Printed ISSN 1330–0008
Online ISSN 1333–9125
CD ISSN 1333–8390
CODEN FIZAE4

GENERALISATION DES EXPRESSIONS ANALYTIQUES LIEES A LA FONCTION PSEUDO-VOIGT UTILISEE EN ANALYSE DES PROFILS DE RAIES DE DIFFRACTION

F. HADJ LARBI, A. KHEREDDINE, B. ALILI et D. BRADAI

Faculté de Physique, USTHB, BP 32 El-Alia, Dar El Beida, Alger, Algérie

A la mémoire du Dr. M. Safi, décédé le 5 août 2006

Received 25 July 2007; Revised manuscript received 12 March 2009
Accepted 3 June 2009 Online 4 September 2009

Nous revisitons ici la théorie, utilisée en analyse des profils de raies de diffraction des rayons X et des neutrons, relative à la fonction de forme du pic dite *de pseudo-Voigt* (notée pV). Nous présentons une généralisation des expressions de la largeur intégrale et à mi-hauteur de la fonction pV, de la transformée de Fourier de cette fonction ainsi que du seuil du paramètre de mélange η. Nous incorporons nos résultats dans la procédure de fit, ce qui améliore les facteurs de précision.

We revisit the theory of X-ray and neutron diffraction profile analysis relative to the pseudo-Voigt function (noted pV). We present a generalization of the analytical expressions of integral breadth and full width at half maximum of the pV function, its Fourier transform as well as the threshold limit of the mixing parameter η. The obtained results are incorporated in a fit procedure, which improves the reliability factors.

PACS numbers: 61-10.-i, 61.14.Dc UDC 539.26

Keywords: X-ray diffraction profiles, pseudo-Voigt function

1. *Introduction*

L'analyse de la forme et de l'élargissement des profils de raies de diffraction des rayons X (XRDLPA) ou des neutrons d'un échantillon métallique ou d'un oxyde bien cristallisé (massif ou pulvérulent) peut fournir des informations sur l'état microstructural du matériau: la densité de distribution des dislocations, la forme et la distribution de la dimension des cristallites, les microdistorsions, les défauts d'empilement, etc. Ces imperfections structurales sont à l'origine de l'élargissement et de la dissymétrie des raies de diffraction par rapport à ce que devrait être le spectre d'un échantillon bien cristallisé et sans imperfections.

La fonction de Voigt, introduite dans l'étude de la diffraction des rayons X par Langford en 1978 [1], est une convolution des fonctions de Gauss (G) et de Lorentz (L). C'est une approximation réaliste pour un profil de diffraction des rayons X, mais il existe un choix raisonnable, une approximation simple de la fonction de Voigt, nécessitant moins de temps de calcul [2, 3]; c'est la fonction analytique dite de pseudo-Voigt (pV), suggérée la première fois dans le domaine des rayons X en 1974 par Wertheim et al. [4].

Peu de travaux [5] ont porté sur une revue de la théorie concernant la fonction de pseudo-Voigt. Plus de vingt cinq ans après la parution de l'article de Young et Wiles [6], nous nous sommes proposés de revisiter la fonction de pseudo-Voigt qui est l'une des deux fonctions préconisées par ces auteurs pour le fit des raies de diffraction des rayons X et des neutrons.

Composée de deux fonctions, L (dite aussi *de Cauchy*) et G (ayant la même position et la même aire), la fonction de pseudo-Voigt s'écrit comme une somme pondérée de ces deux fonctions [4]. La fonction pV est caractérisée par une fraction Lorentzienne η qui est un paramètre de mélange ajustable, traité comme une variable dépendant de l'angle de Bragg θ dans la procédure de fit pour chaque pic.

Dasgupta (Eq. (7) en réf. [7]) a montré que pour avoir une meilleure signification en termes de données sur la taille des cristallites extraites de la forme des profils de la pV, le facteur fractionnel η doit être supérieur à 0.328 pour le cas où la forme analytique de la composante Gaussienne de la pV est

$$G_1(x) = \exp\left[-\ln 2(x)^2\right] . \tag{1}$$

Dans le cas où la fonction de Gauss est de la forme

$$G_2(x) = \exp\left[-x^2\right] , \tag{2}$$

l'auteur suggère que ce paramètre doit être supérieur à 0.34.

Nous proposons ici une généralisation des expressions analytiques des largeurs intégrale et à mi-hauteur de la fonction pV, de la transformée de Fourier ainsi qu'une généralisation du travail de Dasgupta [7] sur la valeur seuil du paramètre de mélange associé à cette fonction sans aucune supposition restrictive. Nous incorporons nos résultats dans la procédure de fit, ce qui va améliorer les valeurs des facteurs de précision.

2. *Théorie 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 des pics individuels calculés et observés [5, 8, 9]. Cette combinaison linéaire est largement utilisée car elle représente une excellente approximation à la convolution des deux fonctions L et G. La fonction de pseudo-Voigt, addition partielle de L et G, a pour forme [4]

$$pV(x) = I_p\big[\eta L(x) + (1-\eta)G(x)\big], \quad x = \frac{2\theta - 2\theta_0}{\omega}, \tag{3}$$

où $2\theta_0$ est la position du maximum du pic (angle de Bragg) de la radiation $\mathrm{K}\alpha_1$, 2ω est la largeur à mi-hauteur et I_p, l'intensité au maximum du pic de $\mathrm{K}\alpha_1$.

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 pV présente deux cas limites: Lorsque le pourcentage du caractère Lorentzien L/G est nul, c'est-à-dire $\eta = 0$, la pV devient une fonction purement Gaussienne. Au contraire, lorsque $\eta = 1$, la pV devient une fonction purement Lorentzienne [4].

Will et al. [10] ont procédé à une variation systématique du rapport L/G pour déterminer la plus petite valeur du rapport $R(PF)$ pour trouver la valeur optimale de η, $R(PF)$ est le pourcentage d'écart pour chaque valeur calculée, par rapport aux données initiales de mesure.

Lorsque $\eta > 1$, la fonction est alors dite *super-Lorentzienne*. Cet effet a été attribué à la présence de distributions de taille des particules dans l'échantillon [11].

Il est possible que le paramètre η présente une dépendance angulaire simple [5, 12], une croissance presque linéaire, en fonction de 2θ,

$$\eta = \eta_0 + \eta_1 2\theta\,, \tag{4}$$

(Eq. 3 en réf. [11]).

La fonction pV, résultat de deux contributions ajustables, demeure cependant une approximation.

Un premier inconvénient de la pV est la convolution de fonctions de pseudo-Voigt qui n'est malheureusement pas une fonction de pseudo-Voigt [5]. Un second inconvénient est que cette fonction ne peut pas être analytiquement déconvoluée facilement [5]. Un troisième inconvénient est que, à l'origine symétrique, 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) [13], mais une correction est possible par convolution avec un terme exponentiel tronqué [14]

$$\exp\big[-a\big|2\theta_m - 2\theta/\tan\theta_0\big|\big]\,,$$

ou bien en écrivant une paire de fonctions pseudo-Voigt comprenant une de chaque côté du pic (avec des paramètres d'élargissement séparés, c'est-à-dire, propres à chaque moitié du pic), s'accommodant ainsi avec l'asymétrie dans les pics de diffraction [9, 15].

Un des avantages de la fonction de pseudo-Voigt est que les contributions individuelles à l'élargissement à partir de l'échantillon et de l'instrument peuvent être séparées.

La composante de Lorentz de la pV est souvent attribuée aux effets de *taille* [16, 17], et la composante de Gauss aux effets combinés des *contraintes* et d'aberrations *instrumentales*.

Dans le modèle de Thompson-Cox-Hastings [8], les fractions de Gauss et de Lorentz possèdent chacune sa largeur à mi-hauteur $2\omega_L$ et $2\omega_G$ car il n'y a, *a priori*, aucune raison pour que ces deux largeurs soient égales [5].

Il est à noter également que la largeur à mi-hauteur de la fonction pV est intermédiaire entre les largeurs à mi-hauteur de ses composantes L et G [10].

Ces largeurs présentent une dépendance angulaire donnée par une description paramétrique de la fonction de résolution instrumentale(Eq. (2) et (3) en réf. [18]) :

$$\omega_G = \left[U \tan^2\theta + V \tan\theta + W + \frac{P}{\cos^2\theta} \right]^{1/2} \tag{5}$$

et

$$\omega_L = X \tan\theta + \frac{Y}{\cos\theta} + Z\,. \tag{6}$$

Les termes U, V, W, X, Y et Z sont des paramètres ajustables, responsables de l'élargissement instrumental des raies de diffraction des rayons X [19]. Le terme V est nul dans le cas de la diffraction des rayons X alors qu'il ne l'est pas pour celle des neutrons [20]. Le terme P dans l'équation Eq. (5) a été ajouté par Young et Desai [21] pour décrire la contribution Gaussienne à l'élargissement dû à la taille.

L'équation décrivant la dépendance angulaire, observée expérimentalement, de la largeur à mi-hauteur, ou parfois de la largeur intégrale, a été introduite pour la première fois en 1958 par Cagliotti et al. [22]. Cette équation permet de calculer l'élargissement instrumental pour n'importe quel angle [23].

Un autre avantage de la fonction pseudo-Voigt est qu'elle permet à ses deux composantes d'être introduites d'une façon intuitive physiquement pour modéliser l'élargissement des raies [24].

Au lieu d'utiliser η et 2ω comme variables dans la procédure de fit , il est préférable d'utiliser $2\omega_L$ et $2\omega_G$ directement, car le paramètre de mélange reste difficile à relier aux paramètres physiques, tandis que les composantes de la pseudo-Voigt peuvent être facilement identifiées aux effets de la taille des particules, de la résolution instrumentale et probablement de l'élargissement dû aux contraintes [8].

La largeur intégrale associée à la pV prend la forme [25]

$$\beta_{\mathrm{pV}} = \eta\beta_L + (1-\eta)\beta_G = \eta\pi\omega_L + (1-\eta)\omega_G\sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}\,, \tag{7}$$

où β_L et β_G sont respectivement les largeurs intégrales associées aux composantes L et G de la pV.

Dans le cas où la composante de Gauss suit l'équation eq. (1), la transformée de Fourier de la pV se présente de la façon suivante [7]

$$F_{pV_1}(L) = \eta\pi \exp(-2\pi\omega L) + (1-\eta)\sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \exp\left[-\frac{(\pi\omega L)^2}{\ln 2}\right], \tag{8}$$

où la variable de l'espace de Fourier, L, représente la longueur des colonnes perpendiculaires aux plans de diffraction cohérente.

De Keijser et al. [17] proposent une procédure pour calculer les paramètres de Voigt équivalents. La forme de chaque fonction du profil donné peut être caractérisée par le rapport de la largeur à mi-hauteur 2ω à la largeur intégrale β, appelé *facteur de forme* [1]. Pour la fonction de Voigt, il est nécessaire que [17]

$$\left(\frac{2\omega}{\beta}\right)^V = \left(\frac{2\omega}{\beta}\right)^{pV}. \tag{9}$$

Pour la fonction de pseudo-Voigt, une expression analytique, donnant le rapport de la largeur à mi-hauteur à la largeur intégrale, a été établie par De Keijser et al. [17]

$$\left(\frac{2\omega}{\beta}\right)^{pV} = \left[\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} + \eta\left(\frac{\pi}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}\right)\right]^{-1}. \tag{10}$$

3. *Nouvelle approche analytique pour la fonction pseudo-Voigt*

Nous développons dans ce qui suit le calcul généralisant les expressions de la largeur intégrale, de la largeur à mi-hauteur et de la transformée de Fourier de la fonction pseudo-Voigt, pour aboutir enfin à l'expression générale du seuil du paramètre de mélange pour toute valeur des coefficients c_L et c_G associés aux fonctions L et G, composantes de la fonction pV.

Nous rappelons tout d'abord les expressions des fonctions de Lorentz et de Gauss [26]

$$L(x) = \frac{1}{1+c_L^2 x^2}, \quad \text{et} \quad G(x) = \exp(-c_G x^2), \quad \text{avec} \quad x = 2\theta - 2\theta_0. \tag{11}$$

En identifiant les termes c_L et c_G avec leurs correspondants dans l'équation Eq. (2) de De Keijser et al. [17], nous obtenons les relations suivantes

$$\text{(a)} \quad c_L = \frac{\pi}{\beta_L}, \qquad \text{et} \quad \text{(b)} \quad c_G = \frac{\pi}{\beta_G^2}, \tag{12}$$

où β_L et β_G représentent respectivement les largeurs intégrales des composantes G et L de la pV.

En remplaçant les Eqs. (12ab) dans Eq. (7), nous pouvons écrire la forme généralisée de la largeur intégrale de la fonction pseudo-Voigt

$$\beta_{pV} = \eta \frac{\pi}{c_L} + (1-\eta)\sqrt{\frac{\pi}{c_G}}\,. \tag{13}$$

De même, nous déduisons l'expression des termes c_L et c_G en fonction des largeurs à mi-hauteur associées aux composantes L et G de la pseudo-Voigt

$$(a) \quad c_L = \frac{1}{\omega_L} \qquad \text{et} \qquad (b) \quad c_G = \frac{\ln 2}{\omega_G^2}\,. \tag{14}$$

Nous proposons d'écrire la largeur à mi-hauteur de la fonction pseudo-Voigt sous la forme suivante

$$\text{(a)} \;\; (2\omega)^{pV} = \eta 2\omega_L + (1-\eta)2\omega_G\,, \quad \text{ou bien} \quad \text{(b)} \;\; (2\omega)^{pV} = \frac{2\eta}{c_L} + 2(1-\eta)\sqrt{\frac{\ln 2}{c_G}}\,,$$

$$\text{ou encore} \quad \text{(c)} \;\; (2\omega)^{pV} = \frac{2\eta\beta_L}{\pi} + 2(1-\eta)\beta_G\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\,. \tag{15}$$

En divisant l'équation Eq. (15b) par Eq. (13), nous déduisons le rapport de la largeur à mi-hauteur à la largeur intégrale de la pV

$$\left(\frac{2\omega}{\beta}\right)^{pV} = \frac{2a + 2b\sqrt{\ln 2}}{\pi a + b\sqrt{\pi}}\,, \qquad \text{avec} \qquad a = (1-\eta)\sqrt{\frac{1}{c_G}} \quad \text{et} \quad b = \frac{\eta}{c_L}\,. \tag{16}$$

Les transformées de Fourier des fonctions Lorentzienne et Gaussienne sont données par[26]

$$\text{(a)} \;\; F_L(L) = \frac{\pi}{c_L} \exp\left[-\frac{2\pi L}{c_L}\right], \quad \text{et} \quad \text{(b)} \;\; F_G(L) = \sqrt{\frac{\pi}{c_G}} \exp\left[-\frac{\pi^2 L^2}{c_G}\right]. \tag{17}$$

La fonction de pseudo-Voigt *normalisée* étant donnée par

$$pV(x) = \eta L(x) + (1-\eta)G(x)\,. \tag{18}$$

Il s'ensuit que la transformée de Fourier de la pV s'écrit alors

$$F_{pV}(L) = \eta F_L(L) + (1-\eta)F_G(L)\,. \tag{19}$$

D'où

$$F_{pV}(L) = \frac{\eta\pi}{c_L} \exp\left[-\frac{2\pi L}{c_L}\right] + (1-\eta)\sqrt{\frac{\pi}{c_G}} \exp\left[-\frac{\pi^2 L^2}{c_G}\right]. \tag{20}$$

La dérivée seconde de la transformée de Fourier de la fonction pseudo-Voigt s'écrit alors

$$\left.\frac{\mathrm{d}^2 F_{pV}(L)}{\mathrm{d}L^2}\right|_{L\to 0} = \frac{4\pi^3}{c_L^3}\eta - \frac{2\pi^{5/2}}{c_G^{3/2}}(1-\eta) > 0\,. \tag{21}$$

Or d'après Dasgupta [7], cette dernière quantité est toujours positive. Ceci nous conduit à la relation suivante

$$\eta_{\mathrm{Th}} > \frac{1}{1+2\sqrt{\pi}\big(c_G/c_L^2\big)^{3/2}}\,, \tag{22}$$

où η_{TH} désigne le *seuil* du paramètre de mélange de la fonction pV. L'indice "Th" symbolise le mot anglais "threshold" qui signifie le seuil.

4. *Validation de l'approche par les résultats expérimentaux*

Pour vérifier la validité des expressions analytiques proposées, nous avons écrit un programme exploitant nos résultats et essentiellement l'incorporation, dans la procédure de fit, de la valeur seuil du paramètre de mélange (Eq. 22).

Nous reportons dans le Tableau 1 les données du pic {200} de diffraction d'une solution solide sursaturée Cu-2.4%Ni-0.65%Si (% en poids). Nous avons appliqué à ce pic la procédure du fit classique et celle proposée par le présent papier. Nous présentons dans la figure 1 le résultat du fit avec les deux procédures. Nous résumons dans le Tableau 2 les facteurs de précision (Rwp, Rexp et Gof) issus des deux procédures de fit. Nous constatons que tous les facteurs de précision de la procédure de fit proposée sont meilleurs que ceux de la procédure classique.

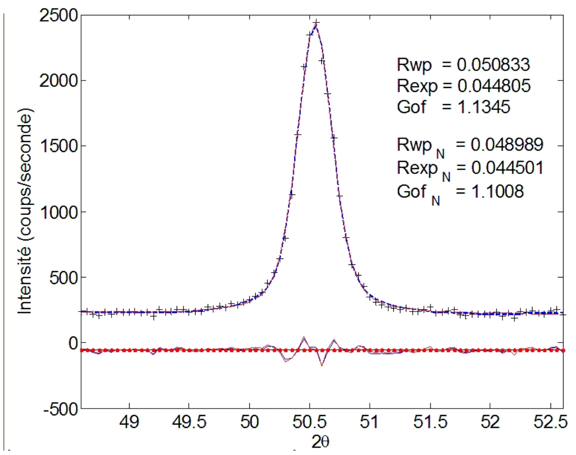

Fig. 1. Raie {200} de diffraction d'une solution solide sursaturée Cu-2.4%Ni-0.65%Si *(% en poids) adaptée par la fonction pV; procédure de fit classique et proposée (N).*

TABLEAU 1. Données du pic {200} de diffraction d'une solution solide sursaturée Cu-2.4%Ni-0.65%Si *(% en poids).*

2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I
48.6	236	49.1	226	49.6	237	50.1	381	50.6	2143	51.1	291	51.6	229	52.1	202
48.65	240	49.15	232	49.65	266	50.15	456	50.65	1897	51.15	267	51.65	244	52.15	226
48.7	218	49.2	198	49.7	258	50.2	530	50.7	1559	51.2	263	51.7	248	52.2	188
48.75	206	49.25	250	49.75	277	50.25	639	50.75	1115	51.25	251	51.75	213	52.25	238
48.8	234	49.3	231	49.8	272	50.3	792	50.8	799	51.3	264	51.8	205	52.3	234
48.85	217	49.35	235	49.85	292	50.35	1127	50.85	594	51.35	239	51.85	216	52.35	242
48.9	237	49.4	253	49.9	289	50.4	1587	50.9	512	51.4	238	51.9	219	52.4	223
48.95	229	49.45	253	49.95	305	50.45	2100	50.95	428	51.45	253	51.95	218	52.45	219
49.00	230	49.5	228	50.00	325	50.5	2345	51.00	343	51.5	266	52.00	214	52.5	243
49.05	235	49.55	240	50.05	353	50.55	2438	51.05	306	51.55	226	52.05	232	52.55	247

TABLEAU 2. Comparaison des facteurs de précision entre les deux procédures de fit.

	Fit classique	Fit proposé
Rwp	0.050833	0.048989
$Rexp$	0.044805	0.044501
Gof	1.1345	1.1008

5. Conclusion

Nous avons passé en revue les principales propriétés liées à la fonction de pseudo-Voigt. Nous avons également abouti, dans notre étude, à une relation générale donnant la valeur seuil du paramètre de mélange de cette fonction.

Nous avons incorporé l'expression généralisée du seuil du paramètre de mélange de la pV dans la procédure de fit, ce qui a eu pour effet de minimiser l'écart entre les pics calculés et observés.

References

[1] J. I. Langford, J. Appl. Cryst. **11** (1978) 10.

[2] J. B. Hastings, W. Thompson and D. E. Cox, J. Appl. Cryst. **17** (1984) 85.

[3] P. Chatterjee and S. P. Sen Gupta, J. Appl. Cryst. **32** (1999) 1060.

[4] G. K. Wertheim, M. A. Butler, K. W. West and D. N. E. Buchanan, Rev. Sci. Instrum. **45**, 11 (1974) 1369.

[5] J. I. Langford and D. Louer, Reports Progr. Phys. **59** (1996) 131.

[6] R. A. Young and D. B. Wiles, J. Appl. Cryst. **15** (1982) 430.

[7] P. Dasgupta, Fizika A **9** , 2 (2000) 61.

[8] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings and C. T. Prewitt, J. Appl. Cryst. **20** (1987) 79.

[9] G. Will, *Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method*, Springer (2004).

[10] G. Will, M. Bellotto, W. Parrish and M. Hart, J. Appl. Cryst. **21** (1988) 182.

[11] R. J. Hill and C. J. Howard, J. Appl. Cryst. **18** (1985) 173.

[12] D. Lour and J. I. Langford, J. Appl. Cryst. **21** (1988) 430.

[13] D. E. Cox, J. B. Hastings and W. Thomlinson, Nucl. Instrum. Methods **208** (1983) 573.

[14] P. Sahu, M. De and M. Zdujic, Mater. Chem. Phys. **82** (2003) 864.

[15] S. Yamamura, Y. Momose, K. Terada and E. Fukuoka, Int. J. Pharmac. **133** (1996) 117.

[16] Th. H. De Keijser, J. I. Langford, E. J. Mittemeijer and A. B. P. Vogels, J. Appl. Cryst. **15** (1982) 308.

[17] Th. H. De Keijser, E. J. Mittemeijer and H. C. F. Rozendaal, J. Appl. Cryst. **10** (1983) 309.

[18] D. Balzar and N. Popa, The Rigaku Journal **22** , 1 (2005), 16.

[19] E. J. Mittemeijer and P. Scradi, *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials*, Part I, Springer (2004) p. 97.

[20] M. Ahtee, M. Nurmela and P. Surotti, J. Appl. Cryst. **22** (1989) 261.

[21] R. A. Young and P. Desai, Arch. Nauk. Mater. **10** (1989) 71.

[22] G. Cagliotti, A. Paoeletti and F. P. Ricci, Nucl. Instrum. Methods **3** (1958) 223.

[23] K. Kapoor, D. Lahiri, S. V. R. Rao, T. Sanyal and B. Kashyap, Bull. Mater. Sci. **27** , 1 (2004) 59.

[24] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louer and P. Scardi, J. Appl. Cryst. **32** (1999) 36.

[25] S. Enzo, G. Fagherazzi, A. Benedetti and S. Polizzi, J. Appl. Cryst. **21** (1988) 536.

[26] R. K. Nandi and S. P. Sen Gupta, J. Appl. Cryst. **11** (1978) 6.

POOPĆENJE ANALITIČKIH IZRAZA ZA PSEUDO-VOIGTOVU FUNKCIJU KOJA SE RABI U ANALIZAMA DIFRAKCIJSKIH VRHOVA

Razmatramo teoriju koja se primjenjuje u analizi linija difraktiranog rentgenskog zračenja i neutrona a odnosi se na tzv. pseudo-Voigtovu (skraćeno pV) funkciju za opis oblika vrha. Dajemo poopćenje analitičkog izraza za ukupnu širinu i širinu na pola visine vrha funkcije pV, Fourierovu transformaciju izraza, kao i prag parametra miješanja η. Primijenjujemo naš postupak za prilagodbu i postižemo poboljšanje točnosti.