va seulement être représenté par le diffractogramme correspondant reproduit par la figure IV-1.

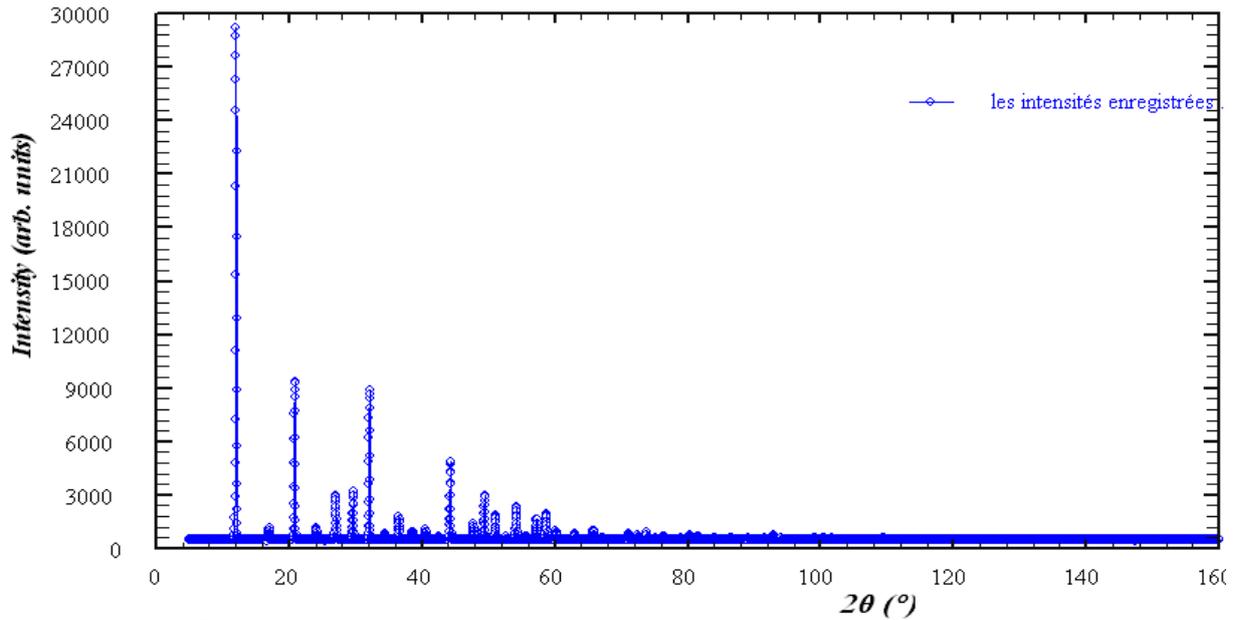


Figure IV-1 : Spectre de diffraction neutronique du composé de l'exemple 1.

Le deuxième fichier de données est repris dans le tableau IV-3.

```

2 90. 5
0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0.
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
I -4 3 m
7.019000
0
0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 2
0 0 0 0 0 0
0 0 1
1. 0. 0. 0.20003 0. 0.
0 0 0 0 0 0
1
0
105. 160.

```

Tableau IV-3 : Le deuxième fichier de données pour le traitement de l'exemple 1.

IV – 3 – 2 – Résultats du traitement du premier exemple

IV – 3 – 2 – 1 – *Intensités intégrées*

Les intensités intégrées que nous avons trouvées par l'application du programme sont données dans le tableau IV-4.

N°	<i>h k l</i>	mult	<i>FWHM</i>	<i>2θ</i>	<i>I_{obs}</i>
1	1 1 0	12	1.732051E-01	12.004790	5329.258000
2	2 0 0	6	1.732051E-01	17.008680	109.520200
3	2 1 1	24	1.732051E-01	20.870070	1641.739000
4	2 2 0	12	1.732051E-01	24.143920	114.474600
5	3 1 0	24	1.732051E-01	27.044810	450.019300
6	2 2 2	8	1.732051E-01	29.682660	492.154500
7	3 2 1	48	1.732051E-01	32.122670	1517.009000
8	4 0 0	6	1.732051E-01	34.407260	52.706420
9	3 3 0	12	1.732051E-01	36.565910	77.113730
10	4 1 1	24	1.732051E-01	36.565910	154.223300
11	4 2 0	24	1.732051E-01	38.620030	71.842220
12	3 3 2	24	1.732051E-01	40.585800	89.915390
13	4 2 2	24	1.732051E-01	42.475780	22.333040
14	4 3 1	48	1.732051E-01	44.299980	532.223400
15	5 1 0	24	1.732051E-01	44.299980	266.111700
16	5 2 1	48	1.732051E-01	47.781980	161.945000
17	4 4 0	12	1.732051E-01	49.452090	438.748600
18	4 3 3	24	1.732051E-01	51.081520	119.592900
19	5 3 0	24	1.732051E-01	51.081520	119.592900
20	4 4 2	24	1.732051E-01	52.674370	23.353700
21	6 0 0	6	1.732051E-01	52.674370	5.838428
22	5 3 2	48	1.732051E-01	54.234130	227.710300
23	6 1 1	24	1.732051E-01	54.234130	113.855100
24	6 2 0	24	1.732051E-01	55.763880	34.317970
25	5 4 1	48	1.732051E-01	57.266320	203.407200
26	6 2 2	24	1.732051E-01	58.743840	254.499300
27	6 3 1	48	1.732051E-01	60.198580	73.731670
28	4 4 4	8	1.732051E-01	61.632470	6.154412E-01
29	5 4 3	48	1.732051E-01	63.047240	31.138800
30	5 5 0	12	1.732051E-01	63.047240	7.784693
31	7 1 0	24	1.732051E-01	63.047240	15.569390
32	6 4 0	24	1.732051E-01	64.444440	1.655896
33	5 5 2	24	1.732051E-01	65.825550	21.484320
34	6 3 3	24	1.732051E-01	65.825550	21.484320
35	7 2 1	48	1.732051E-01	65.825550	42.968650
36	6 4 2	48	1.732051E-01	67.191860	10.545780
37	7 3 0	24	1.732051E-01	68.544610	2.995924
38	6 5 1	48	1.732051E-01	71.213830	21.543720
39	7 3 2	48	1.732051E-01	71.213830	21.542600
40	8 0 0	6	1.732051E-01	72.532340	40.959570
41	5 5 4	24	1.732051E-01	73.841370	14.978400
42	7 4 1	48	1.732051E-01	73.841370	29.956800
43	8 1 1	24	1.732051E-01	73.841370	14.978400
44	6 4 4	24	1.732051E-01	75.141780	2.988298
45	8 2 0	24	1.732051E-01	75.141780	2.988298
46	6 5 3	48	1.732051E-01	76.434430	21.452360
47	6 6 0	12	1.732051E-01	77.720050	8.406285E-01
48	8 2 2	24	1.732051E-01	77.720050	1.681257
49	7 4 3	48	1.732051E-01	78.999440	2.662605
50	7 5 0	24	1.732051E-01	78.999440	1.331303

Tableau IV- 4 : Intensités intégrées trouvées pour le premier exemple.

N°	<i>h k l</i>	mult	<i>FWHM</i>	2θ	I_{obs}
51	8 3 1	48	1.732051E-01	78.999440	2.662605
52	6 6 2	24	1.732051E-01	80.273290	36.895840
53	7 5 2	48	1.732051E-01	81.542300	22.976020
54	8 4 0	24	1.732051E-01	82.807160	3.298839E-01
55	8 3 3	24	1.732051E-01	84.068490	5.707716
56	9 1 0	24	1.732051E-01	84.068490	5.707716
57	8 4 2	48	1.732051E-01	85.326940	9.625582E-01
58	6 5 5	24	1.732051E-01	86.583150	3.315591
59	7 6 1	48	1.732051E-01	86.583150	6.631182
60	9 2 1	48	1.732051E-01	86.583150	6.631183
61	6 6 4	24	1.732051E-01	87.837700	9.046944E-02
62	7 5 4	48	1.732051E-01	89.091220	3.596238
63	8 5 1	48	1.732051E-01	89.091220	3.596233
64	9 3 0	24	1.732051E-01	89.091220	1.798117
65	7 6 3	48	1.732051E-01	91.597560	3.541696
66	9 3 2	48	1.732051E-01	91.597560	3.541695
67	8 4 4	24	1.732051E-01	92.851570	28.300610
68	7 7 0	12	1.732051E-01	94.106960	1.336486
69	8 5 3	48	1.732051E-01	94.106960	5.345943
70	9 4 1	48	1.732051E-01	94.106960	5.345943
71	8 6 0	24	1.732051E-01	95.364330	3.532616E-01
72	10 0 0	6	1.732051E-01	95.364330	8.831539E-02
73	7 7 2	24	1.732051E-01	96.624280	6.053352E-01
74	10 1 1	24	1.732051E-01	96.624280	6.053350E-01
75	8 6 2	48	1.732051E-01	97.887470	5.379605E-01
76	10 2 0	24	1.732051E-01	97.887470	2.689123E-01
77	9 4 3	48	1.732051E-01	99.154520	8.424361
78	9 5 0	24	1.732051E-01	99.154520	4.212296
79	6 6 6	8	1.732051E-01	100.426100	2.247955
80	10 2 2	24	1.732051E-01	100.426100	6.743865
81	7 6 5	48	1.732051E-01	101.702900	4.316808
82	9 5 2	48	1.732051E-01	101.702900	4.316808
83	10 3 1	48	1.732051E-01	101.702900	4.316808
84	7 7 4	24	1.732051E-01	104.275000	9.725456E-01
85	8 5 5	24	1.732051E-01	104.275000	9.725456E-01
86	8 7 1	48	1.732051E-01	104.275000	1.945091
87	8 6 4	48	1.732051E-01	105.571800	9.680126E-01
88	10 4 0	24	1.732051E-01	105.571800	4.840063E-01
89	9 6 1	48	1.732051E-01	106.876900	8.190393E-01
90	10 3 3	24	1.732051E-01	106.876900	4.095197E-01
91	10 4 2	48	1.732051E-01	108.191000	8.049737E-01
92	8 7 3	48	1.732051E-01	109.515100	1.755835
93	9 5 4	48	1.732051E-01	109.515100	1.755835
94	11 1 0	24	1.732051E-01	109.515100	8.779176E-01
95	9 6 3	48	1.732051E-01	112.197200	8.477618E-01
96	10 5 1	48	1.732051E-01	112.197200	8.477618E-01
97	11 2 1	48	1.732051E-01	112.197200	8.477618E-01
98	8 8 0	12	1.732051E-01	113.557300	1.516960
99	9 7 0	24	1.732051E-01	114.931500	3.824384E-01
100	11 3 0	24	1.732051E-01	114.931500	3.824384E-01

Tableau IV- 4 : Intensités intégrées trouvées pour le premier exemple (suite).

N°	hkl	mult	$FWHM$	2θ	I_{obs}
101	8 8 2	24	1.732051E-01	116.321300	7.052561E-02
102	10 4 4	24	1.732051E-01	116.321300	7.052561E-02
103	7 7 6	24	1.732051E-01	117.728000	5.847287E-01
104	9 7 2	48	1.732051E-01	117.728000	1.169297
105	10 5 3	48	1.732051E-01	117.728000	1.169297
106	11 3 2	48	1.732051E-01	117.728000	1.169297
107	8 6 6	24	1.732051E-01	119.153100	2.018547E-01
108	10 6 0	24	1.732051E-01	119.153100	2.018548E-01
109	8 7 5	48	1.732051E-01	120.598200	1.260231E-01
110	11 4 1	48	1.732051E-01	120.598200	1.260231E-01
111	10 6 2	48	1.732051E-01	122.065200	1.397469
112	9 6 5	48	1.732051E-01	123.556100	1.034815
113	8 8 4	24	1.732051E-01	125.073300	1.481444E-01
114	12 0 0	6	1.732051E-01	125.073300	3.703600E-02
115	9 7 4	48	1.732051E-01	126.619100	7.811316E-01
116	9 8 1	48	1.732051E-01	126.619100	7.811316E-01
117	11 4 3	48	1.732051E-01	126.619100	7.811316E-01
118	11 5 0	24	1.732051E-01	126.619100	3.905658E-01
119	12 1 1	24	1.732051E-01	126.619100	3.905658E-01
120	12 2 0	24	1.732051E-01	128.196700	3.214558E-01
121	10 5 5	24	1.732051E-01	129.809200	2.333322E-01
122	10 7 1	48	1.732051E-01	129.809200	4.666643E-01
123	11 5 2	48	1.732051E-01	129.809200	4.666643E-01
124	10 6 4	48	1.732051E-01	131.460400	1.379511E-01
125	12 2 2	24	1.732051E-01	131.460400	6.897554E-02
126	9 8 3	48	1.732051E-01	133.154800	2.592051E-01
127	12 3 1	48	1.732051E-01	133.154800	2.592051E-01
128	10 7 3	48	1.732051E-01	136.694900	7.432948E-01
129	11 6 1	48	1.732051E-01	136.694900	7.432948E-01
130	12 4 0	24	1.732051E-01	138.554100	4.050470E-01
131	8 7 7	24	1.732051E-01	140.484400	2.134313E-01
132	9 9 0	12	1.732051E-01	140.484400	1.067156E-01
133	11 5 4	48	1.732051E-01	140.484400	4.268625E-01
134	12 3 3	24	1.732051E-01	140.484400	2.134313E-01
135	8 8 6	24	1.732051E-01	142.496900	1.963006E-01
136	10 8 0	24	1.732051E-01	142.496900	1.963006E-01
137	12 4 2	48	1.732051E-01	142.496900	3.926013E-01
138	9 7 6	48	1.732051E-01	144.606200	8.242301E-02
139	9 9 2	24	1.732051E-01	144.606200	4.121150E-02
140	11 6 3	48	1.732051E-01	144.606200	8.242301E-02
141	10 8 2	48	1.732051E-01	146.831000	2.646822E-02
142	9 8 5	48	1.732051E-01	149.196700	1.175434E-01
143	11 7 0	24	1.732051E-01	149.196700	5.877170E-02
144	12 5 1	48	1.732051E-01	149.196700	1.175434E-01
145	13 1 0	24	1.732051E-01	149.196700	5.877170E-02
146	10 6 6	24	1.732051E-01	151.739000	1.422661E-01
147	10 7 5	48	1.732051E-01	154.511300	5.339521E-01
148	11 7 2	48	1.732051E-01	154.511300	5.339521E-01
149	13 2 1	48	1.732051E-01	154.511300	5.339521E-01
150	12 4 4	24	1.732051E-01	157.599000	1.470955E-01

Tableau IV- 4 : Intensités intégrées trouvées pour le premier exemple (suite).

IV – 3 – 2 – 2 – *Spectre calculé*

Dans le but de juger les résultats trouvés pour les intensités intégrées, nous avons procédé au calcul de l'intensité en chaque point du diagramme et nous avons représenté graphiquement les grandeurs calculées et observées correspondantes. Il faut préciser que le spectre observé a été corrigé du fond continu pour que la comparaison avec le spectre calculée puisse être faite correctement. Les courbes, c'est-à-dire les spectres, relatives à ces deux grandeurs sont données séparément sur les figures IV-2 et IV-3 et regroupées sur la figure IV-4. Pour plus de lisibilité et pour mieux voir les différences, nous avons repris le spectre observé à côté du spectre calculé.

La courbe différence est représentée, en bas, sur la figure IV-4.

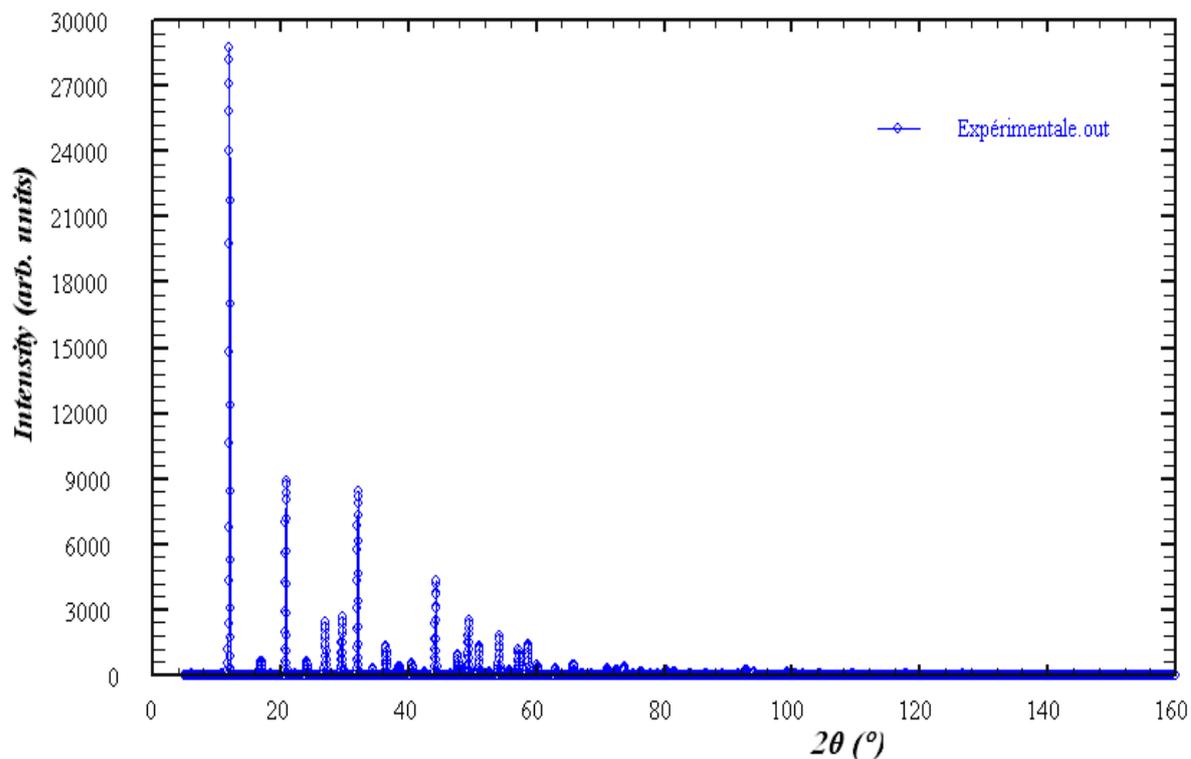


Figure IV-2 : Spectre observé de diffraction neutronique du composé de l'exemple 1.

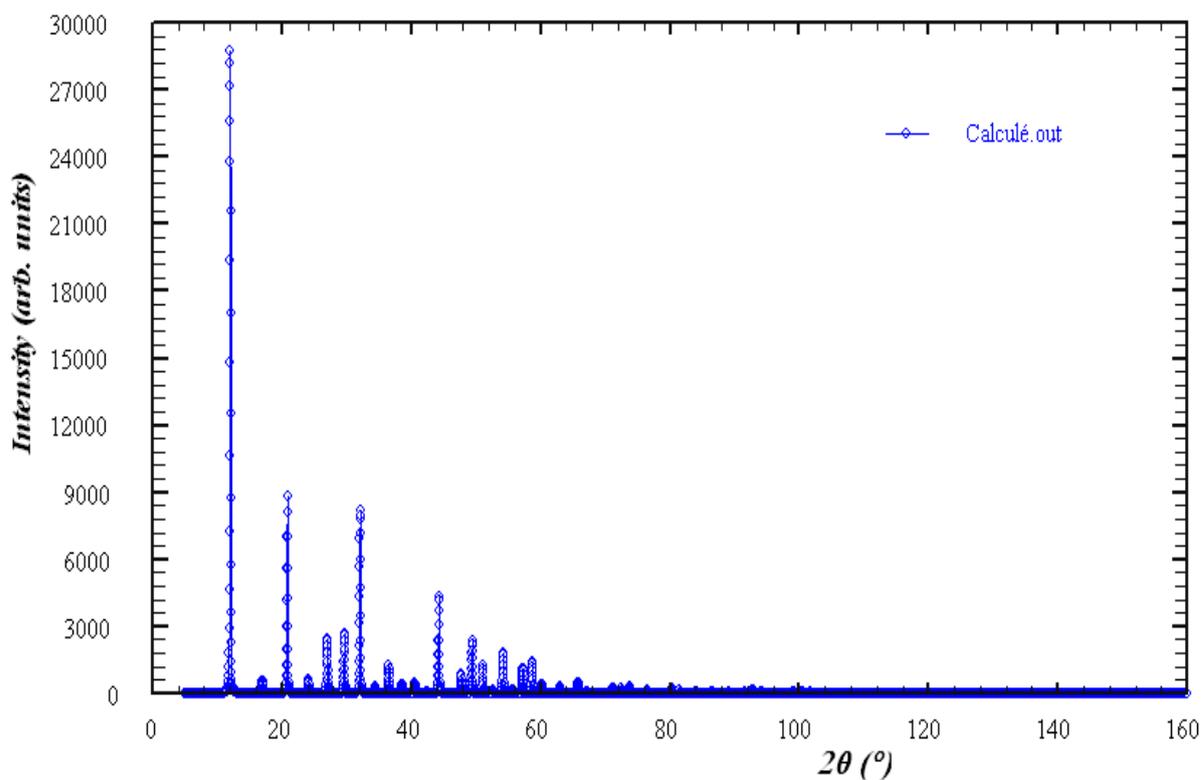


Figure IV-3 : Spectre calculé de diffraction neutronique du composé de l'exemple 1.

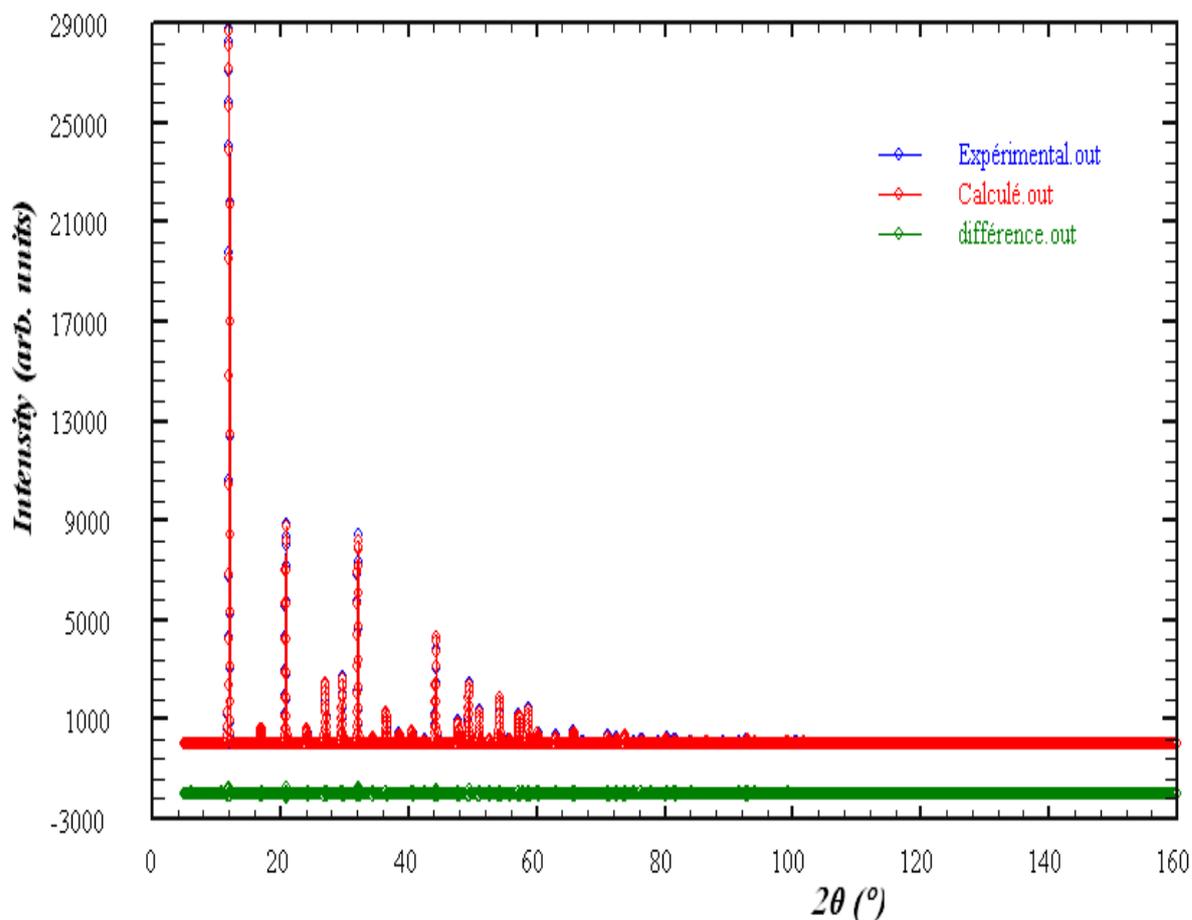


Figure IV-4 : Spectres calculé et observé de diffraction du composé de l'exemple 1. En bas, la courbe différence.

V – ETUDE DU DEUXIÈME EXEMPLE

V – 1 – Conditions d'acquisition des données de diffraction

Les données de diffraction de l'exemple 2 sont fournies dans le tableau IV-5.

Condition d'acquisition	
Température	ambiante
Rayonnement	neutronique
Longueur d'onde	1.07910
Pas de comptage	0.02
L' angle : initial ; final	5.000 ; 100.000
Nbre de Reflexions	160
Nbre de phases	1

Tableau IV-5 : Données de diffraction de l'exemple 2.

V – 2 – Données cristallographiques

Le tableau IV-6 rassemble les données cristallographiques correspondant au premier exemple : la symétrie du réseau, le groupe d'espace, les paramètres de maille ainsi que le volume.

Données cristallographiques	
Groupe d'espace	P -4 2 ₁ m
Numéro de groupe	113
Système cristallin	Quadratique
Paramètres de maille :	
<i>a</i> (Å)	5.584000
<i>c</i> (Å)	4.688989
Volume (Å ³)	146.2077

Tableau IV-6 : Données cristallographiques de l'exemple 2.

V – 3 – Traitement de l'exemple 2

V – 3 – 1 – Données pour le traitement

Comme nous l'avons dit précédemment, les données sont dans deux fichiers.

Les données de diffraction sont représentées par le diffractogramme correspondant, celui-ci est montrée par la figure IV-5.

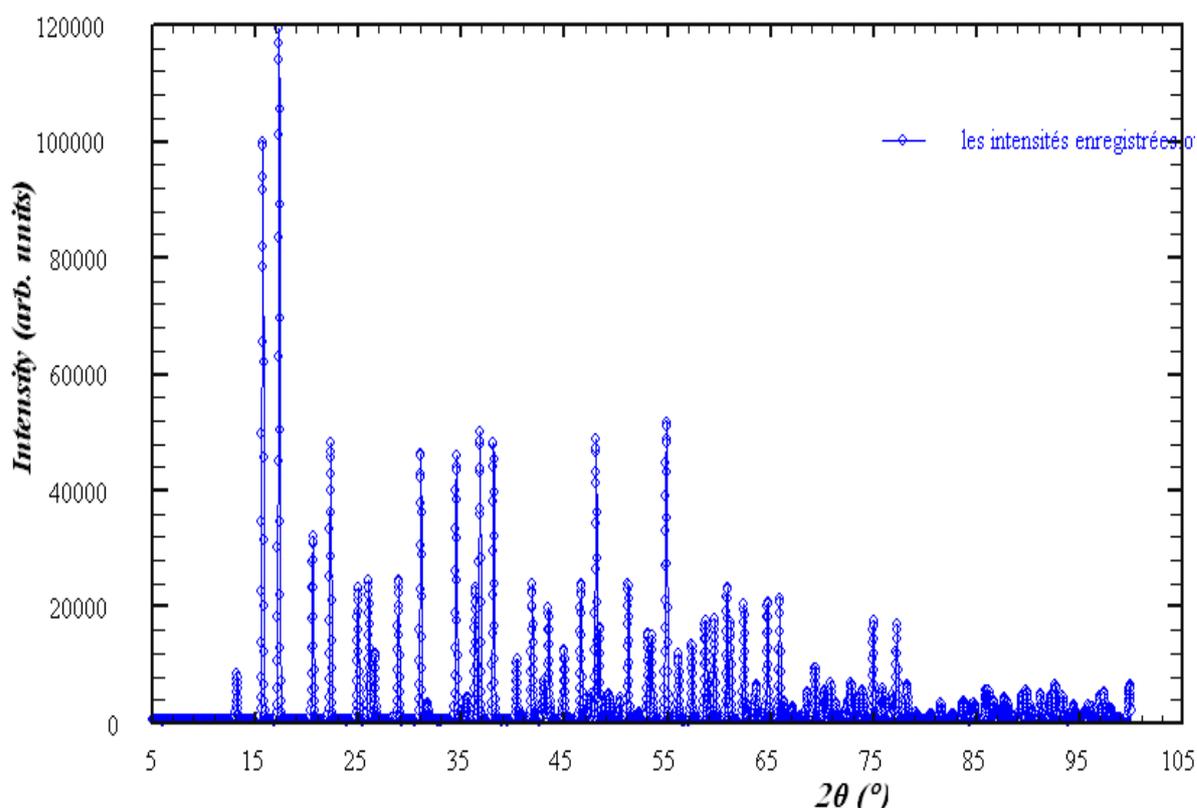


Figure IV-5 : Spectre de diffraction neutronique du composé de l'exemple 2.

On trouvera dans le tableau IV-7, les valeurs correspondant au deuxième fichier de données.

```
2 45. 5
0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0.
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
P -4 21 m
5.584002 4.688989
0      0
0. 0. 0. 0. 0. 0.
0 0 0 0 0 0
0 0 1
1. 0. 0. 0.99562 0. 0.
0 0 0 0 0 0
1
0
105. 160.
```

Tableau IV-7 : Le deuxième fichier de données pour le traitement de l'exemple 2.

V – 3 – 2 – Résultats du traitement du deuxième exemple

V – 3 – 2 – 1 – *Intensités intégrées*

Les intensités intégrées obtenues par l'application du programme sont regroupées dans le tableau IV-8.

N°	<i>h k l</i>	mult	<i>FWHM</i>	2θ	I_{obs}
1	0 0 1	2	1.732051E-01	13.215030	1458.208000
2	1 1 0	4	1.732051E-01	15.707770	18425.730000
3	1 0 1	8	1.732051E-01	17.283490	21997.260000
4	1 1 1	8	1.732051E-01	20.581350	5819.316000
5	2 0 0	4	1.732051E-01	22.284850	8751.527000
6	2 1 0	8	1.732051E-01	24.955250	4199.492000
7	2 0 1	8	1.732051E-01	25.995430	4425.645000
8	0 0 2	2	1.732051E-01	26.610030	2066.697000
9	2 1 1	16	1.732051E-01	28.338750	75.518260
10	1 0 2	8	1.732051E-01	28.907250	4431.304000
11	1 1 2	8	1.732051E-01	31.048510	8420.802000
12	2 2 0	4	1.732051E-01	31.720820	493.865600
13	2 2 1	8	1.732051E-01	34.498700	8227.413000
14	2 0 2	8	1.732051E-01	34.976630	286.301100
15	3 1 0	8	1.732051E-01	35.582840	670.523100
16	3 0 1	8	1.732051E-01	36.344660	4146.886000
17	2 1 2	16	1.732051E-01	36.801720	9115.942000
18	3 1 1	16	1.732051E-01	38.113090	8786.200000
19	0 0 3	2	1.732051E-01	40.388290	1866.911000
20	3 2 0	8	1.732051E-01	40.776970	167.626700
21	2 2 2	8	1.732051E-01	41.867010	3446.326000
22	1 0 3	8	1.732051E-01	42.012550	1498.542000
23	3 2 1	16	1.732051E-01	43.048460	1229.923000
24	3 0 2	8	1.732051E-01	43.445950	2731.091000
25	1 1 3	8	1.732051E-01	43.587210	1127.146000
26	3 1 2	16	1.732051E-01	44.980210	2179.955000
27	4 0 0	4	1.732051E-01	45.473410	12.705340
28	2 0 3	8	1.732051E-01	46.608420	4243.408000
29	4 1 0	8	1.732051E-01	46.955390	271.518800
30	4 0 1	8	1.732051E-01	47.564560	710.892900
31	2 1 3	16	1.732051E-01	48.063370	8872.016000
32	3 3 0	4	1.732051E-01	48.402380	2868.064000
33	4 1 1	16	1.732051E-01	48.997910	562.104100
34	3 2 2	16	1.732051E-01	49.357780	733.476100
35	3 3 1	8	1.732051E-01	50.400730	652.577300
36	4 2 0	8	1.732051E-01	51.203940	4279.732000
37	2 2 3	8	1.732051E-01	52.244670	201.543600
38	4 2 1	16	1.732051E-01	53.125140	2709.320000
39	4 0 2	8	1.732051E-01	53.464840	1917.453000
40	3 0 3	8	1.732051E-01	53.585810	911.910700
41	4 1 2	16	1.732051E-01	54.785190	4082.819000
42	0 0 4	2	1.732051E-01	54.809030	570.843500
43	3 1 3	16	1.732051E-01	54.904160	6510.312000
44	3 3 2	8	1.732051E-01	56.084400	1035.855000
45	1 0 4	8	1.732051E-01	56.107880	983.720900
46	1 1 4	8	1.732051E-01	57.387230	2313.611000
47	4 3 0	8	1.732051E-01	57.778900	20.595880
48	4 2 2	16	1.732051E-01	58.625750	2180.428000
49	3 2 3	16	1.732051E-01	58.739610	1955.655000
50	5 1 0	8	1.732051E-01	59.034940	1072.238000
51	4 3 1	16	1.732051E-01	59.555290	2071.034000

Tableau IV- 8 : Intensités intégrées trouvées pour le deuxième exemple.

N°	<i>h k l</i>	mult	<i>FWHM</i>	2θ	I_{obs}
52	5 0 1	8	1.732051E-01	59.555290	1035.517000
53	2 0 4	8	1.732051E-01	59.893190	18.532960
54	5 1 1	16	1.732051E-01	60.788540	4120.472000
55	2 1 4	16	1.732051E-01	61.122340	3020.605000
56	4 0 3	8	1.732051E-01	62.424900	3502.417000
57	5 2 0	8	1.732051E-01	62.709780	592.036900
58	4 1 3	16	1.732051E-01	63.625380	1031.420000
59	5 2 1	16	1.732051E-01	64.404390	347.889700
60	4 3 2	16	1.732051E-01	64.705970	1592.801000
61	5 0 2	8	1.732051E-01	64.705970	796.400600
62	2 2 4	8	1.732051E-01	64.727520	793.075700
63	3 3 3	8	1.732051E-01	64.813510	689.477900
64	5 1 2	16	1.732051E-01	65.883640	2535.241000
65	3 0 4	8	1.732051E-01	65.904980	1307.813000
66	4 4 0	4	1.732051E-01	66.266670	524.247900
67	3 1 4	16	1.732051E-01	67.071720	161.964000
68	4 2 3	16	1.732051E-01	67.156150	221.196300
69	4 4 1	8	1.732051E-01	67.913910	87.307470
70	5 3 0	8	1.732051E-01	68.584100	743.361700
71	5 2 2	16	1.732051E-01	69.355190	1550.068000
72	5 3 1	16	1.732051E-01	70.205090	790.911000
73	0 0 5	2	1.732051E-01	70.246510	109.326400
74	3 2 4	16	1.732051E-01	70.514940	827.812900
75	6 0 0	4	1.732051E-01	70.865290	1083.890000
76	1 0 5	8	1.732051E-01	71.379300	428.790000
77	6 1 0	8	1.732051E-01	71.993930	47.503450
78	6 0 1	8	1.732051E-01	72.463740	248.744100
79	1 1 5	8	1.732051E-01	72.504590	267.154000
80	4 4 2	8	1.732051E-01	72.749130	285.954900
81	4 3 3	16	1.732051E-01	72.850940	628.376000
82	5 0 3	8	1.732051E-01	72.850940	314.188000
83	6 1 1	16	1.732051E-01	73.582350	617.189800
84	4 0 4	8	1.732051E-01	73.886340	239.077700
85	5 1 3	16	1.732051E-01	73.967300	629.576200
86	2 0 5	8	1.732051E-01	74.734980	170.528900
87	5 3 2	16	1.732051E-01	74.976740	1483.499000
88	4 1 4	16	1.732051E-01	74.996910	1527.422000
89	6 2 0	8	1.732051E-01	75.338940	187.902000
90	2 1 5	16	1.732051E-01	75.841110	936.650900
91	3 3 4	8	1.732051E-01	76.101730	609.480400
92	5 4 0	8	1.732051E-01	76.442100	5.343749
93	6 2 1	16	1.732051E-01	76.901890	762.783100
94	6 0 2	8	1.732051E-01	77.181330	947.961600
95	5 2 3	16	1.732051E-01	77.281070	2373.310000
96	5 4 1	16	1.732051E-01	77.997950	72.952100
97	6 1 2	16	1.732051E-01	78.276210	497.870500
98	4 2 4	16	1.732051E-01	78.296120	501.343000
99	2 2 5	8	1.732051E-01	79.129240	173.276300
100	3 0 5	8	1.732051E-01	80.216730	1.045932E-01
101	4 4 3	8	1.732051E-01	80.552090	114.920600
102	6 3 0	8	1.732051E-01	80.808320	2.448102
103	3 1 5	16	1.732051E-01	81.300670	125.677700
104	6 2 2	16	1.732051E-01	81.536680	439.419300
105	6 3 1	16	1.732051E-01	82.342160	7.865199E-01

Tableau IV- 8 : Intensités intégrées trouvées pour le deuxième exemple (suite).

N°	<i>h k l</i>	mult	<i>FWHM</i>	2θ	I_{obs}
106	5 4 2	16	1.732051E-01	82.616870	57.941280
107	5 3 3	16	1.732051E-01	82.714940	58.630170
108	4 3 4	16	1.732051E-01	83.714010	321.777600
109	5 0 4	8	1.732051E-01	83.714010	160.888800
110	3 2 5	16	1.732051E-01	84.535340	417.635400
111	5 1 4	16	1.732051E-01	84.789300	328.110400
112	6 0 3	8	1.732051E-01	84.867400	107.770400
113	6 1 3	16	1.732051E-01	85.940720	864.062300
114	5 5 0	4	1.732051E-01	86.194170	279.195600
115	7 1 0	8	1.732051E-01	86.194170	558.391200
116	7 0 1	8	1.732051E-01	86.642430	440.535200
117	6 3 2	16	1.732051E-01	86.915210	246.405300
118	0 0 6	2	1.732051E-01	87.324300	223.254100
119	5 5 1	8	1.732051E-01	87.713610	155.107100
120	7 1 1	16	1.732051E-01	87.713610	310.214200
121	4 0 5	8	1.732051E-01	87.752600	157.768700
122	5 2 4	16	1.732051E-01	88.005630	504.455500
123	6 4 0	8	1.732051E-01	88.336440	69.287910
124	1 0 6	8	1.732051E-01	88.394910	60.287020
125	4 1 5	16	1.732051E-01	88.822950	47.082630
126	6 2 3	16	1.732051E-01	89.153650	129.142000
127	7 2 0	8	1.732051E-01	89.406520	310.983100
128	1 1 6	8	1.732051E-01	89.464970	418.842700
129	6 4 1	16	1.732051E-01	89.853920	549.582600
130	3 3 5	8	1.732051E-01	89.892890	273.836500
131	5 4 3	16	1.732051E-01	90.223530	402.055400
132	7 2 1	16	1.732051E-01	90.923820	12.278120
133	7 0 2	8	1.732051E-01	91.196200	329.780400
134	4 4 4	8	1.732051E-01	91.215680	339.514000
135	2 0 6	8	1.732051E-01	91.604900	1.888669E-01
136	4 2 5	16	1.732051E-01	92.033040	31.664600
137	5 5 2	8	1.732051E-01	92.266560	208.593900
138	7 1 2	16	1.732051E-01	92.266560	417.187800
139	2 1 6	16	1.732051E-01	92.675510	996.642000
140	5 3 4	16	1.732051E-01	93.357230	667.723900
141	6 4 2	16	1.732051E-01	94.410030	222.895700
142	6 3 3	16	1.732051E-01	94.507610	179.970900
143	7 3 0	8	1.732051E-01	94.761280	1.265833
144	7 2 2	16	1.732051E-01	95.483910	99.528980
145	6 0 4	8	1.732051E-01	95.503480	51.838330
146	2 2 6	8	1.732051E-01	95.894500	345.514800
147	7 3 1	16	1.732051E-01	96.285660	328.982100
148	6 1 4	16	1.732051E-01	96.579320	116.103000
149	3 0 6	8	1.732051E-01	96.971150	640.582500
150	4 3 5	16	1.732051E-01	97.402460	508.297900
151	5 0 5	8	1.732051E-01	97.402460	254.148800
152	6 5 0	8	1.732051E-01	97.991250	98.196640
153	3 1 6	16	1.732051E-01	98.050280	202.651700
154	5 1 5	16	1.732051E-01	98.482690	2.379617E-03
155	7 0 3	8	1.732051E-01	98.817130	5.378137
156	6 5 1	16	1.732051E-01	99.526450	7.628971
157	6 2 4	16	1.732051E-01	99.822490	444.674700
158	5 5 3	8	1.732051E-01	99.901430	204.647800
159	7 1 3	16	1.732051E-01	99.901430	409.295600

Tableau IV- 8 : Intensités intégrées trouvées pour le deuxième exemple (suite).

V – 3 – 2 – 2 – *Spectre calculé*

Pour s'assurer des résultats trouvés pour les intensités intégrées, nous avons évalué l'intensité en chaque point du diagramme. La représentation graphique des intensités trouvées est donnée sur figure IV-7. Le spectre observé est repris sur la figure IV-6, tout près du spectre calculé pour permettre une meilleure comparaison. Les deux courbes sont représentées ensemble sur la figure IV-8

En bas de la figure IV-8, on peut voir la courbe différence entre le spectre calculé et le spectre observé.

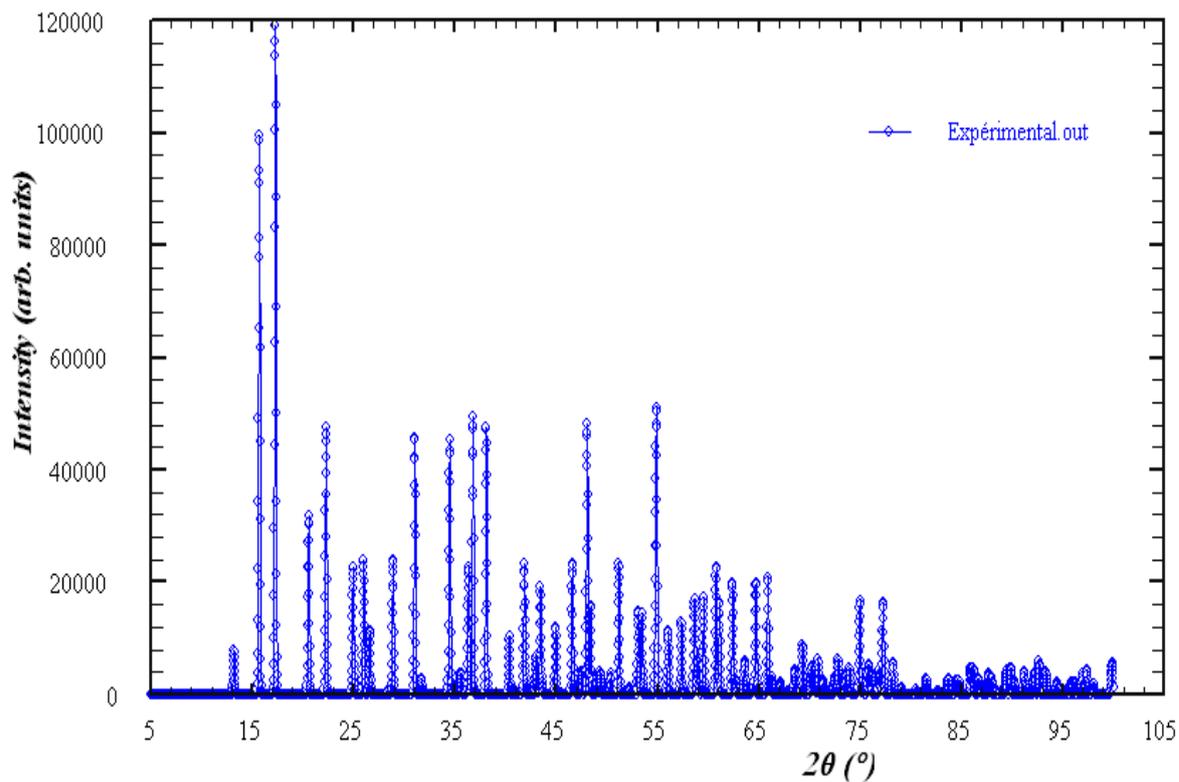


Figure IV-6 : Spectre observé de diffraction neutronique du composé de l'exemple 2.

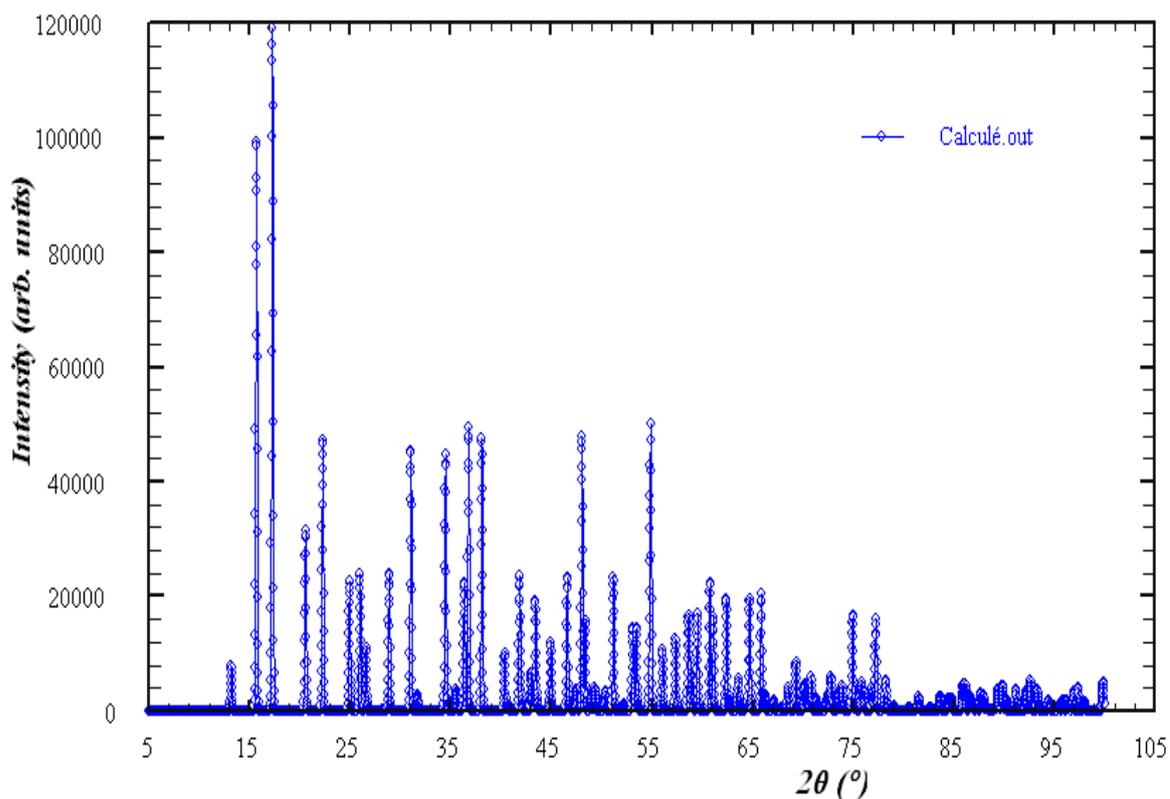


Figure IV-7 : Spectre calculé de diffraction neutronique du composé de l'exemple 2.

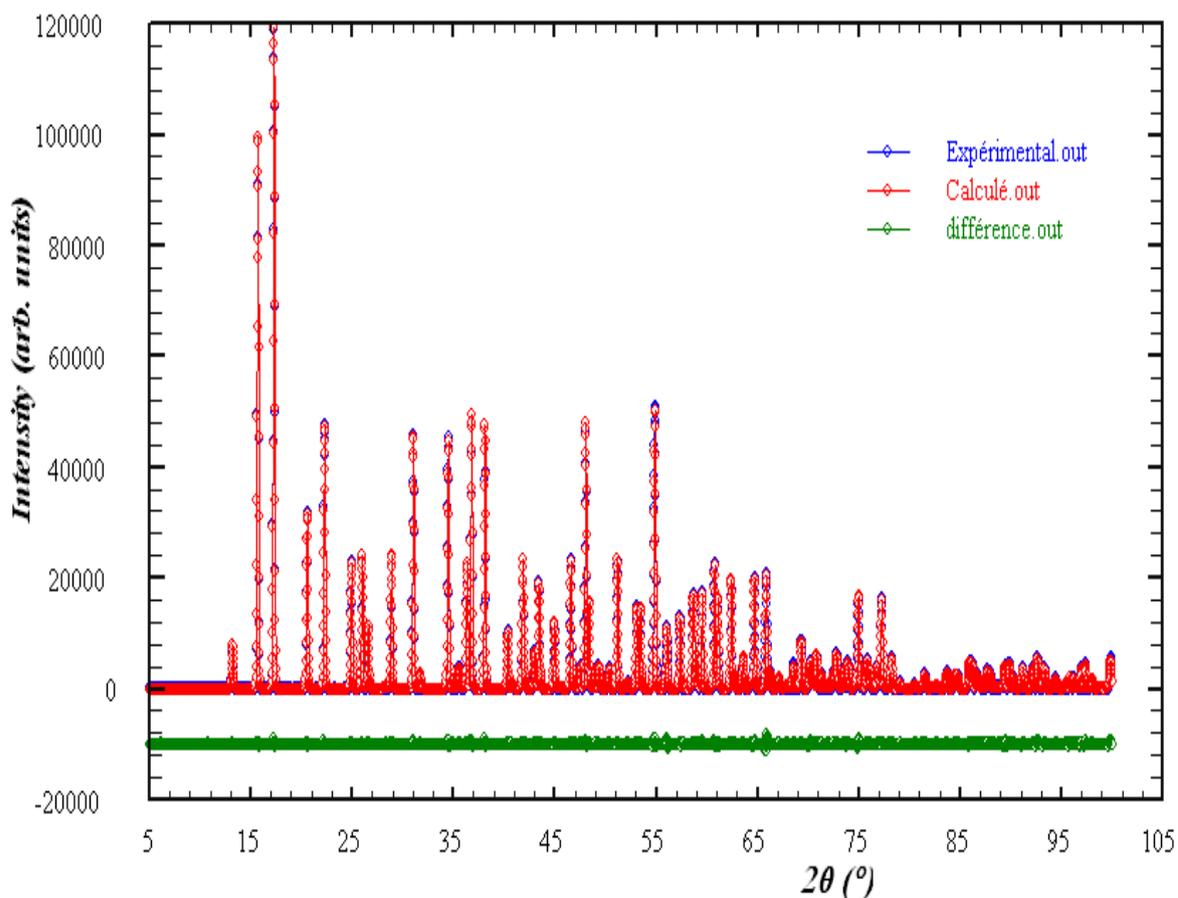


Figure IV-8 : Spectres calculé et observé de diffraction du composé de l'exemple2. En bas, la courbe différence.

VI – DISCUSSION

VI – 1 – Exemple 1

VI – 1 – 1 – Comparaison des intensités intégrées obtenues et celles fournies avec FullProf

Afin de s'assurer des résultats trouvés pour les intensités intégrées, nous allons comparer nos résultats avec ceux que donne le programme *FullProf*. Ces derniers sont portés dans le tableau IV-9. La dernière et l'avant dernière colonnes représentent respectivement les intensités intégrées issues de *FullProf* et celles que nous avons obtenues.

N°	<i>h k l</i>	mult	<i>FWHM</i>	2θ	I_{obs} trouvées	I_{obs} FullProf
1	1 1 0	12	1.732051E-01	12.004790	5329.258000	5326.5
2	2 0 0	6	1.732051E-01	17.008680	109.520200	110.4
3	2 1 1	24	1.732051E-01	20.870070	1641.739000	1647.0
4	2 2 0	12	1.732051E-01	24.143920	114.474600	120.9
5	3 1 0	24	1.732051E-01	27.044810	450.019300	458.1
6	2 2 2	8	1.732051E-01	29.682660	492.154500	501.9
7	3 2 1	48	1.732051E-01	32.122670	1517.009000	1525.6
8	4 0 0	6	1.732051E-01	34.407260	52.706420	61.3
9	3 3 0	12	1.732051E-01	36.565910	77.113730	135.9
10	4 1 1	24	1.732051E-01	36.565910	154.223300	103.6
11	4 2 0	24	1.732051E-01	38.620030	71.842220	78.4
12	3 3 2	24	1.732051E-01	40.585800	89.915390	97.6
13	4 2 2	24	1.732051E-01	42.475780	22.333040	28.9
14	4 3 1	48	1.732051E-01	44.299980	532.223400	782.4
15	5 1 0	24	1.732051E-01	44.299980	266.111700	25.6
16	5 2 1	48	1.732051E-01	47.781980	161.945000	171.0
17	4 4 0	12	1.732051E-01	49.452090	438.748600	451.7
18	4 3 3	24	1.732051E-01	51.081520	119.592900	21.6
19	5 3 0	24	1.732051E-01	51.081520	119.592900	229.1
20	4 4 2	24	1.732051E-01	52.674370	23.353700	38.0
21	6 0 0	6	1.732051E-01	52.674370	5.838428	0.7
22	5 3 2	48	1.732051E-01	54.234130	227.710300	197.1
23	6 1 1	24	1.732051E-01	54.234130	113.855100	157.9
24	6 2 0	24	1.732051E-01	55.763880	34.317970	43.0
25	5 4 1	48	1.732051E-01	57.266320	203.407200	213.8
26	6 2 2	24	1.732051E-01	58.743840	254.499300	268.8
27	6 3 1	48	1.732051E-01	60.198580	73.731670	86.2
28	4 4 4	8	1.732051E-01	61.632470	6.154412E-01	0.0
29	5 4 3	48	1.732051E-01	63.047240	31.138800	24.0
30	5 5 0	12	1.732051E-01	63.047240	7.784693	12.8
31	7 1 0	24	1.732051E-01	63.047240	15.569390	28.0
32	6 4 0	24	1.732051E-01	64.444440	1.655896	3.4
33	5 5 2	24	1.732051E-01	65.825550	21.484320	0.8
34	6 3 3	24	1.732051E-01	65.825550	21.484320	55.0
35	7 2 1	48	1.732051E-01	65.825550	42.968650	40.7
36	6 4 2	48	1.732051E-01	67.191860	10.545780	19.3
37	7 3 0	24	1.732051E-01	68.544610	2.995924	5.6
38	6 5 1	48	1.732051E-01	71.213830	21.543720	17.1
39	7 3 2	48	1.732051E-01	71.213830	21.542600	34.1
40	8 0 0	6	1.732051E-01	72.532340	40.959570	50.3
41	5 5 4	24	1.732051E-01	73.841370	14.978400	2.3
42	7 4 1	48	1.732051E-01	73.841370	29.956800	15.1
43	8 1 1	24	1.732051E-01	73.841370	14.978400	52.8
44	6 4 4	24	1.732051E-01	75.141780	2.988298	0.7
45	8 2 0	24	1.732051E-01	75.141780	2.988298	13.2
46	6 5 3	48	1.732051E-01	76.434430	21.452360	30.2
47	6 6 0	12	1.732051E-01	77.720050	8.406285E-01	2.5
48	8 2 2	24	1.732051E-01	77.720050	1.681257	1.7
49	7 4 3	48	1.732051E-01	78.999440	2.662605	3.0
50	7 5 0	24	1.732051E-01	78.999440	1.331303	7.2

*Tableau IV- 9 : Intensités intégrées trouvées pour le premier exemple :
dans l'avant dernière colonne, nos valeurs trouvées ;
dans la dernière colonne, valeur trouvées à partir de FullProf.*

N°	<i>h k l</i>	mult	<i>FWHM</i>	2θ	I_{obs} trouvées	I_{obs} FullProf
51	8 3 1	48	1.732051E-01	78.999440	2.662605	2.7
52	6 6 2	24	1.732051E-01	80.273290	36.895840	49.5
53	7 5 2	48	1.732051E-01	81.542300	22.976020	33.7
54	8 4 0	24	1.732051E-01	82.807160	3.298839E-01	0.2
55	8 3 3	24	1.732051E-01	84.068490	5.707716	7.5
56	9 1 0	24	1.732051E-01	84.068490	5.707716	11.1
57	8 4 2	48	1.732051E-01	85.326940	9.625582E-01	4.0
58	6 5 5	24	1.732051E-01	86.583150	3.315591	0.8
59	7 6 1	48	1.732051E-01	86.583150	6.631182	24.9
60	9 2 1	48	1.732051E-01	86.583150	6.631183	0.8
61	6 6 4	24	1.732051E-01	87.837700	9.046944E-02	1.7
62	7 5 4	48	1.732051E-01	89.091220	3.596238	11.6
63	8 5 1	48	1.732051E-01	89.091220	3.596233	1.6
64	9 3 0	24	1.732051E-01	89.091220	1.798117	0.1
65	7 6 3	48	1.732051E-01	91.597560	3.541696	9.2
66	9 3 2	48	1.732051E-01	91.597560	3.541695	5.9
67	8 4 4	24	1.732051E-01	92.851570	28.300610	38.4
68	7 7 0	12	1.732051E-01	94.106960	1.336486	0.5
69	8 5 3	48	1.732051E-01	94.106960	5.345943	21.6
70	9 4 1	48	1.732051E-01	94.106960	5.345943	1.1
71	8 6 0	24	1.732051E-01	95.364330	3.532616E-01	0.0
72	10 0 0	6	1.732051E-01	95.364330	8.831539E-02	0.0
73	7 7 2	24	1.732051E-01	96.624280	6.053352E-01	2.0
74	10 1 1	24	1.732051E-01	96.624280	6.053350E-01	3.0
75	8 6 2	48	1.732051E-01	97.887470	5.379605E-01	0.6
76	10 2 0	24	1.732051E-01	97.887470	2.689123E-01	2.8
77	9 4 3	48	1.732051E-01	99.154520	8.424361	18.5
78	9 5 0	24	1.732051E-01	99.154520	4.212296	1.3
79	6 6 6	8	1.732051E-01	100.426100	2.247955	3.9
80	10 2 2	24	1.732051E-01	100.426100	6.743865	13.6
81	7 6 5	48	1.732051E-01	101.702900	4.316808	6.6
82	9 5 2	48	1.732051E-01	101.702900	4.316808	3.8
83	10 3 1	48	1.732051E-01	101.702900	4.316808	8.9
84	7 7 4	24	1.732051E-01	104.275000	9.725456E-01	1.2
85	8 5 5	24	1.732051E-01	104.275000	9.725456E-01	7.0
86	8 7 1	48	1.732051E-01	104.275000	1.945091	2.8
87	8 6 4	48	1.732051E-01	105.571800	9.680126E-01	4.6
88	10 4 0	24	1.732051E-01	105.571800	4.840063E-01	0.2
89	9 6 1	48	1.732051E-01	106.876900	8.190393E-01	0.5
90	10 3 3	24	1.732051E-01	106.876900	4.095197E-01	0.7
91	10 4 2	48	1.732051E-01	108.191000	8.049737E-01	0.0
92	8 7 3	48	1.732051E-01	109.515100	1.755835	1.5
93	9 5 4	48	1.732051E-01	109.515100	1.755835	8.5
94	11 1 0	24	1.732051E-01	109.515100	8.779176E-01	1.7
95	9 6 3	48	1.732051E-01	112.197200	8.477618E-01	1.3
96	10 5 1	48	1.732051E-01	112.197200	8.477618E-01	0.6
97	11 2 1	48	1.732051E-01	112.197200	8.477618E-01	7.2
98	8 8 0	12	1.732051E-01	113.557300	1.516960	5.3
99	9 7 0	24	1.732051E-01	114.931500	3.824384E-01	1.7
100	11 3 0	24	1.732051E-01	114.931500	3.824384E-01	0.5

Tableau IV- 9 (suite) : Intensités intégrées trouvées pour le premier exemple :
dans l'avant dernière colonne, nos valeurs trouvées ;
dans la dernière colonne, valeur trouvées à partir de FullProf.

N°	<i>h k l</i>	mult	<i>FWHM</i>	2θ	I_{obs} trouvées	I_{obs} FullProf
101	8 8 2	24	1.732051E-01	116.321300	7.052561E-02	0.8
102	10 4 4	24	1.732051E-01	116.321300	7.052561E-02	0.0
103	7 7 6	24	1.732051E-01	117.728000	5.847287E-01	3.0
104	9 7 2	48	1.732051E-01	117.728000	1.169297	2.6
105	10 5 3	48	1.732051E-01	117.728000	1.169297	2.5
106	11 3 2	48	1.732051E-01	117.728000	1.169297	4.0
107	8 6 6	24	1.732051E-01	119.153100	2.018547E-01	0.5
108	10 6 0	24	1.732051E-01	119.153100	2.018548E-01	0.0
109	8 7 5	48	1.732051E-01	120.598200	1.260231E-01	0.0
110	11 4 1	48	1.732051E-01	120.598200	1.260231E-01	0.0
111	10 6 2	48	1.732051E-01	122.065200	1.397469	5.9
112	9 6 5	48	1.732051E-01	123.556100	1.034815	3.0
113	8 8 4	24	1.732051E-01	125.073300	1.481444E-01	1.1
114	12 0 0	6	1.732051E-01	125.073300	3.703600E-02	0.4
115	9 7 4	48	1.732051E-01	126.619100	7.811316E-01	1.6
116	9 8 1	48	1.732051E-01	126.619100	7.811316E-01	5.5
117	11 4 3	48	1.732051E-01	126.619100	7.811316E-01	2.4
118	11 5 0	24	1.732051E-01	126.619100	3.905658E-01	0.0
119	12 1 1	24	1.732051E-01	126.619100	3.905658E-01	0.1
120	12 2 0	24	1.732051E-01	128.196700	3.214558E-01	0.0
121	10 5 5	24	1.732051E-01	129.809200	2.333322E-01	0.6
122	10 7 1	48	1.732051E-01	129.809200	4.666643E-01	1.2
123	11 5 2	48	1.732051E-01	129.809200	4.666643E-01	2.6
124	10 6 4	48	1.732051E-01	131.460400	1.379511E-01	0.0
125	12 2 2	24	1.732051E-01	131.460400	6.897554E-02	0.0
126	9 8 3	48	1.732051E-01	133.154800	2.592051E-01	0.4
127	12 3 1	48	1.732051E-01	133.154800	2.592051E-01	1.8
128	10 7 3	48	1.732051E-01	136.694900	7.432948E-01	2.8
129	11 6 1	48	1.732051E-01	136.694900	7.432948E-01	1.6
130	12 4 0	24	1.732051E-01	138.554100	4.050470E-01	3.0
131	8 7 7	24	1.732051E-01	140.484400	2.134313E-01	1.1
132	9 9 0	12	1.732051E-01	140.484400	1.067156E-01	3.1
133	11 5 4	48	1.732051E-01	140.484400	4.268625E-01	0.7
134	12 3 3	24	1.732051E-01	140.484400	2.134313E-01	1.4
135	8 8 6	24	1.732051E-01	142.496900	1.963006E-01	0.8
136	10 8 0	24	1.732051E-01	142.496900	1.963006E-01	0.0
137	12 4 2	48	1.732051E-01	142.496900	3.926013E-01	2.2
138	9 7 6	48	1.732051E-01	144.606200	8.242301E-02	1.8
139	9 9 2	24	1.732051E-01	144.606200	4.121150E-02	0.0
140	11 6 3	48	1.732051E-01	144.606200	8.242301E-02	3.0
141	10 8 2	48	1.732051E-01	146.831000	2.646822E-02	0.5
142	9 8 5	48	1.732051E-01	149.196700	1.175434E-01	0.5
143	11 7 0	24	1.732051E-01	149.196700	5.877170E-02	0.1
144	12 5 1	48	1.732051E-01	149.196700	1.175434E-01	1.9
145	13 1 0	24	1.732051E-01	149.196700	5.877170E-02	0.3
146	10 6 6	24	1.732051E-01	151.739000	1.422661E-01	1.1
147	10 7 5	48	1.732051E-01	154.511300	5.339521E-01	1.9
148	11 7 2	48	1.732051E-01	154.511300	5.339521E-01	2.1
149	13 2 1	48	1.732051E-01	154.511300	5.339521E-01	4.0
150	12 4 4	24	1.732051E-01	157.599000	1.470955E-01	0.0

*Tableau IV- 9 (suite) : Intensités intégrées trouvées pour le premier exemple :
dans l'avant dernière colonne, nos valeurs trouvées ;
dans la dernière colonne, valeur trouvées à partir de FullProf.*

Le tableau IV-9 montre que les valeurs trouvées pour les intensités intégrées par les deux programmes sont très proches. La différence est notable uniquement pour les positions pour lesquelles existent deux ou plusieurs raies de même multiplicité. Ceci s'explique par le fait que l'affinement de structure, seul procédé pouvant, dans ce cas, détecter cette différence, n'est pas réalisé.

VI – 1 – 2 – Comparaison des spectres observé et calculé

Tout comme pour l'affinement d'une structure cristalline, la justesse des résultats est validée par des facteurs de reliabilité, mais surtout par la comparaison du spectre observé et du spectre calculé. C'est dans ce sens que nous allons nous intéresser à ces deux spectres représentés précédemment en figures IV-2 et IV-3.

Comme on peut le voir sur ces figures, il ressort que les deux spectres (calculé et observé) sont indiscernables.

En réalité, les différences sont trop faibles pour être perceptibles sur les courbes. Cependant, on peut observer ces différences en faisant un grossissement (zoom) sur des parties des spectres de la figure IV-4. La figure IV-9 représente un grossissement d'une partie commune aux deux diffractogrammes et où on peut voir clairement des différences entre ces deux derniers.

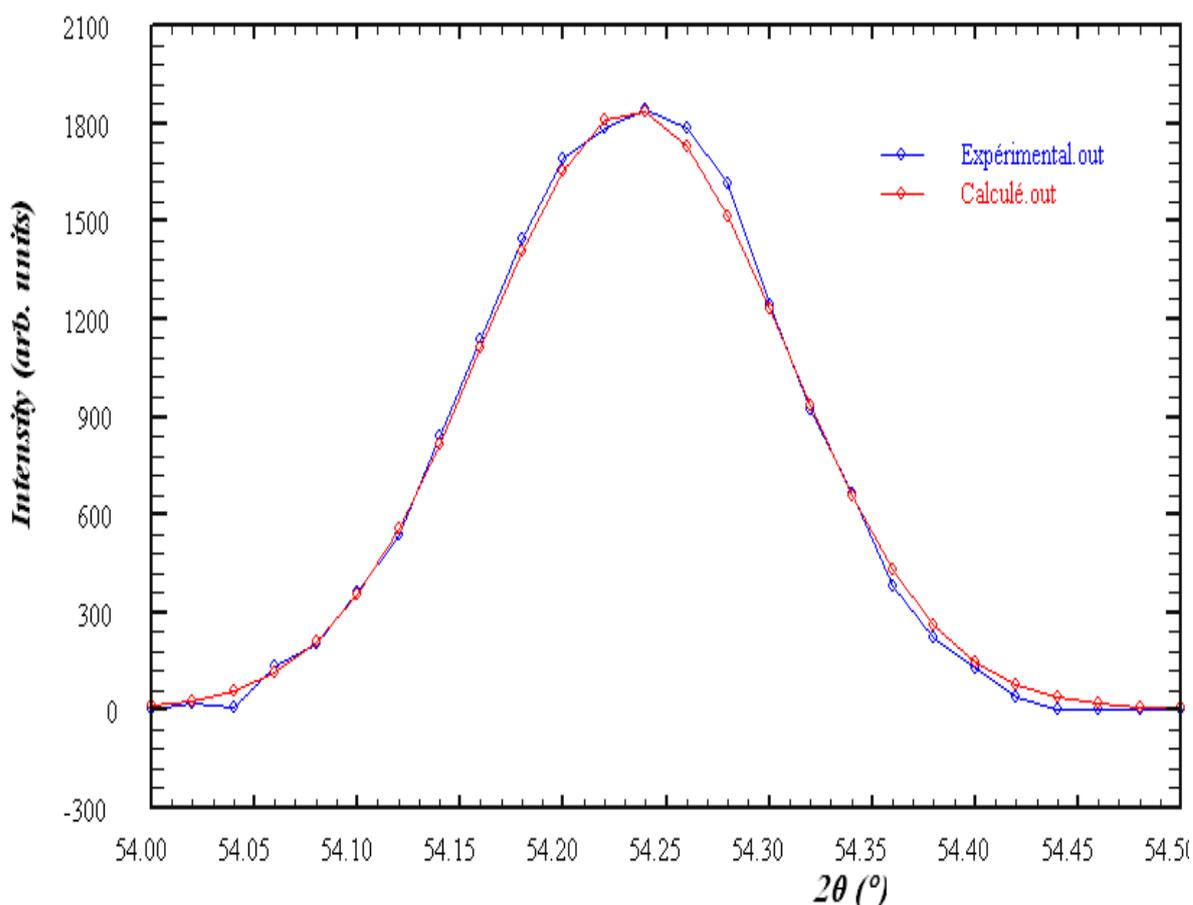


Figure IV-9: Grossissement d'un pic des spectres observé et calculé du composé de l'exemple 1 montrant la différence entre les deux spectres.

VI – 2 – Exemple 2

VI – 2 – 1 – Comparaison des intensités intégrées obtenues et celles fournies avec *FullProf*

Dans l'objectif de comparer nos résultats trouvés avec ceux que donne le programme *FullProf* , nous avons regroupés les grandeurs essentielles dans le tableau IV-10. Les intensités intégrées issues de *FullProf* et celles que nous avons obtenues sont représentées en dernière et avant dernière colonne respectivement.

N°	<i>h k l</i>	mult	<i>FWHM</i>	2θ	I_{obs} trouvées	I_{obs} FullProf
1	0 0 1	2	1.732051E-01	13.215030	1458.208000	1460.0
2	1 1 0	4	1.732051E-01	15.707770	18425.730000	18434.2
3	1 0 1	8	1.732051E-01	17.283490	21997.260000	22009.7
4	1 1 1	8	1.732051E-01	20.581350	5819.316000	5837.7
5	2 0 0	4	1.732051E-01	22.284850	8751.527000	8777.1
6	2 1 0	8	1.732051E-01	24.955250	4199.492000	4225.3
7	2 0 1	8	1.732051E-01	25.995430	4425.645000	4458.8
8	0 0 2	2	1.732051E-01	26.610030	2066.697000	2098.2
9	2 1 1	16	1.732051E-01	28.338750	75.518260	99.1
10	1 0 2	8	1.732051E-01	28.907250	4431.304000	4467.6
11	1 1 2	8	1.732051E-01	31.048510	8420.802000	8463.9
12	2 2 0	4	1.732051E-01	31.720820	493.865600	528.1
13	2 2 1	8	1.732051E-01	34.498700	8227.413000	8281.8
14	2 0 2	8	1.732051E-01	34.976630	286.301100	320.4
15	3 1 0	8	1.732051E-01	35.582840	670.523100	715.3
16	3 0 1	8	1.732051E-01	36.344660	4146.886000	4194.9
17	2 1 2	16	1.732051E-01	36.801720	9115.942000	9168.0
18	3 1 1	16	1.732051E-01	38.113090	8786.200000	8845.4
19	0 0 3	2	1.732051E-01	40.388290	1866.911000	1938.6
20	3 2 0	8	1.732051E-01	40.776970	167.626700	189.5
21	2 2 2	8	1.732051E-01	41.867010	3446.326000	4399.6
22	1 0 3	8	1.732051E-01	42.012550	1498.542000	624.1
23	3 2 1	16	1.732051E-01	43.048460	1229.923000	1268.1
24	3 0 2	8	1.732051E-01	43.445950	2731.091000	3449.4
25	1 1 3	8	1.732051E-01	43.587210	1127.146000	499.4
26	3 1 2	16	1.732051E-01	44.980210	2179.955000	2246.4
27	4 0 0	4	1.732051E-01	45.473410	12.705340	48.4
28	2 0 3	8	1.732051E-01	46.608420	4243.408000	4357.6
29	4 1 0	8	1.732051E-01	46.955390	271.518800	269.8
30	4 0 1	8	1.732051E-01	47.564560	710.892900	772.7
31	2 1 3	16	1.732051E-01	48.063370	8872.016000	8918.5
32	3 3 0	4	1.732051E-01	48.402380	2868.064000	2949.6
33	4 1 1	16	1.732051E-01	48.997910	562.104100	619.8
34	3 2 2	16	1.732051E-01	49.357780	733.476100	794.6
35	3 3 1	8	1.732051E-01	50.400730	652.577300	721.0
36	4 2 0	8	1.732051E-01	51.203940	4279.732000	4359.1
37	2 2 3	8	1.732051E-01	52.244670	201.543600	264.2
38	4 2 1	16	1.732051E-01	53.125140	2709.320000	2735.1
39	4 0 2	8	1.732051E-01	53.464840	1917.453000	2718.3
40	3 0 3	8	1.732051E-01	53.585810	911.910700	238.4
41	4 1 2	16	1.732051E-01	54.785190	4082.819000	2374.7
42	0 0 4	2	1.732051E-01	54.809030	570.843500	832.6
43	3 1 3	16	1.732051E-01	54.904160	6510.312000	8065.9
44	3 3 2	8	1.732051E-01	56.084400	1035.855000	2056.2
45	1 0 4	8	1.732051E-01	56.107880	983.720900	46.9
46	1 1 4	8	1.732051E-01	57.387230	2313.611000	2410.0
47	4 3 0	8	1.732051E-01	57.778900	20.595880	56.5
48	4 2 2	16	1.732051E-01	58.625750	2180.428000	2470.3
49	3 2 3	16	1.732051E-01	58.739610	1955.655000	1769.6
50	5 1 0	8	1.732051E-01	59.034940	1072.238000	1134.9
51	4 3 1	16	1.732051E-01	59.555290	2071.034000	3221.0
52	5 0 1	8	1.732051E-01	59.555290	1035.517000	2.9

*Tableau IV- 10 : Intensités intégrées trouvées pour le deuxième exemple :
dans l'avant dernière colonne, nos valeurs trouvées ;
dans la dernière colonne, valeur trouvées à partir de FullProf.*

N°	<i>h k l</i>	mult	<i>FWHM</i>	2θ	I_{obs} trouvées	I_{obs} FullProf
53	2 0 4	8	1.732051E-01	59.893190	18.532960	6.9
54	5 1 1	16	1.732051E-01	60.788540	4120.472000	4272.6
55	2 1 4	16	1.732051E-01	61.122340	3020.605000	3033.2
56	4 0 3	8	1.732051E-01	62.424900	3502.417000	3700.8
57	5 2 0	8	1.732051E-01	62.709780	592.036900	545.3
58	4 1 3	16	1.732051E-01	63.625380	1031.420000	1122.0
59	5 2 1	16	1.732051E-01	64.404390	347.889700	318.1
60	4 3 2	16	1.732051E-01	64.705970	1592.801000	2031.0
61	5 0 2	8	1.732051E-01	64.705970	796.400600	68.4
62	2 2 4	8	1.732051E-01	64.727520	793.075700	1261.8
63	3 3 3	8	1.732051E-01	64.813510	689.477900	711.8
64	5 1 2	16	1.732051E-01	65.883640	2535.241000	1385.6
65	3 0 4	8	1.732051E-01	65.904980	1307.813000	2564.8
66	4 4 0	4	1.732051E-01	66.266670	524.247900	595.1
67	3 1 4	16	1.732051E-01	67.071720	161.964000	59.1
68	4 2 3	16	1.732051E-01	67.156150	221.196300	419.9
69	4 4 1	8	1.732051E-01	67.913910	87.307470	157.5
70	5 3 0	8	1.732051E-01	68.584100	743.361700	838.2
71	5 2 2	16	1.732051E-01	69.355190	1550.068000	1657.1
72	5 3 1	16	1.732051E-01	70.205090	790.911000	591.8
73	0 0 5	2	1.732051E-01	70.246510	109.326400	418.7
74	3 2 4	16	1.732051E-01	70.514940	827.812900	852.6
75	6 0 0	4	1.732051E-01	70.865290	1083.890000	1206.0
76	1 0 5	8	1.732051E-01	71.379300	428.790000	522.4
77	6 1 0	8	1.732051E-01	71.993930	47.503450	115.1
78	6 0 1	8	1.732051E-01	72.463740	248.744100	276.0
79	1 1 5	8	1.732051E-01	72.504590	267.154000	319.1
80	4 4 2	8	1.732051E-01	72.749130	285.954900	438.3
81	4 3 3	16	1.732051E-01	72.850940	628.376000	579.4
82	5 0 3	8	1.732051E-01	72.850940	314.188000	327.3
83	6 1 1	16	1.732051E-01	73.582350	617.189800	719.2
84	4 0 4	8	1.732051E-01	73.886340	239.077700	45.0
85	5 1 3	16	1.732051E-01	73.967300	629.576200	921.0
86	2 0 5	8	1.732051E-01	74.734980	170.528900	182.3
87	5 3 2	16	1.732051E-01	74.976740	1483.499000	976.1
88	4 1 4	16	1.732051E-01	74.996910	1527.422000	2219.1
89	6 2 0	8	1.732051E-01	75.338940	187.902000	232.2
90	2 1 5	16	1.732051E-01	75.841110	936.650900	978.6
91	3 3 4	8	1.732051E-01	76.101730	609.480400	744.2
92	5 4 0	8	1.732051E-01	76.442100	5.343749	54.8
93	6 2 1	16	1.732051E-01	76.901890	762.783100	832.9
94	6 0 2	8	1.732051E-01	77.181330	947.961600	845.8
95	5 2 3	16	1.732051E-01	77.281070	2373.310000	2621.8
96	5 4 1	16	1.732051E-01	77.997950	72.952100	131.1
97	6 1 2	16	1.732051E-01	78.276210	497.870500	815.9
98	4 2 4	16	1.732051E-01	78.296120	501.343000	298.1
99	2 2 5	8	1.732051E-01	79.129240	173.276300	262.0
100	3 0 5	8	1.732051E-01	80.216730	1.045932E-01	9.2
101	4 4 3	8	1.732051E-01	80.552090	114.920600	206.6
102	6 3 0	8	1.732051E-01	80.808320	2.448102	9.6
103	3 1 5	16	1.732051E-01	81.300670	125.677700	149.3
104	6 2 2	16	1.732051E-01	81.536680	439.419300	578.8
105	6 3 1	16	1.732051E-01	82.342160	7.865199E-01	55.4

*Tableau IV- 10 (suite) : Intensités intégrées trouvées pour le deuxième exemple :
dans l'avant dernière colonne, nos valeurs trouvées ;
dans la dernière colonne, valeur trouvées à partir de FullProf.*

N°	<i>h k l</i>	mult	<i>FWHM</i>	2θ	I_{obs} trouvées	I_{obs} FullProf
106	5 4 2	16	1.732051E-01	82.616870	57.941280	109.1
107	5 3 3	16	1.732051E-01	82.714940	58.630170	111.7
108	4 3 4	16	1.732051E-01	83.714010	321.777600	41.6
109	5 0 4	8	1.732051E-01	83.714010	160.888800	550.0
110	3 2 5	16	1.732051E-01	84.535340	417.635400	518.6
111	5 1 4	16	1.732051E-01	84.789300	328.110400	465.1
112	6 0 3	8	1.732051E-01	84.867400	107.770400	55.5
113	6 1 3	16	1.732051E-01	85.940720	864.062300	958.4
114	5 5 0	4	1.732051E-01	86.194170	279.195600	159.4
115	7 1 0	8	1.732051E-01	86.194170	558.391200	783.2
116	7 0 1	8	1.732051E-01	86.642430	440.535200	551.2
117	6 3 2	16	1.732051E-01	86.915210	246.405300	330.6
118	0 0 6	2	1.732051E-01	87.324300	223.254100	324.3
119	5 5 1	8	1.732051E-01	87.713610	155.107100	305.4
120	7 1 1	16	1.732051E-01	87.713610	310.214200	407.1
121	4 0 5	8	1.732051E-01	87.752600	157.768700	5.6
122	5 2 4	16	1.732051E-01	88.005630	504.455500	616.5
123	6 4 0	8	1.732051E-01	88.336440	69.287910	197.6
124	1 0 6	8	1.732051E-01	88.394910	60.287020	36.0
125	4 1 5	16	1.732051E-01	88.822950	47.082630	127.5
126	6 2 3	16	1.732051E-01	89.153650	129.142000	221.1
127	7 2 0	8	1.732051E-01	89.406520	310.983100	2.6
128	1 1 6	8	1.732051E-01	89.464970	418.842700	845.4
129	6 4 1	16	1.732051E-01	89.853920	549.582600	643.3
130	3 3 5	8	1.732051E-01	89.892890	273.836500	302.8
131	5 4 3	16	1.732051E-01	90.223530	402.055400	517.5
132	7 2 1	16	1.732051E-01	90.923820	12.278120	6.1
133	7 0 2	8	1.732051E-01	91.196200	329.780400	388.5
134	4 4 4	8	1.732051E-01	91.215680	339.514000	421.6
135	2 0 6	8	1.732051E-01	91.604900	1.888669E-01	38.7
136	4 2 5	16	1.732051E-01	92.033040	31.664600	36.2
137	5 5 2	8	1.732051E-01	92.266560	208.593900	429.1
138	7 1 2	16	1.732051E-01	92.266560	417.187800	356.0
139	2 1 6	16	1.732051E-01	92.675510	996.642000	1127.9
140	5 3 4	16	1.732051E-01	93.357230	667.723900	794.5
141	6 4 2	16	1.732051E-01	94.410030	222.895700	224.5
142	6 3 3	16	1.732051E-01	94.507610	179.970900	326.3
143	7 3 0	8	1.732051E-01	94.761280	1.265833	33.1
144	7 2 2	16	1.732051E-01	95.483910	99.528980	120.0
145	6 0 4	8	1.732051E-01	95.503480	51.838330	140.9
146	2 2 6	8	1.732051E-01	95.894500	345.514800	465.9
147	7 3 1	16	1.732051E-01	96.285660	328.982100	446.6
148	6 1 4	16	1.732051E-01	96.579320	116.103000	212.8
149	3 0 6	8	1.732051E-01	96.971150	640.582500	773.5
150	4 3 5	16	1.732051E-01	97.402460	508.297900	817.1
151	5 0 5	8	1.732051E-01	97.402460	254.148800	80.9
152	6 5 0	8	1.732051E-01	97.991250	98.196640	184.3
153	3 1 6	16	1.732051E-01	98.050280	202.651700	248.4
154	5 1 5	16	1.732051E-01	98.482690	2.379617E-03	39.3
155	7 0 3	8	1.732051E-01	98.817130	5.378137	81.1
156	6 5 1	16	1.732051E-01	99.526450	7.628971	50.4
157	6 2 4	16	1.732051E-01	99.822490	444.674700	710.9
158	5 5 3	8	1.732051E-01	99.901430	204.647800	174.3
159	7 1 3	16	1.732051E01	99.901430	409.295600	332.9

Tableau IV- 10 (suite) : Intensités intégrées trouvées pour le deuxième exemple :
dans l'avant dernière colonne, nos valeurs trouvées ;
dans la dernière colonne, valeur trouvées à partir de FullProf.

Comme on peut l'observer dans le tableau IV-10, les valeurs trouvées pour les intensités intégrées par les deux programmes sont tout à fait de même ordre et, comme nous l'avons déjà mentionné, seules les raies de même multiplicité et situées au même angle montrent des différences sensibles.

VI – 2 – 2 – Comparaison des spectres observé et calculé

Les spectres observé et calculé sont montrés en figures IV-6 et IV-7 dans le but de vérifier les résultats que nous avons trouvés. La très bonne concordance de ces deux spectres confirme que les résultats que nous avons trouvés pour les intensités intégrées sont satisfaisants.

On peut émettre la même remarque que dans le cas de l'exemple 1 et concernant les différences qui semblent inexistantes.

VII – CONCLUSION

Au vu des résultats obtenus et des comparaisons effectuées dans les paragraphes précédents, on peut déduire que le programme que nous avons établi donne des résultats satisfaisants et marche correctement.

Il est utile de rappeler que les résultats obtenus l'ont été sans affiner aucun paramètre, ceci même si le programme comporte les bases d'un affinement des paramètres de profil et que certains tests ont été effectués dans ce sens.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le but de ce travail était de mettre en œuvre la méthode de Le Bail pour estimer les intensités intégrées.

A cette fin, les acquis de ce travail et son aboutissement peuvent être évalués par les points ci-dessous.

1 – Après l'étude d'une large bibliographie ayant demandé un temps non négligeable et un apprentissage sur les techniques d'analyse des données de diffraction sur poudre, plusieurs éléments nécessaires pour la réalisation de la tâche assignée ont été mis au point. En particulier, un ensemble de modules informatiques complémentaires, ont dû être établis puis assemblés.

2 – L'écriture d'un code traduisant la méthode 'Le Bail' pour estimer les intensités intégrées dans le cas de diffraction des poudres a été réalisée.

3 – Des tests de justesse et de validation du programme ont été conduits sur deux exemples de symétries différentes : l'*hexaméthylènetétramine* ($(CH_2)_6N_4$) de symétrie cubique et l'*Ethylene urea* ou le *2-Imidazolidinone* ($C_3H_6N_2O$) de symétrie tétragonale.

4 – Ces tests ont été fondés sur deux comparaisons principales :

A – La comparaison directe des intensités intégrées que nous avons trouvées avec les intensités que donne le programme mondialement connu qui est *FullProf*. Cette comparaison a montré un bon accord entre les résultats des deux programmes pour les deux exemples utilisés.

B – La comparaison du spectre calculé par le programme et du spectre observé. La superposition quasi parfaite de ces deux spectres pour les deux exemples confirme le bon comportement du programme.

5 – Se référant aux résultats obtenus et aux comparaisons effectuées, on peut déduire que le programme établi donne des résultats satisfaisants et fonctionne correctement. Ceci permet d'estimer que l'objectif visé dans ce mémoire est pleinement atteint.

6 - Il n'est pas inutile de rappeler que nous avons obtenu tous les résultats sans avoir à affiner aucun paramètre. L'affinement sort du cadre de ce mémoire.

7 – Même si nous n'avons pas utilisé d'affinement de paramètres pour notre travail, nous avons, néanmoins, implanté une bonne partie des bases d'un affinement des paramètres de profil de type *pattern matching*. Certains tests ont même été effectués dans ce sens, mais beaucoup de choses restent encore à faire.

8 – Le reste du travail sur l'affinement *Pattern matching* est prévu dans d'autres travaux futurs.

Perspectives :

La méthode de Le Bail étant une méthode extrêmement importante pour confirmer les résultats d'une indexation ou pour lancer soit un affinement de structure ou une détermination de structure *ab initio* ou encore pour réaliser une étude microstructurale, sa mise en œuvre s'avère une nécessité pour un laboratoire qui voudrait s'investir, comme nous souhaitons le faire, dans l'option méthodologique. Pour cela, nous inscrivons dans nos projets de terminer le travail commencé en élargissant progressivement l'utilisation du programme aux différentes phases d'analyse structurale et aussi microstructurale, étape par étape.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] V. Caron, "*mecanosyntnthese et vitrification à l'état solide d'alliages moléculaires.*"
Thèse de Doctorat d'état, Univ Lille 1, France (2006).
- [2] L.E Alexander, *J. Appl. Phys*, **21**, 126 (1950).
- [3] L.E Alexander, *J. Appl. Phys*, **19**, 1068 (1948).
- [4] L.E Alexander, *J. Appl. Phys*, **25**, 155.(1954).
- [5] L.E. Alexander and H.P. Kluy, "*X.R.Diffraction procédures*", 2nd Ed., NewYork, (1974).
- [6] J.I. Langford and D.Louer, *Rep. Prog. phys*, **59**,131-234 (1996).
- [7] P. Scherrer and G. Wiss, *Nachr.Ges*, **98**, (1918).
- [8] M. Laue, *Z. Kristallogr*, **64**, 115 (1926).
- [9] F. W. Jones, *Proc. Roy. soc*, **166**, 16 (1938).
- [10] G. Cagliotti, P. Paoletti and F. P. Ricci, *Nucl. Instrum. Method*, **35**, 223 (1958).
- [11] N. Megag, "*Contribution à l'étude structurale ab intio de composés sous forme de poudre par diffraction des rayons X*", *Thèse de Magistère*, Univ M'sila, Algérie (2003).
- [12] J. J. Rousseau, "*Cristallographie géométrique et radiocristallographie*", Ed. Masson, Paris, France (1995).
- [13] R. Lemoudda, "*étude relative au problème de la stabilité de la matrice de déconvolution des profils de raie par la méthode L.W.L*", *Thèse de Magistère*, Univ constantine, Algérie (2003).
- [14] R. Ouahes, "*Eléments de radiocristallographie*" Ed. OPU. **1282**, Alger (1984).
- [15] B.E. Warren, "*X-ray diffraction*", Ed. Wesley, New York (1969).
- [16] R. Satish. and C.R. Houska, *J. Acta. Cryst*, **A42**, 6-13 (1986).
- [17] J. Bergmann, A. Le Bail, R. Shirley, and V. Zlokazov, *Z. Kristallogr*, **219**, 783– 790 (2004).
- [18] H. M. Rietveld, *J. Apply. Cryst*, **2**, 65 (1969).
- [19] A. J. C. Wilson, *Ed. Einahven* (1963).
- [20] C. E. Matulis and J. C. Taylor, *J. Appl. Cryst*, **26**, 351 (1993).
- [21] D. S. Sivia and W. I. F. David, *J. Appl. Cryst*, **A50**, 703-714 (1994).
- [22] D. Louër and J. I. Langford, *J. Appl. Cryst*, **21**, 430 (1988).
- [23] G. K. Wertheim, M. A. Butler, K. W. West and D. N. E. Buchanan, *Rev. Sci. Instrum.* **45**, 11-1369 (1974).

- [24] R. Delhez, T. H. Keiser, J. I. Langford, D. Louër and E. J. Mittemeijer, *Monograph on crystallography*, **5**, (1993).
- [25] E. Borissenko, "*Etude structurale par diffraction, absorption des rayons X et simulations Monte-Carlo de matériaux zéolithiques.*", *Thèse de Doctorat d'Etat*, Univ d'Henri Poincaré (2008).
- [26] A. Le Bail, H. Duroy and J.L. Fourquet, *Materials Research Bulletin*, **23**, 447-452 (1988).
- [27] G.S. Pawley, *J. Appl. Cryst*, **14**, 357-361 (1981).
- [28]. <http://www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/groups/dif/FPSchool>.
- [29] A. Le Bail, *Powder Diffr. Vol. 20*, No. **4**, (2005).
- [30] A. Le Bail, *J. Appl. Cryst*, **38**, 389–395. (2005c).
- [31] <http://sdpd.univ-lemans.fr/iniref/lbm-story/>
- [32] A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Grazia, G. Moliterni and R. Rizzi, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **109**, 125-132 (2004).
- [33]. G.S. Pawley, *J. Acta. Cryst*, **A26**, 263 (1970).
- [34] A. Le Bail and L. M. D. Cranswick, "*SDPD round robin 2002 results.*", *IUCr CPD Newsletter* **25**, 7–9 (2001).
- [35] A. Le Bail and L. M. D. Cranswick, "*SDPD round robin 2002 results.*", *IUCr CPD Newsletter* **29**, 31–34 (2003).
- [36] M. Maccario, "*Caractérisation de nanomatériaux C-LiFePO4 optimisés pour matériaux d'électrode positive pour batteries lithium – ion. Détermination du mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium à partir de ces matériaux.*", *Thèse de Doctorat d'Etat*, Univ de Bordeaux1 (2007).

Résumé :

L'objectif de ce travail était de mettre en œuvre la méthode de Le Bail en particulier pour estimer les intensités intégrées.

La méthode de Le Bail est une méthode extrêmement importante pour confirmer les résultats d'une indexation ou pour lancer soit un affinement de structure ou une détermination de structure *ab initio* ou encore pour réaliser une étude microstructurale.

Plusieurs éléments nécessaires pour la réalisation de la tâche assignée ont été mis au point. En particulier, un ensemble de modules informatiques complémentaires, ont dû être établis puis compilés.

L'écriture d'un code traduisant la méthode 'Le Bail' pour estimer les intensités intégrées dans le cas de diffraction des poudres a été réalisée.

Des tests de justesse et de validation du programme ont été conduits sur deux exemples de symétries différentes : l'*hexaméthylènetétramine* ((CH₂)₆N₄) de symétrie cubique et l'*Ethylene urea* ou le *2-Imidazolidinone* (C₃H₆N₂O) de symétrie tétragonale.

Ces tests ont été fondés sur deux comparaisons principales.

La première comparaison est une comparaison directe des intensités intégrées que nous avons trouvées avec les intensités que donne le programme mondialement connu qui est *FullProf*. Cette comparaison a montré un bon accord entre les résultats des deux programmes pour les deux exemples utilisés.

La deuxième comparaison concerne la différence du spectre calculé par le programme et du spectre observé. La superposition quasi parfaite de ces deux spectres pour les deux exemples confirme le bon comportement du programme.

Se référant aux résultats obtenus et aux comparaisons effectuées, on peut déduire que le programme établi donne des résultats satisfaisants et fonctionne correctement.

Il est à noter que tous les résultats ont été obtenus sans avoir à affiner aucun paramètre. L'affinement sort du cadre de ce mémoire.

Même si nous n'avons pas utilisé d'affinement de paramètres pour notre travail, nous avons, néanmoins, implanté une bonne partie des bases d'un affinement des paramètres de profil de type *pattern matching* (Le Bail). Certains tests ont même été effectués dans ce sens, mais beaucoup de choses restent encore à faire.

Mots clés :

Diffraction de poudre - *pattern matching* - *wppf* - *wppd* - Méthode 'Le Bail' - Intensités intégrées - Affinement Rietveld.

ملخص :

الهدف من خلال هذا العمل هو توظيف طريقة "Le Bail" بالخصوص من اجل استخراج الشدات المتكاملة طريقة "Le Bail" هي آلية في غاية الأهمية لتأكيد نتائج حساب خلية البنية و من أجل تدقيق البنية البلورية أوحتى التمكن من تحديد ها كليا، كما لها الفضل أيضا في إجراء دراسة التركيبية المجهرية البلورية.

قد وضعت عدة عناصر ضرورية لتحقيق المهمة الموكلة للبحث والدراسة منها، على وجه الخصوص، مجموعة من وحدات البرامج للإعلام الآلي و ذلك للتمكن من الإنجاز و تحقيق الأهداف.

وبالفعل قد تمت البرمجة وظفت فيها طريقة "Le Bail" لإستخراج الشدات المتكاملة في حالة إنعراج الأشعة السينية (RX) بالنسبة للمساحيق البلورية.

للتحقق من فاعلية و صحة البرنامج ومدى دقته أجريت اختبارات على مثالين مختلفي التناظر: الكزاميثلان تيترامين (*hexamethylenetetramine*) ذو الصيغة الكيميائية $(CH_2)_6N_4$ ، والذي يتميز بخاصية تناظر مكعب و اليوريا الإثيلين (*2-Imidazolidinone*) ذو الصيغة الكيميائية $(C_3H_6N_2O)$ ، ووتناظر رباعي.

وتستند هذه الإختبارات على مقارنتين رئيسيتين:

الأولى هي المقارنة المباشرة للشدات المتكاملة المستخرجة من طرف برنامجنا مع الشدات المتحصل عليها من البرنامج العالمي (*FullProf*) و المأخوذ كمرجع للمقارنة. وأظهرت هذه المقارنة اتفاق جيد بين نتائج كل من البرنامجين لكلا المثالين .

والثانية هي المقارنة بين مدى تطابق الأطياف المحسوبة عن طريق برنامجنا و الأطياف الأخرى المرصودة عن طريق التجربة. وبالفعل اتضحا لنا تطابق بين الأطياف المحسوبة و الأطياف المرصودة بالنسبة للمثالين السالفي الذكر وهذا ما يؤكد الفعالية وحسن السير للبرنامج.

في إشارة إلى النتائج المتحصل عليها من خلال المقارنتين السابقتين، يمكننا أن نستنتج أن البرنامج قد وضع نتائج مرضية ويعمل بشكل صحيح.

كما أننا نوضح بأن جميع النتائج المتحصل عليها كانت بدون عملية صقل لمركبات الخلية و مركبات خطوط الانعراج لأن هذه الأعمال غير مبرمجة في نطاق هذه الأطروحة.

بالرغم من اننا لم نستعمل عملية الصقل إلا أننا قد قمنا بتنفيذ العديد من أسس عملية الصقل من نوع *pattern matching* (Le Bail) بل تمت بعض الإختبارات في هذا الإتجاه، ولكن لا يزال هناك الكثير الذي يتعين القيام به مستقبلا.

الكلمات المفتاحية :

إنعراج الأشعة السينية للمساحيق البلورية - طريقة *wppf - wppd - pattern matching* - طريقة "Le Bail" الشدة المتكاملة - صقل "Rietveld".

Abstract:

The object of this work was to implement the Le Bail method particularly for estimating integrated intensities.

Le Bail method is an extremely important method to confirm the results of indexing or to launch either a structure refinement or *ab initio* structure determination or to make a microstructural study.

Several elements necessary to achieve the assigned task was developed. In particular, a set of complementary software modules had to be established and compiled.

Writing a code reflecting method 'Le Bail' to estimate the integrated intensities in the case of powder diffraction was performed.

Tests of accuracy and validation of the program were conducted on two examples of different symmetries: the hexamethylenetetramine ((CH_2)₆N₄) with cubic symmetry and Ethylene urea or 2-imidazolidinone (C₃H₆N₂O) this has a tetragonal symmetry.

These tests were based on two main comparisons.

The first is a direct comparison of the integrated intensities that we found with the intensities given by the program FullProf that is known worldwide. This comparison showed good agreement between the results of both programs for the two examples used.

The second is a comparison of the diagram calculated by the program and the observed spectrum. The almost perfect superposition of these two diagram for the two examples confirms the good behavior of the program.

Referring to the results obtained and the comparisons made, we can deduce that the program established satisfactory results and working properly.

Note that all results were obtained without any parameters to refine. The refinement is beyond the scope of this thesis.

Even if we did not use refinement parameters for our work, we have nevertheless implemented many of the foundations of a refinement of profile parameters of type 'pattern matching' (Le Bail). Some tests have even been made in this direction, but much remains to be done.

key words:

Powder diffraction - *pattern matching* - *wppf* - *wppd* - 'Le Bail' method - integrated intensities - Rietveld refinement.