Étude de la structure locale par la fonction de distribution de paires

P. Bordet

Institut Néel, CNRS-UJF, BP. 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France

e-mail : pierre.bordet@grenoble.cnrs.fr

1. LA FONCTION DE DISTRIBUTION DE PAIRES

1.1 Introduction

L'étude de la structure locale des matériaux revêt une importance considérable pour la compréhension de leurs propriétés physico-chimiques. En effet, celles-ci sont très souvent directement liées à des interactions à courte ou moyenne portée, dont la résultante va dépendre de l'arrangement structural local. Dans les cristaux, du fait de la périodicité et dans le cas où la présence de défauts locaux n'a qu'une influence minime sur les propriétés macroscopiques, on peut se contenter de décrire le système par la description de l'unité asymétrique, du groupe d'espace et de la maille élémentaire. Dans le cas d'un verre, ou plus généralement d'un composé amorphe on n'a plus de périodicité ni de symétrie et on doit se contenter d'une description statistique de la structure. Cependant l'effet des interactions interatomiques reste prépondérant à courte portée et conduit à l'existence d'un ordre local, comme par exemple dans la silice où existe un arrangement désordonné de tétraèdres SiO_4 présentant des distances et angles de liaisons internes bien définis.

Historiquement, l'analyse de la fonction de distribution de paires a été utilisée pour caractériser cet ordre local dans les composés amorphes à partir de données de diffraction aux grands angles. En effet, cette fonction représente en quelque sorte un histogramme des distances interatomiques dans un composé, indépendamment de son état cristallin ou amorphe. Expérimentalement, on l'obtient par transformée de Fourier d'un diagramme de diffraction de poudre. La principale limitation a donc été longtemps la possibilité d'obtenir des données de diffraction à grands $Q = 4\pi \cdot \sin(\theta)/\lambda = 2\pi/d$, permettant de limiter les effets de coupure dans la transformée de Fourier. Cela nécessite de travailler avec des longueurs d'ondes courtes peu accessibles aux instruments de laboratoire. Cette limitation a longtemps cantonné l'analyse de la PDF au domaine des amorphes. Le cas des solides cristallisés pour lesquels une structure locale différente de la structure moyenne joue un rôle important pour la compréhension des propriétés physiques a commencé à apparaître dans les années 1990 avec les cuprates supraconducteurs à hauts T_c . Depuis, l'analyse PDF a pris un nouveau développement grâce à l'intérêt qu'elle présente pour l'étude des nano-composés, à l'apparition d'instruments bien adaptés auprès des sources synchrotron et neutrons et au développement de logiciels relativement conviviaux pour traiter et analyser les données.

1.2 Définitions

Suivant les auteurs et les communautés, il existe différentes définitions de la fonction de distribution de paires. Il est important de bien savoir de quoi on parle, notamment si on veut extraire des données quantitatives telles que nombre de voisins. Nous ne rentrerons pas dans les détails ici, le lecteur intéressé se référera à l'article de D. Keen [1] où les relations entre différentes définitions sont explicitées. Nous suivrons ici le formalisme développé par Egami, Billinge et Proffen [2] sur lequel sont basés les programmes de traitement de données et d'analyse de la suite de programmes *DIFFUSE* [3].

Figure 1. PDF totale et partielles simulées pour le rutile TiO_2 en diffraction X.

La PDF peut être calculée à partir d'un modèle structural selon la formule :

$$G_c(r) = \frac{1}{r} \sum_i \sum_j \left[\frac{b_i b_j}{\langle b \rangle^2} \delta(r - r_{ij}) \right] - 4\pi r \rho_0 \quad (1)$$

dans laquelle la somme est propagée sur l'ensemble des atomes contenus dans le modèle structural, séparés par une distance r_{ij} , b_i est le pouvoir diffusant de l'atome i (sa longueur de fermi pour les neutrons, son facteur de forme pour les rayons X) et $\langle b \rangle$ le facteur de diffusion moyen de l'échantillon et ρ_0 est la densité numérique du composé, i.e. le nombre d'atomes par unité de volume.

On voit que cette fonction présentera des pics pour des valeurs de r correspondant à une distance interatomique dans le modèle, l'intensité de ces pics étant proportionnelle au produit des facteurs de diffusion des atomes formant la paire. Toutes les contributions de toutes les paires d'atomes s'ajoutent, contrairement par exemple à ce qu'on obtient en EXAFS où seules les paires formées avec les atomes diffuseurs sélectionnés par leur seuil d'absorption sont observées. Cependant, il est possible de calculer des PDF partielles en ne prenant en compte que les atomes d'une certaine nature, par exemple (Figure 1).

La position des pics de la PDF reflète donc la distribution des distances dans le matériau. La largeur des pics dépend de la distribution des distances autour d'une valeur moyenne, soit à cause des vibrations thermiques ou d'une distribution statistique (désordre). Dans le cas de matériaux cristallins, elle peut être traduite par un facteur de Debye-Waller qui sera cependant différent de celui de la cristallographie en cela qu'il représentera des déplacements atomiques relatifs entre atomiques d'une paire et non absolus.

1.3 Expériences et instruments

Expérimentalement, la PDF s'obtient à partir d'un diffractogramme de poudre en réalisant la transformée de Fourier selon :

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

Figure 2. Comparaison de PDF simulées pour des valeurs différentes de Q_{max} .

où $\rho(r)$ est la densité de paires microscopique et $S(Q)$ est la fonction de structure totale, c'est-à-dire l'intensité diffusée normalisée. L'obtention de $S(Q)$ à partir des données de diffraction nécessite d'effectuer tout d'abord un ensemble de corrections pour éliminer toutes les contributions incohérentes (Compton, diffusion incohérente des neutrons) et/ou inélastiques (fluorescence), le signal provenant de l'environnement (support d'échantillon, cryostat, diffusion de l'air, etc...), ainsi que les effets de l'absorption, de la diffusion multiple, etc... Le diffractogramme est ensuite normalisé par le terme $\langle b \rangle^2$. On obtient ainsi $S(Q)$ puis la fonction $Q \cdot (S(Q) - 1)$ est transformée de Fourier selon l'équation (2). Des logiciels permettant de calculer la PDF à partir d'un diagramme expérimental sont maintenant disponibles aussi bien pour les neutrons que pour les rayons X.

Le calcul de la transformée de Fourier sur un domaine borné va entraîner des conséquences sur la PDF expérimentale, qu'il va falloir prendre en compte lors de sa modélisation par la fonction $G(r)$. Ces effets comprennent la présence d'oscillations de coupure, un élargissement des pics de la PDF et un amortissement de leur intensité à longues distances. En principe, ces effets peuvent être pris en compte dans le calcul de la PDF théorique. Cependant, si on est intéressé par des détails fins sur une large gamme de distances, il est nécessaire de les minimiser et pour cela il faut mesurer le diffractogramme jusqu'à des hautes valeurs de Q . La figure 2 montre une comparaison entre des PDF simulées pour différentes valeurs de Q_{max} correspondant à la longueur d'onde $\text{CuK}\alpha$ ($\approx 7 \text{ \AA}^{-1}$) et $\text{MoK}\alpha$ ($\approx 17 \text{ \AA}^{-1}$) et pour une valeur Q_{max} nettement plus élevée ($35 \text{ \AA}^{-1}$) correspondant à des longueurs d'ondes inférieures à $0.3 \text{ \AA}$ hors de portée des instruments de laboratoire. Il est évident que l'augmentation de la valeur de Q_{max} permet d'accéder à des informations structurales beaucoup plus précises.

Par ailleurs, le terme de normalisation en $\langle b \rangle^2$ aura pour conséquence aux rayons X d'amplifier considérablement les données à grand Q , pour lesquelles on n'observe que peu de signal sur le diffractogramme original du fait de la diminution du facteur de forme (fig. 3).

Figure 3. Comparaison entre le diffractogramme expérimental et la fonction $Q(S(Q) - 1)$ obtenue après corrections et normalisation.

Il est donc important de veiller à avoir une statistique de comptage suffisante à grand Q , sans quoi on pourra avoir un niveau de bruit considérable pour la fonction $Q \cdot (S(Q) - 1)$, ce qui va introduire un fort signal parasite dans la transformée de Fourier et donc la PDF.

Pour obtenir un diffractogramme utilisable pour des analyses de PDF, il faut donc combiner un $Q_{\max}$ élevé et une bonne statistique de comptage sur une grande gamme de Q . La résolution angulaire est moins contraignante, quoiqu'une résolution trop faible conduise à un amortissement des intensités de la PDF aux grandes distances. Pour un instrument de diffraction X de laboratoire, il est donc nécessaire d'utiliser la longueur d'onde MoK α ou mieux AgK α et un détecteur à localisation pour améliorer la statistique. Il faut également veiller à éliminer les sources de diffusion parasites.

Au rayonnement synchrotron, on peut sur certaines lignes (e.g. ID31 à l'ESRF [5]) travailler à des énergies élevées (>30 keV) et utiliser la géométrie parallèle avec échantillon en capillaire et cristal analyseur, ce qui a l'avantage d'éliminer la diffusion inélastique et donc de simplifier les corrections, mais conduit à des temps de mesures encore longs (plusieurs heures). Le $Q_{\max}$ élevé adjoint à la résolution angulaire ultime d'un tel instrument permet d'obtenir des PDF mesurées jusqu'à plusieurs centaines, voire plusieurs milliers d'Ångströms. On peut également travailler à beaucoup plus hautes énergies (≈ 100 keV) avec un détecteur 2D de type image plate, ce qui permet de collecter des données à Q élevé en un temps très court [4] et donc de faire des études de cinétiques, in situ, etc. . . Il faut dans ce cas tenir compte de la réponse du détecteur.

La diffraction des neutrons a été le domaine où a eu lieu le «renouveau» de l'analyse PDF dans les années 1990, notamment grâce à l'utilisation des sources à spallation, tout d'abord à Argonne et maintenant à ISIS et Los Alamos. Ces sources de neutrons permettent en effet d'obtenir des données en temps de vol jusqu'à des Q très élevés (>45 Å $^{-1}$) et sont donc bien adaptées à cette technique. Notons que du fait de la constance en fonction de Q de la longueur de fermi pour la diffraction neutronique, le signal de diffraction est détectable jusqu'à des valeurs de Q plus élevée qu'aux rayons X. Cela nécessite de mesurer jusqu'à des Q plus élevés encore pour éviter les problèmes de coupure, mais apporte des informations structurales plus précises. Par exemple, le diffractomètre NPDF du LANL [6] (figure 4) a été spécialement conçu pour collecter des données pour l'analyse PDF. Un jeu de données permettant d'obtenir une PDF s'étendant jusqu'à ≈ 100 Å peut être obtenu en deux heures.

Cependant, il existe également des possibilités pour collecter des diagrammes de diffraction neutronique pour l'analyse PDF auprès des réacteurs à haut flux. En général, ces instruments ont été développés pour l'étude des liquides et des amorphes et souffrent d'une résolution angulaire limitée.

Figure 4. Schéma de l'instrument NPDF du LANL, et PDF obtenue sur un échantillon de Ni.

A l'ILL, l'instrument D4 [7] installé sur la source chaude bénéficie d'une longueur d'onde de 0.5 $\text{\AA}$ et permet d'obtenir des PDF d'excellentes qualités.

1.4 Modélisations

La caractéristique principale de la PDF est de fournir une représentation de la structure d'un composé à travers la distribution des distances interatomiques et ceci dans une grande gamme d'échelles allant de l'ordre local (quelques $\text{\AA}$) à la structure à moyenne portée (quelques dizaines de nm). Elle va donc pouvoir être appliquée aux études des matériaux dans lesquelles ces structures diffèrent, soit à cause de la taille des domaines (nano-composés), soit à cause de défauts localisés, soit à cause d'un

Figure 5. Affinement de la PDF du rutile TiO_2 jusqu'à 50 Å à partir de données de RX de laboratoire (MoK α) à l'aide du logiciel PDFFit.

Figure 6. Le C60 (a et b) son diagramme de diffraction des neutrons normalisé (c) et la PDF correspondante [10].

désordre structural (statique et dynamique) qui ne peuvent être pris en compte par les techniques cristallographiques classiques. En effet, ils donneront généralement lieu à un signal de diffusion diffuse localisé en dehors des pics de Bragg, qui sont les seuls à être considéré par les analyses cristallographiques. La PDF, qui résulte de la transformée de Fourier de l'ensemble du diagramme de diffraction, contient l'information sur ces effets, qu'il va ensuite falloir détecter et modéliser.

Deux grands types de méthodes sont utilisés pour modéliser la PDF. Le premier est basé sur les techniques numériques du type Monte-Carlo inverse (RMC). On va construire un modèle structural en distribuant les atomes de façon plus ou moins aléatoire dans une (grande) boîte, et optimiser cette distribution par un algorithme de Monte Carlo en comparant les PDF observée et calculée à partir du modèle [8]. Cette technique est d'ailleurs appliquée aussi bien sur la PDF que directement sur $S(Q)$. Ses chances de succès dépendent largement du choix des contraintes qu'on va appliquer au modèle (distances/angles limités, coordinations imposées...). Cette méthode permet de modéliser aussi bien des amorphes que des composés localement ordonnés. Elle nécessite des outils d'analyse statistique de la structure obtenue.

Le deuxième type de technique (programme PDFFit [9]) consiste à réaliser un affinement de la PDF expérimentale à partir d'un modèle structural périodique dont on optimise les paramètres par moindres carrés, sorte de Rietveld dans l'espace direct (figure 5). Cette méthode est plus rapide et mieux adaptée aux systèmes proche d'un état cristallin. On peut imposer les contraintes de symétrie du groupe d'espace sur une partie de la structure et réaliser des affinements sur différentes gammes de distances, permettant de comparer structure locale et structure moyenne, ce qui est difficile à réaliser en RMC compte tenu des temps de calcul importants.

2. APPLICATIONS

Les applications de l'analyse PDF concernent tous les composés dans lesquels la structure locale revêt de l'importance pour la compréhension des propriétés physiques, chimiques, etc., et où elle ne peut être obtenue par les méthodes cristallographiques classiques.

Un exemple bien connu est celui de la structure du C60 (figure 7) [10].

Sur la figure 6d on voit de fortes oscillations de la PDF jusqu'à ≈ 7.2 Å, plus des oscillations plus molles et espacées au-delà. Les premières correspondent aux distances interatomiques C-C au sein des molécules de C60, la distance maximum étant le diamètre de la molécule. Les pics à plus longues distances correspondent aux distances entre molécules du réseau cristallin à faces centrées du cristal de C60. Les molécules étant en rotation autour d'elles-mêmes à température ambiante, les distances entre

Figure 7. Diffractogramme X (a) et PDF (b) pour le TiO₂ nano-anatase.

Figure 8. Fit de la PDF pour la nano-anatase avec PDFFit et un modèle structural satisfaisant.

Figure 9. PDF obtenue par différence pour l'environnement des ions Cs^+ dans $\text{Cs}_x\text{Si}_{32}\text{O}_{64}$ et modèle d'insertion du césium correspondant.

carbone de molécules voisines ne sont pas observées. On voit donc qu'à partir d'une même PDF, on a accès à la taille de nanoparticules, à leur structure interne, et à leur répartition spatiale.

Un deuxième exemple porte sur l'étude de nanocristaux de TiO_2 . Un diagramme de diffraction de poudre typique de ces matériaux, obtenu sur un diffractomètre de laboratoire ($\text{MoK}\alpha$) est montré figure 7a. Au vu du diffractogramme brut, il est difficile de dire si l'on a affaire à un amorphe, ou à un matériau composé de grains nanométriques. La PDF (figure 7b) montre clairement qu'on a un composé formé de grains de diamètre $\approx 8\text{--}9\text{ \AA}$ présentant une structure interne bien définie. On observe les

premiers pics à des distances $\approx 1.95 \text{ \AA}$ et $\approx 3.05 \text{ \AA}$ caractéristiques du titane en coordination octaédrique. On peut comparer rapidement aux PDF des différentes structures connues de TiO_2 et constater qu'elle ne correspond à aucune d'entre elles. On peut ensuite produire des modèles d'arrangements structuraux par diverses méthodes cristallographiques ou de calcul *ab initio* et en comparer les PDF aux données expérimentales, les affiner, etc. . . (figure 8).

Un troisième exemple porte sur l'étude de l'insertion de Cs^+ dans une zéolite $\text{Si}_{32}\text{O}_{64}$. Dans ce cas [11], la PDF a été obtenue pour la zéolite insérée et non insérée, et on obtient par différence de ces deux PDF le signal ne prenant en compte que les paires d'atomes dans lesquelles l'ion Cs^+ intervient (figure 9). L'information ainsi obtenue sur l'environnement de l'ion Cs^+ permet de localiser son site d'insertion dans la structure de la zéolite.

Les problèmes rencontrés lors de l'analyse des PDF tiennent surtout à la difficulté de générer un modèle structural, car il n'existe pas (encore ?) de méthodes équivalentes à celle de la cristallographie pour résoudre les structures. Cependant, étant donné le développement des études portant sur les nano-composés, les matériaux mal cristallisés et les effets locaux, lié à l'amélioration des techniques expérimentales auprès des grands instruments comme au laboratoire et à la disponibilité de logiciels d'analyse de plus en plus efficaces, il est certain que l'analyse PDF est amenée à connaître une croissance importante dans les prochaines années.

Références

1. David A. Keen, *J. Appl. Cryst.* **34**, 17 (2001)
2. Billinge, S. J. L. and Egami, T. (1993). *Phys. Rev. B* **47**, 14386; Proffen, Th. and Billinge, S. J. L. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 572; Egami T. and Billinge S. J. L., *Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials* (Pergamon, Oxford, England, 2002).
3. la suite de programme *DIFFUSE* peut être obtenue à partir de l'adresse : <http://www.pa.msu.edu/cmp/billinge-group/discus/index.html>
4. Chupas, P. J. *et al. J. Appl. Crystallogr.* **36**, 1342 (2003).
5. <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/MaterialsScience/ID31/>
6. <http://lansce.lanl.gov/lujan/instruments/NPDF/index.html>
7. http://wwwold.ill.fr/YellowBookCDrom/data/4_5_5.pdf
8. Hui Q. *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, S111 (2005); D.A. Keen *et al. J. Phys.: Condens. Matter* **17**, S15 (2005).
9. Farrow C. L. *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 335219 (2007).
10. Proffen Th. *et al. Z. Kristallogr.* **218**, 132 (2003).
11. Petkov V. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **89-7**, 075502 (2002).