

Terminologie et méthodes de fit en réflectométrie de rayons-X

A. van der Lee

Institut Européen des Membranes
Montpellier

septembre 2014
màj septembre 2018
màj septembre 2021
màj mai 2023

Standardisation et Terminologie

Standardisation et Terminologie

Analyse et Méthodologie

- ▶ modèle-dépendent
 - ▶ analyse par moindres carrées
 - ▶ algorithme génétique
 - ▶ recuit simulé
- ▶ modèle-indépendent
 - ▶ approche "multi-slice"
 - ▶ DWBA
 - ▶ BA - charge flipping
 - ▶ transformée d'Hilbert

La réflectométrie est une technique relativement récente et est utilisée par des physiciens, chimistes, et des biologistes. Chacun a développé son propre langage : c'est une des raisons pourquoi les publications sont parfois difficiles à comprendre.

La réflectométrie est une technique relativement récente et est utilisée par des physiciens, chimistes, et des biologistes. Chacun a développé son propre langage : c'est une des raisons pourquoi les publications sont parfois difficiles à comprendre.

Standardisation souhaitée

- ▶ En cristallographie c'est le " Crystallographic Information Framework" (CIF) qui a standardisé toute une technique.
- ▶ En réflectométrie il y a un projet de standardisation en cours (rfCIF).
- ▶ Le *NIST* est en train de développer des étalons pour la réflectométrie
- ▶ Le groupe VAMAS organise des 'round robins'.

La réflectométrie est une technique relativement récente et est utilisée par des physiciens, chimistes, et des biologistes. Chacun a développé son propre langage : c'est une des raisons pourquoi les publications sont parfois difficiles à comprendre.

Standardisation souhaitée

- ▶ En cristallographie c'est le " Crystallographic Information Framework" (CIF) qui a standardisé toute une technique.
- ▶ En réflectométrie il y a un projet de standardisation en cours (rfCIF).
- ▶ Le *NIST* est en train de développer des étalons pour la réflectométrie
- ▶ Le groupe VAMAS organise des 'round robins'.

La réflectométrie est une technique relativement récente et est utilisée par des physiciens, chimistes, et des biologistes. Chacun a développé son propre langage : c'est une des raisons pourquoi les publications sont parfois difficiles à comprendre.

Standardisation souhaitée

- ▶ En cristallographie c'est le " Crystallographic Information Framework" (CIF) qui a standardisé toute une technique.
- ▶ En réflectométrie il y a un projet de standardisation en cours (rfCIF).
- ▶ Le *NIST* est en train de développer des étalons pour la réflectométrie
- ▶ Le groupe VAMAS organise des 'round robins'.

La réflectométrie est une technique relativement récente et est utilisée par des physiciens, chimistes, et des biologistes. Chacun a développé son propre langage : c'est une des raisons pourquoi les publications sont parfois difficiles à comprendre.

Standardisation souhaitée

- ▶ En cristallographie c'est le " Crystallographic Information Framework" (CIF) qui a standardisé toute une technique.
- ▶ En réflectométrie il y a un projet de standardisation en cours (rfCIF).
- ▶ Le *NIST* est en train de développer des étalons pour la réflectométrie
- ▶ Le groupe VAMAS organise des 'round robins'.

La réflectométrie est une technique relativement récente et est utilisée par des physiciens, chimistes, et des biologistes. Chacun a développé son propre langage : c'est une des raisons pourquoi les publications sont parfois difficiles à comprendre.

Standardisation souhaitée

- ▶ En cristallographie c'est le " Crystallographic Information Framework" (CIF) qui a standardisé toute une technique.
- ▶ En réflectométrie il y a un projet de standardisation en cours (rfCIF).
- ▶ Le *NIST* est en train de développer des étalons pour la réflectométrie
- ▶ Le groupe VAMAS organise des 'round robins'.

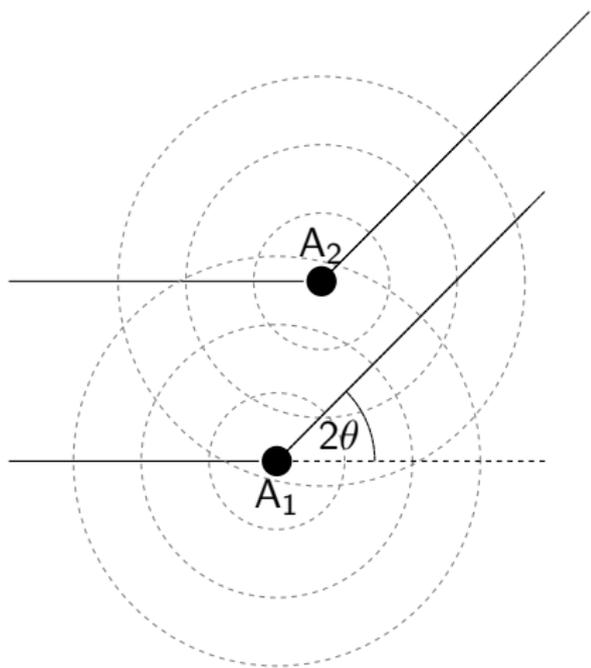
La réflectométrie est une technique relativement récente et est utilisée par des physiciens, chimistes, et des biologistes. Chacun a développé son propre langage : c'est une des raisons pourquoi les publications sont parfois difficiles à comprendre.

Standardisation souhaitée

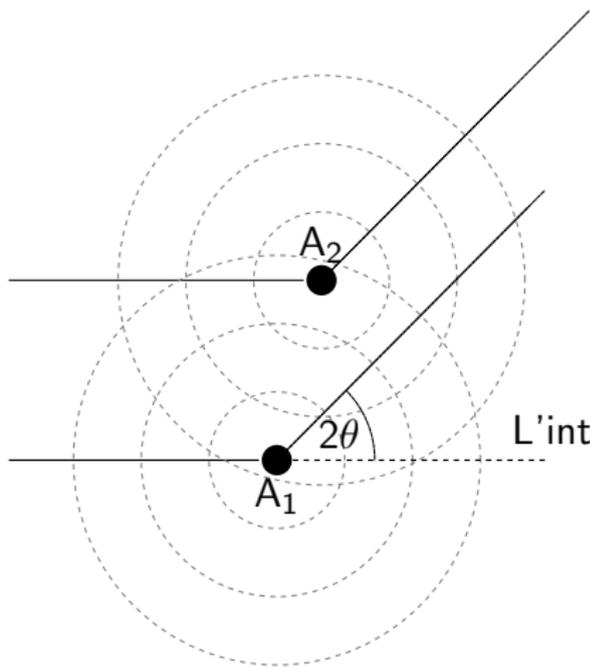
- ▶ En cristallographie c'est le " Crystallographic Information Framework" (CIF) qui a standardisé toute une technique.
- ▶ En réflectométrie il y a un projet de standardisation en cours (rfCIF).
- ▶ Le *NIST* est en train de développer des étalons pour la réflectométrie
- ▶ Le groupe VAMAS organise des 'round robins'.

C'est le chercheur/ingénieur qui doit être compétent sur tous les terrains !

Un peu de physique



Un peu de physique

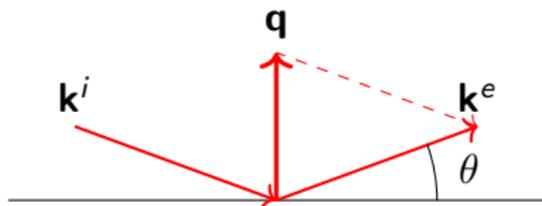


L'interaction photon - électron est gouvernée par

$$\psi''(k, z) + k^2\psi(k, z) = V(z)\psi(k, z)$$

(l'équation de Schrödinger)

Le vecteur de diffusion \mathbf{k} et le nombre d'onde k

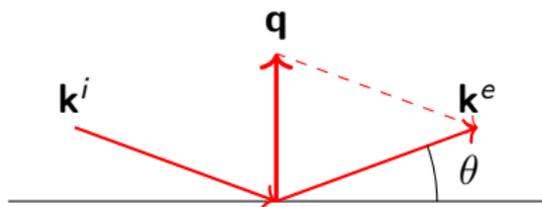


$$k = k_0 \sin \theta = 2\pi \sin \theta / \lambda$$

$$q = 2k = |\mathbf{q}| = |\mathbf{k}^e - \mathbf{k}^i| = 4\pi \sin \theta / \lambda$$

q est appelé le *vecteur de transfert*

Le vecteur de diffusion \mathbf{k} et le nombre d'onde k



$$k = k_0 \sin \theta = 2\pi \sin \theta / \lambda$$

$$q = 2k = |\mathbf{q}| = |\mathbf{k}^e - \mathbf{k}^i| = 4\pi \sin \theta / \lambda$$

q est appelé le *vecteur de transfert*

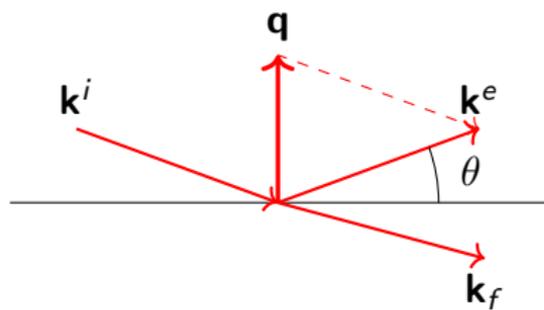
Le potentiel de diffusion V

Le potentiel de diffusion $V(z)$ est exprimé, comme k^2 , en unités \AA^{-2} , mais le plus souvent est utilisée la densité de longueur de diffusion (SLD) $\rho(z)$:

$$V(z) = 4\pi\rho(z)$$

L'équation de Schrödinger peut être re-écrite :

$$\psi''(k, z) + (k^2 - V(z))\psi(k, z) = \psi''(k, z) + k_f^2\psi(k, z) = 0$$

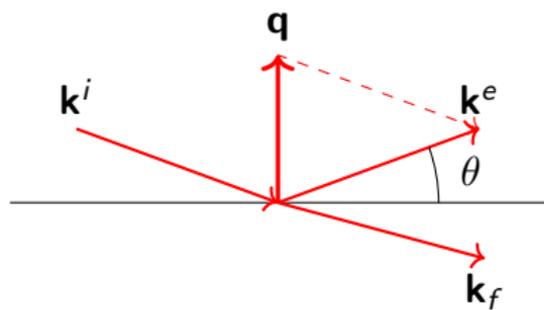


vide $\Rightarrow V(z) = 0 \Rightarrow n(z) = 1$

couche $\Rightarrow V(z) \neq 0 \Rightarrow n_f(z) \neq 1$

L'équation de Schrödinger peut être re-écrite :

$$\psi''(k, z) + (k^2 - V(z))\psi(k, z) = \psi''(k, z) + k_f^2\psi(k, z) = 0$$



vide $\Rightarrow V(z) = 0 \Rightarrow n(z) = 1$

couche $\Rightarrow V(z) \neq 0 \Rightarrow n_f(z) \neq 1$

Le rapport entre le nombre d'onde dans le vide et le nombre d'onde dans la couche est l'indice de refraction :

$$n(z) = k_f/k = \sqrt{1.0 - V(z)/k^2}$$

Pour les rayons-X ($0.2\text{\AA} \lesssim \lambda \lesssim 6.0\text{\AA}$) :

$$n(z) = 1.0 - \frac{\lambda^2}{2\pi} \rho(z) = 1.0 - \frac{\lambda^2 r_0}{2\pi} \sum n_j(z) (Z_j + f'_j + if''_j) =$$

$$1.0 - \frac{\lambda^2 r_0}{2\pi} N_A \rho_m \frac{\sum c_j (Z_j + f'_j + if''_j)}{\sum c_j A_j}$$

où :

- ▶ r_0 : rayon classique de l'électron (Thomson ;
 $r_0 = 2.8179 \cdot 10^{-5} \text{\AA}$)
- ▶ n_j : le nombre d'atomes j par volume unitaire
- ▶ c_j : poids relatif d'élément j dans la formule chimique
 $c_1 A c_2 B c_3 C \dots$. Ex. : $\text{SiO}_2 \Rightarrow c_{\text{Si}}=1 ; c_{\text{O}}=2$
- ▶ Z_j : nombre d'électrons d'élément j
- ▶ f'_j, f''_j : correction de dispersion réelle/imaginaire pour élément j

Pour les neutrons la relation suivante est valable :

$$n(z) = 1.0 - \frac{\lambda^2}{2\pi} \rho(z) = 1.0 - \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum n_j(z) (b_{j,\text{coh}} + i b_{j,\text{abs}})$$

où :

- ▶ ρ : la densité de longueur de diffusion
- ▶ n_j : le nombre d'atomes par volume unitaire pour élément j
- ▶ b_j : longueur de diffusion du nucléus j

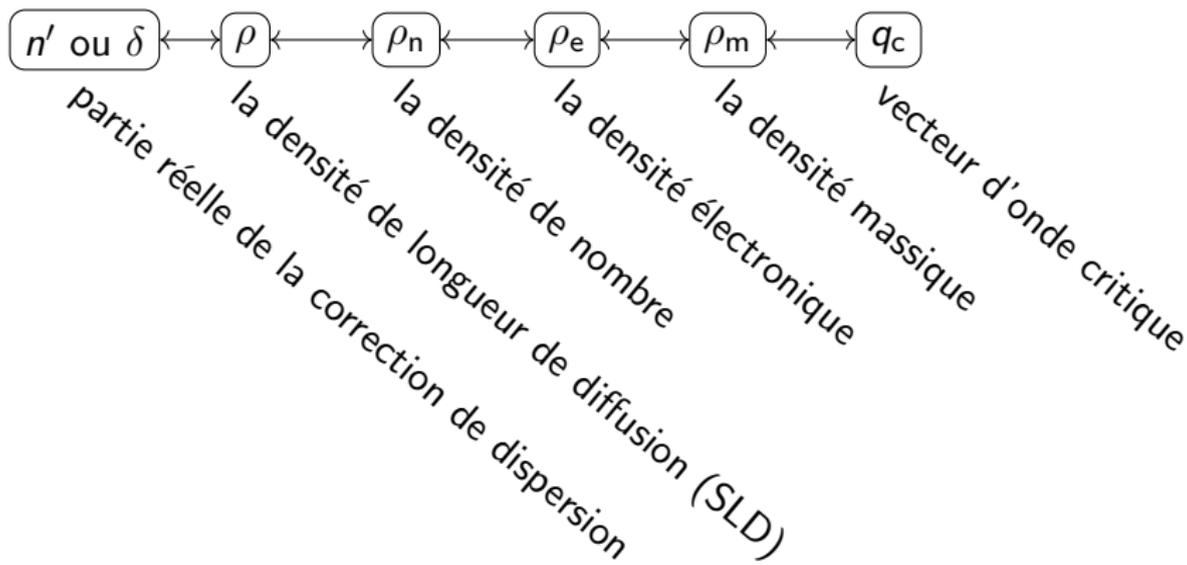
Indice de réfraction :

$$n = 1.0 - \delta - i\beta$$

Indice de réfraction :

$$n = 1.0 - \delta - i\beta$$

La partie réelle de l'indice : l'information principale



Formules de conversion entre l'indice et les densités

Indice de réfraction $n = 1.0 - \delta - i\beta$; SLD $\rho = \rho' + i\rho''$

Entre δ et ρ :

$$\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} \rho'$$

Entre δ et ρ_e :

$$\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_0 \rho_e$$

Entre δ et ρ_n :

$$\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_0 \rho_n \sum c_j (Z_j + f'_j)$$

Entre δ et ρ_m :

$$\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_0 N_A \rho_m \frac{\sum c_j (Z_j + f'_j)}{\sum c_j A_j}$$

Formules de conversion entre l'indice et le vecteur d'onde critique

Loi de Snell - Descartes : $n \cos \theta' = \cos \theta$

Définition de l'angle critique (car $n < 1$) : $\cos \theta_c = n$

Expansion Taylor : $\cos \theta_c \approx 1 - \theta^2/2$

Entre θ_c et δ :

$$\theta_c = \sqrt{2\delta}$$

Entre q_c et δ :

$$q_c = \frac{4\pi}{\lambda} \sqrt{2\delta}$$

Entre q_c et ρ_e :

$$q_c = 4\sqrt{\pi\rho_e r_0} \approx 0.03763\sqrt{\rho_e} \text{ \AA}$$

Entre q_c et ρ :

$$q_c = 4\sqrt{\pi\rho'} \approx 7.088\sqrt{\rho'}$$

Les convertisseurs SLD $\rho \leftrightarrow \rho_m$

- ▶ SLD calculator :
<https://www.ncnr.nist.gov/resources/activation/>
 - ▶ $\rho_m \rightarrow$ SLD
 - ▶ rayons-X (rayonnement Cu et Mo) et neutrons
- ▶ *REFLEX*
 - ▶ $\rho_m \rightarrow q_c$
 - ▶ rayons-X et neutrons
 - ▶ database
- ▶ *REFLECTTOOLS*
 - ▶ $\rho_m \rightarrow$ SLD
 - ▶ SLD $\rightarrow \rho_m$

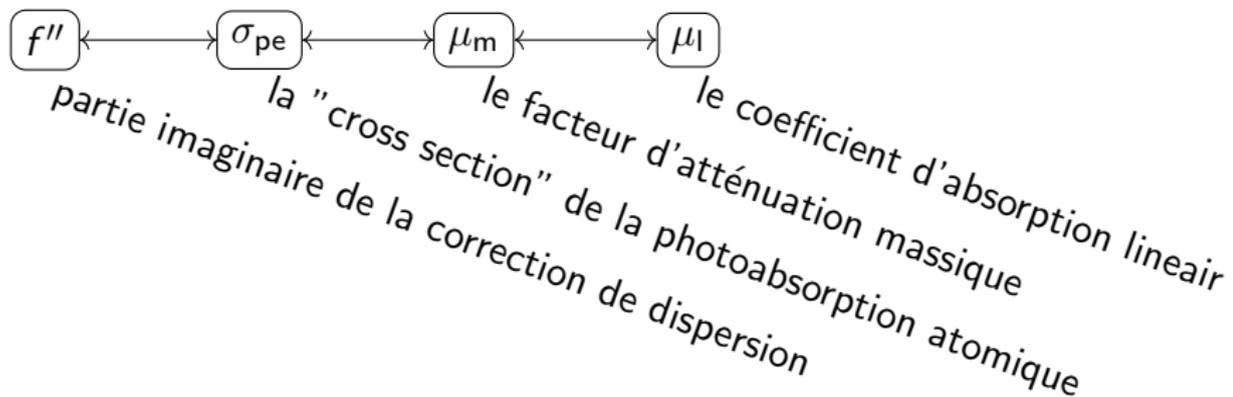
Indice de réfraction :

$$n = 1.0 - n' - in'' = 1.0 - \delta - i\beta$$

Indice de réfraction :

$$n = 1.0 - n' - in'' = 1.0 - \delta - i\beta$$

Absorption et rayons-X : une confusion babelique !



Formules de conversion pour les coefficients d'absorption

La "cross section" de la photoabsorption atomique (unité cm^2)

$$\sigma_{pe} = \frac{4\pi r_0 f''}{k_0} = 2\lambda r_0 f''$$

Le facteur d'atténuation massique (c'est σ_{pe} par gramme, unité cm^2/g) :

$$\mu_m = N_A \sigma_{pe} / A$$

Le coefficient d'absorption linéaire (c'est μ_m pour un composé multi-éléments par unité de volume, unité cm^{-1}) :

$$\mu_l = \rho_n \sum c_j \sigma_{pe,j} = \rho_m \frac{\sum c_j A_j \mu_{m,j}}{\sum c_j A_j} = \rho_m \sum x_j \mu_{m,j}$$

Pertinence physique : la valeur réciproque de μ_l , le facteur d'atténuation, est la longueur après l'intensité est réduite d'un facteur $1/e$.

La relation master

$$n(z) = 1.0 - \delta - i\beta = 1.0 - \frac{\lambda^2 r_0}{2\pi} N_A \rho_m \frac{\sum c_j (Z_j + f'_j)}{\sum c_j A_j} - \frac{i\mu_1 \lambda}{4\pi}$$

Angle critique :

$$\cos \theta_c = n$$

Cette relation donne, avec $\cos \theta \approx 1.0 - \frac{\theta^2}{2}$:

$$\theta_c^2 = \frac{4\pi r_0}{k_0^2} N_A |\rho_m| \frac{\sum c_j (Z_j + f'_j)}{\sum c_j A_j} = \frac{\lambda^2}{\pi} |\rho| = \frac{\lambda^2 r_0}{\pi} |\rho_e|$$

Relation entre densité massique et partie imaginaire

$$n(z) = 1.0 - \delta - i\beta = 1.0 - \frac{\lambda^2 r_0}{2\pi} N_A \rho_m \frac{\sum c_j (Z_j + f'_j)}{\sum c_j A_j} - \frac{i\mu_1 \lambda}{4\pi}$$

$$n(z) = 1.0 - \delta - i\beta = 1.0 - \frac{\lambda^2}{2\pi} (\rho' + i\rho'')$$

$$\beta = \frac{\lambda^2 \rho''}{2\pi} = \frac{\mu_1 \lambda}{4\pi} = \rho_m \frac{\lambda}{4\pi} \frac{\sum c_j A_j \mu_{m,j}}{\sum c_j A_j}$$

Deux relations entre densité massique et observables

$$q_c = \sqrt{16\pi r_0 N_A \rho_m \frac{\sum c_j (Z_j + f_j')}{\sum c_j A_j}}$$

$$\beta = \frac{\lambda^2 \rho''}{2\pi} = \frac{\mu_l \lambda}{4\pi} = \frac{\rho_m \lambda}{4\pi} \frac{\sum c_j A_j \mu_{mj}}{\sum c_j A_j}$$

q_c et β (ou ρ' et ρ'') sont corrélés !

Cas d'un binaire PQ_x

Étant donné q_c, β , déterminez x :

$$x = \frac{\beta \Gamma (Z_P + f'_P) - q_c^2 A_P \mu_P}{q_c^2 A_Q \mu_Q - \beta \Gamma (Z_Q + f'_Q)}$$

avec

$$\Gamma = 64\pi^2 r_0 N_A / \lambda$$

$$n(E) = 1.0 - \delta - i\beta = 1.0 - \frac{\lambda^2 r_0}{2\pi} N_A \rho_m \frac{\sum c_j (Z_j + f'_j(E) + i f''_j(E))}{\sum c_j A_j}$$

Relation Kramers-Kronig entre $f'(E)$ et $f''(E)$:

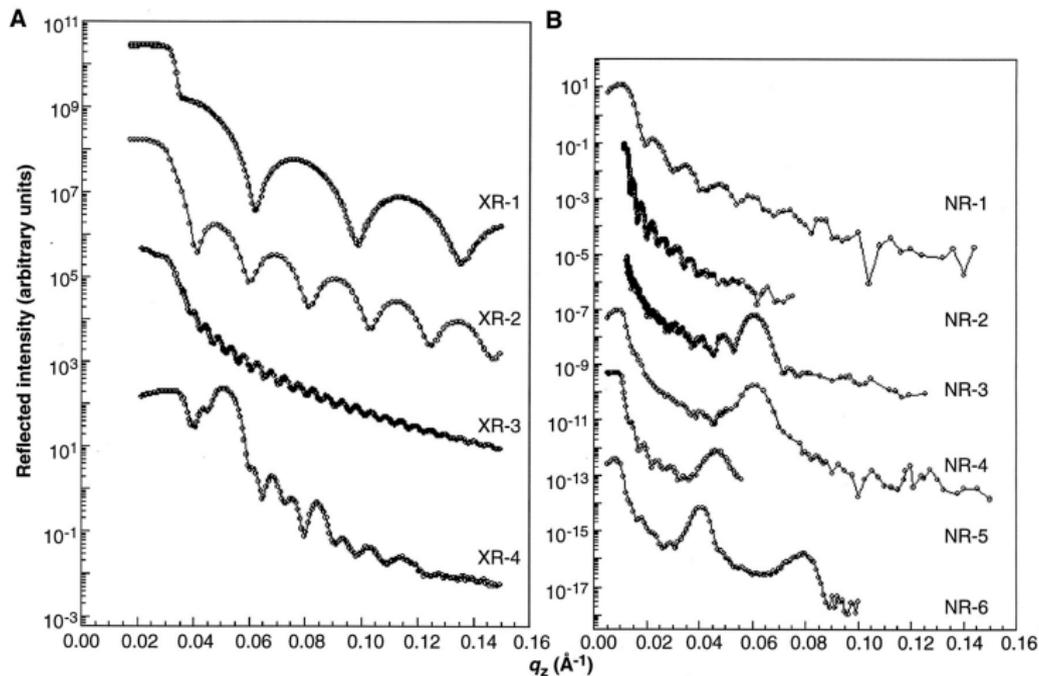
$$f'(E) = Z^* - \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{x f''(x)}{x^2 - E^2} dx$$

Que faire de cette corrélation entre q_c et β ?

- ▶ si les données sont médiocres : rien ! vous n'affinez pas β
- ▶ si les données sont excellentes : utiliser comme un outil de validation
- ▶ pour un composé binaire PQ_x : déterminer x

Vérification avec *REFLECTOOLS*

Une fois la courbe de réflectivité obtenue, comment l'analyser ?



Les phases perdues

En réflectivité comme en diffraction on mesure $I(\mathbf{q}) \propto |F(\mathbf{q})|^2$.

Ce "facteur de structure" $F(\mathbf{q})$ est facilement calculé à partir de la densité électronique :

$$F(\mathbf{q}) \propto \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

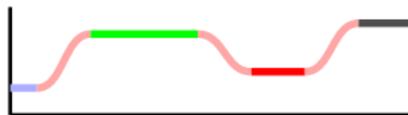
Le modèle $\rho(\mathbf{r})$ à chercher est directement lié au facteur de structure dans l'approximation de Born :

$$\rho(\mathbf{r}) \propto \int F(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{q}$$

$$F(\mathbf{q}) = |F(\mathbf{q})| e^{i\phi}; \phi \text{ n'est pas mesurée !}$$

Analyse classique - dépendant d'un modèle initial

Modèle initial $\rho(z)$



Minimisation $|r_{\text{obs}}(q) - r_{\text{cal}}(q)|$

Calcul $r(q)$ (Parratt)

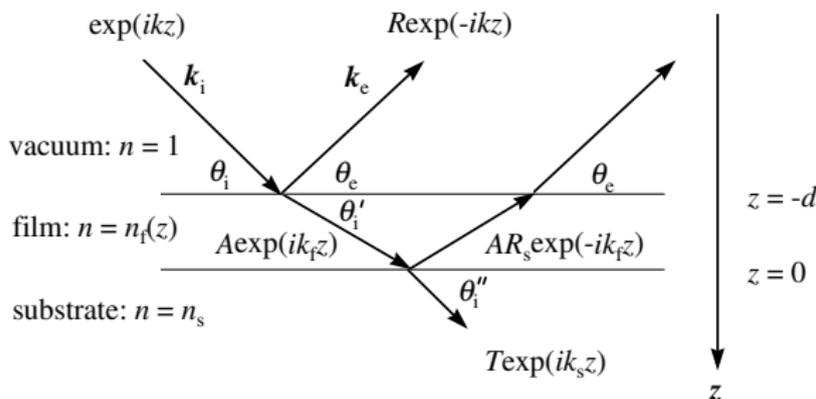


Comment faire la minimisation ?

- ▶ moindres carrés
- ▶ recuit simulé
- ▶ monte carlo
- ▶ algorithme génétique

La réflectivité se calcule de façon exacte par la formule de Parratt.
Il s'agit d'une formule récursive et non-linéaire qui rend son utilisation dans les méthodes d'optimisation difficile

La réflectivité calculée - la formule de Parrat



$$\psi(z) = \exp(ikz) + R \exp(-ikz), \quad z \leq -d \quad (1)$$

$$\psi(z) = A[\exp(ik_f z) + R_s \exp(-ik_f z)], \quad -d \leq z \leq 0 \quad (2)$$

$$\psi(z) = T \exp(ik_s z) \quad z \geq 0 \quad (3)$$

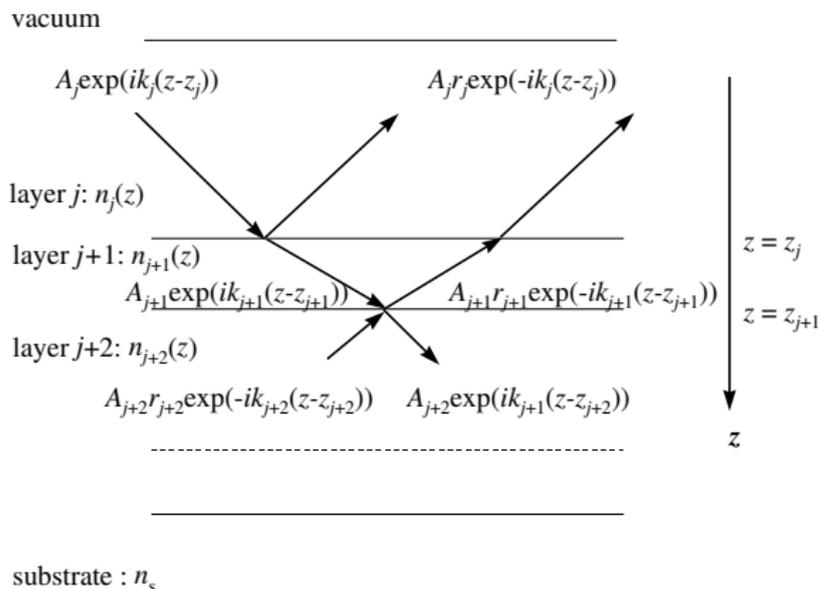
$$k_f = \sqrt{k_i^2 \sin^2 \theta - k_i^2 (1 - n_f)^2} \quad (4)$$

$$R = \frac{R_f + R_s e^{2ik_f d}}{1 + R_f R_s e^{2ik_f d}} e^{-2ikd}, \quad (5)$$

où R_s et R_f sont les réflectance de Fresnel du substrat et de la couche :

$$R_s = \frac{k_f - k_s}{k_f + k_s}, \quad (6)$$

$$R_f = F = \frac{k - k_f}{k + k_f} \quad (7)$$



La réflectivite de Fresnel pour chaque sous-couche :

$$F_{N+1} = \frac{q_N - q_{N+1}}{q_N + q_{N+1}}, \quad q = 2k$$

$$R_j = \frac{F_{j+1} + R_{j+1} e^{iq_{j+1} \Delta z_{j+1}}}{1 + F_{j+1} R_{j+1} e^{iq_{j+1} \Delta z_{j+1}}}$$

On commence par le substrat $j = N$ là où $R_{N+1} \equiv 0$ et par conséquent :

$$R_N = \frac{q_N - q_s}{q_N + q_s}$$

On calcule $R_{N-1} \cdots R_0$ et puis $r = |R_0|^2$

$$R_j = \frac{F_{j+1} + R_{j+1} e^{iq_{j+1} \Delta z_{j+1}}}{1 + F_{j+1} R_{j+1} e^{iq_{j+1} \Delta z_{j+1}}}$$

Où sont les paramètres à fitter :

- ▶ épaisseur : Δz_{j+1}
- ▶ densité : $q_j = q_0 n_j$
- ▶ rugosité : $R_j \Rightarrow R_j \exp(-q_{j-1} q_j \sigma_j^2)$

Les difficultés des moindres-carrés pour Parratt

- ▶ méthode non-linéaire *et* itérative
- ▶ les faux minima sont difficiles à éviter
- ▶ le point de départ doit être proche de la solution finale
- ▶ nombre maximal de couches : $N = 3$
- ▶ ajustement donc principalement manuellement

Comparaison des algorithmes

Rayon de convergence multidimensionnel :

$$\tau = \sqrt{\sum_i \left(\frac{p_i - p_{im}}{p_{im}} \right)^2}$$

τ	d	ρ	σ_1	σ_2	GA1	GA2	SA	S'plex	F'4c	P32	IMD
0.4	240.0	1.20	12.0	8.0	yes	yes	yes	yes	yes	yes	no
0.5	150.0	0.75	7.5	3.75	yes	yes	yes	yes	yes	no	no
2.5	450.0	2.25	22.5	11.25	yes	yes	yes	no	no	no	no
7.0	900.0	4.50	45.0	22.5	yes	yes	yes	no	no	no	no
15.0	1700	8.50	85.0	42.5	yes	yes	no	no	no	no	no

Modèle initial : $d = 200$, $\rho = 0.861$, $\sigma_1 = 10.0$, $\sigma_2 = 5.0$

Conclusion vis-à-vis la performance des algorithmes classiques

Les algorithmes génétiques sont à préférer, à la condition que la (multi)couche soit bien définie.

A comparison of modern data analysis methods for X-ray and neutron specular reflectivity data

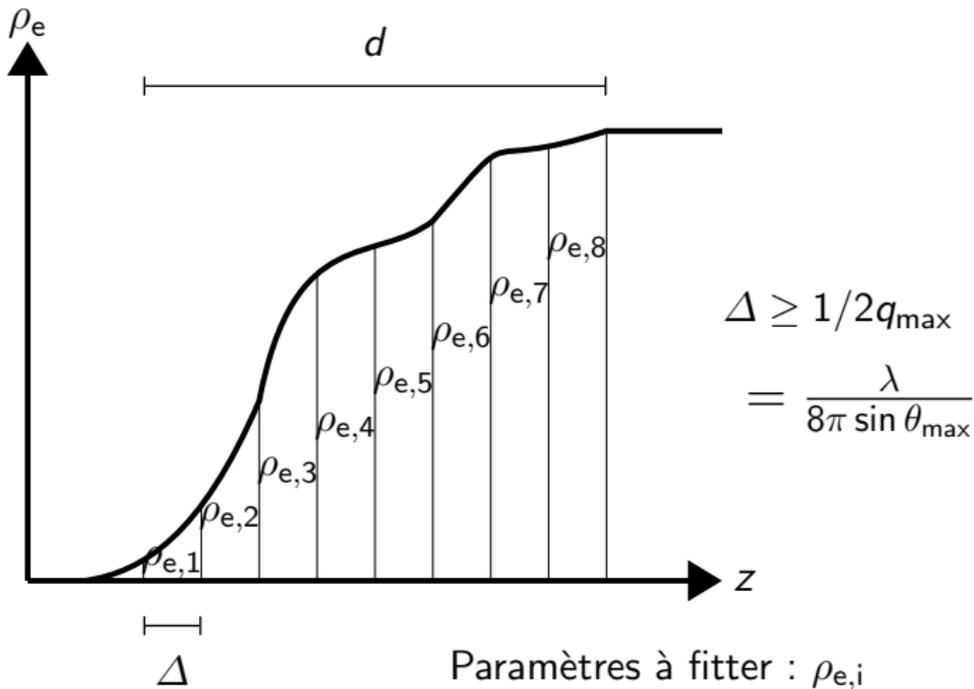
A. van der Lee, F. Salah, B. Harzallah, *J. Appl. Cryst.* (2007). **40**, 820-833

Quid aux méthodes (semi)-indépendantes du modèle initial ?

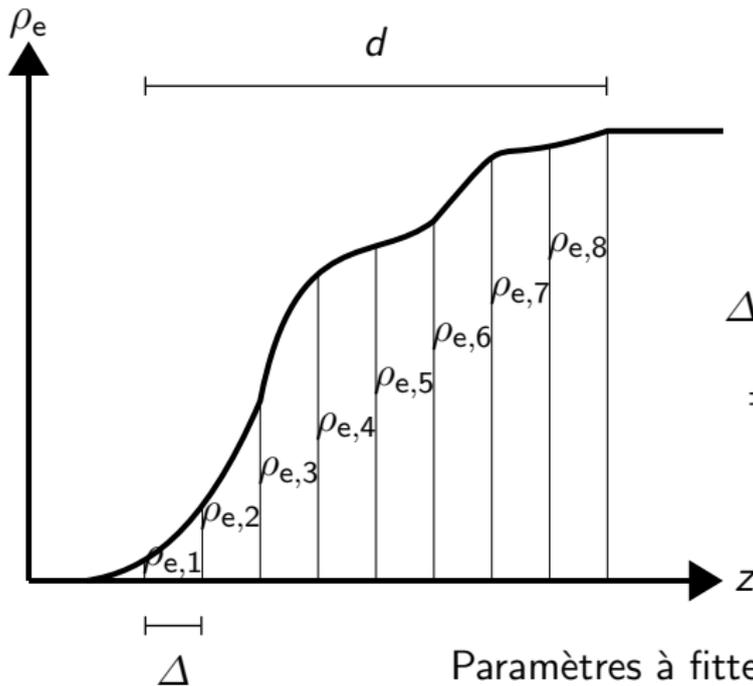
Comment faire la minimisation ?

- ▶ Méthode Parratt ou matricielle - la méthode exacte
- ▶ Distorted Wave Born Approximation
- ▶ Charge Flipping/ Box refinement
- ▶ affinement 'multi-slices' - Stochfit
- ▶ Transformée d'Hilbert

Méthode multislice



Méthode multislice



$$\Delta \geq 1/2q_{\max}$$

$$= \frac{\lambda}{8\pi \sin \theta_{\max}}$$

Ober

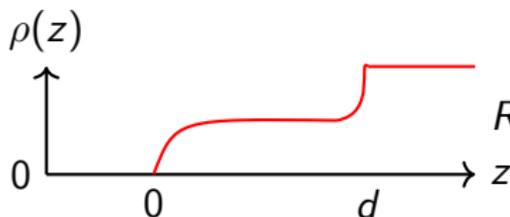
Stochfit

BA

DWBA

Une meilleure méthode de fit

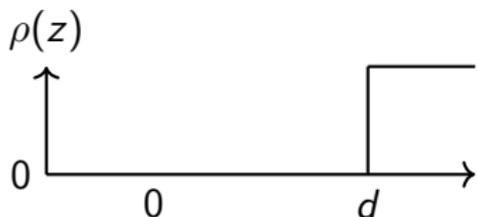
L'approximation de Born de l'onde distordue (DWBA) sert à modéliser la réflectivité pour un profil de densité général :



$$R = R_F + \frac{2\pi}{ik} \int_{-d}^0 (e^{ikz} + R_F e^{-ikz})^2 \rho(z) dz$$

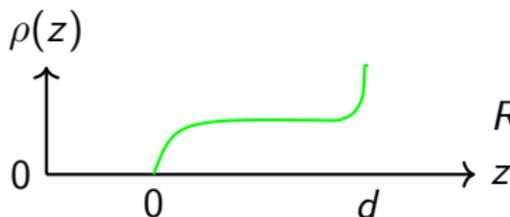
Une meilleure méthode de fit

L'approximation de Born de l'onde distordue (DWBA) sert à modéliser la réflectivité pour un profil de densité général :


$$R = R_F + \frac{2\pi}{ik} \int_{-d}^0 (e^{ikz} + R_F e^{-ikz})^2 \rho(z) dz$$

Une meilleure méthode de fit

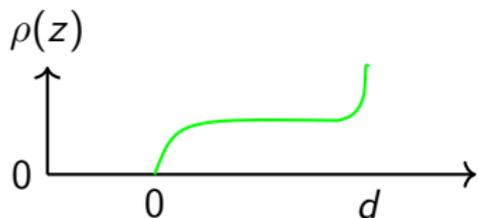
L'approximation de Born de l'onde distordue (DWBA) sert à modéliser la réflectivité pour un profil de densité général :



$$R = R_F + \frac{2\pi}{ik} \int_{-d}^0 (e^{ikz} + R_F e^{-ikz})^2 \rho(z) dz$$

Une meilleure méthode de fit

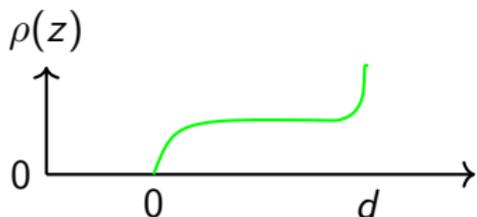
L'approximation de Born de l'onde distordue (DWBA) sert à modéliser la réflectivité pour un profil de densité général :


$$R = R_F + \frac{2\pi}{ik} \int_{-d}^0 (e^{ikz} + R_F e^{-ikz})^2 \rho(z) dz$$

Il s'agit de la première perturbation sur la réflectivité connue du substrat (R_F).

Une meilleure méthode de fit

L'approximation de Born de l'onde distordue (DWBA) sert à modéliser la réflectivité pour un profil de densité général :



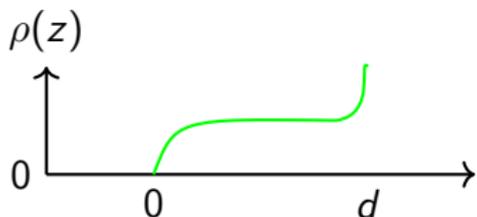
$$R = R_F + \frac{2\pi}{ik} \int_{-d}^0 (e^{ikz} + R_F e^{-ikz})^2 \rho(z) dz$$

Il s'agit de la première perturbation sur la réflectivité connue du substrat (R_F).

Alternativement, on peut faire une perturbation sur la réflectivité connue d'un substrat plus une couche d'une densité constante (R_0) :

Une meilleure méthode de fit

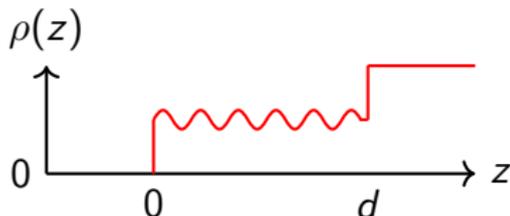
L'approximation de Born de l'onde distordue (DWBA) sert à modéliser la réflectivité pour un profil de densité général :



$$R = R_F + \frac{2\pi}{ik} \int_{-d}^0 (e^{ikz} + R_F e^{-ikz})^2 \rho(z) dz$$

Il s'agit de la première perturbation sur la réflectivité connue du substrat (R_F).

Alternativement, on peut faire une perturbation sur la réflectivité connue d'un substrat plus une couche d'une densité constante (R_0) :



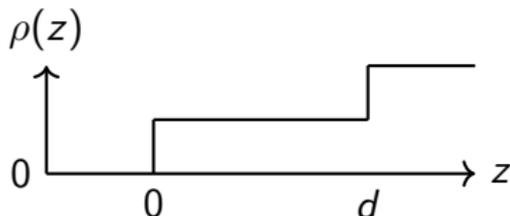
Une meilleure méthode de fit

L'approximation de Born de l'onde distordue (DWBA) sert à modéliser la réflectivité pour un profil de densité général :

$$R = R_F + \frac{2\pi}{ik} \int_{-d}^0 (e^{ikz} + R_F e^{-ikz})^2 \rho(z) dz$$

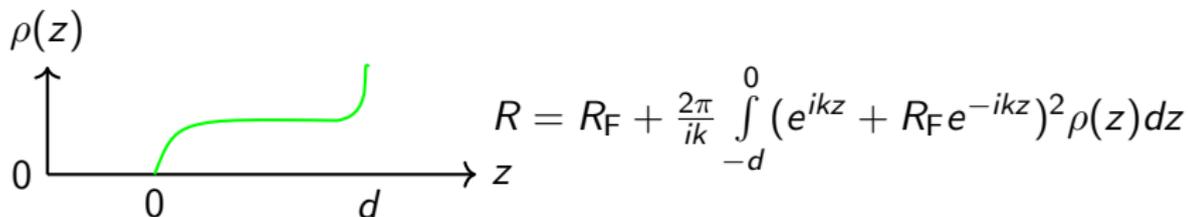
Il s'agit de la première perturbation sur la réflectivité connue du substrat (R_F).

Alternativement, on peut faire une perturbation sur la réflectivité connue d'un substrat plus une couche d'une densité constante (R_0) :



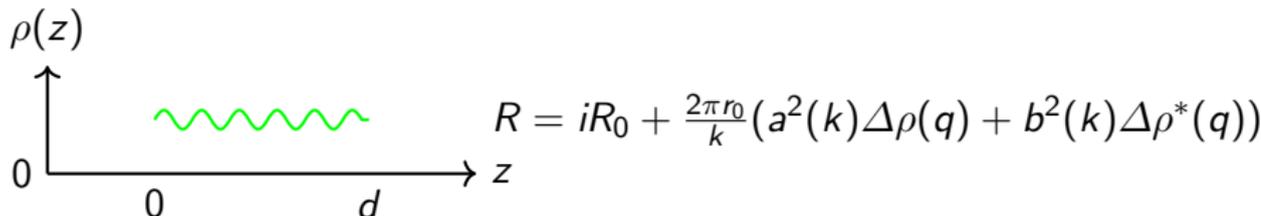
Une meilleure méthode de fit

L'approximation de Born de l'onde distordue (DWBA) sert à modéliser la réflectivité pour un profil de densité général :



Il s'agit de la première perturbation sur la réflectivité connue du substrat (R_F).

Alternativement, on peut faire une perturbation sur la réflectivité connue d'un substrat plus une couche d'une densité constante (R_0) :



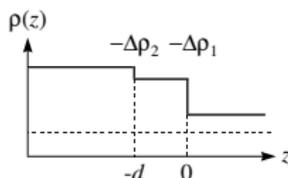
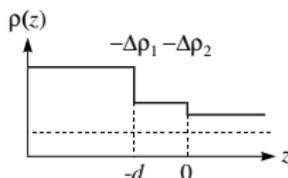
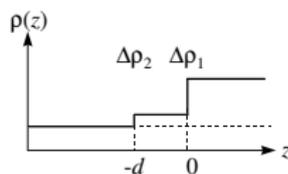
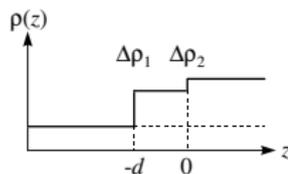
Approximation de Born - approximation cinématique

- ▶ Uniquement valable pour les angles $\theta > 3\theta_c$
- ▶ Relation densité \iff facteur de structure par transformée de Fourier
- ▶ Problèmes d'unicité

$$r = \left(\frac{4\pi\rho_\infty}{q^2} \right)^2 \left| \frac{1}{\rho_\infty} \int \frac{d\rho}{dz} e^{iqz} dz \right|^2 \propto \frac{1}{q^4}$$

$$r = \left(\frac{4\pi}{q^2} \right)^2 \left| \mathcal{F}[\rho'(z)] \right|^2$$

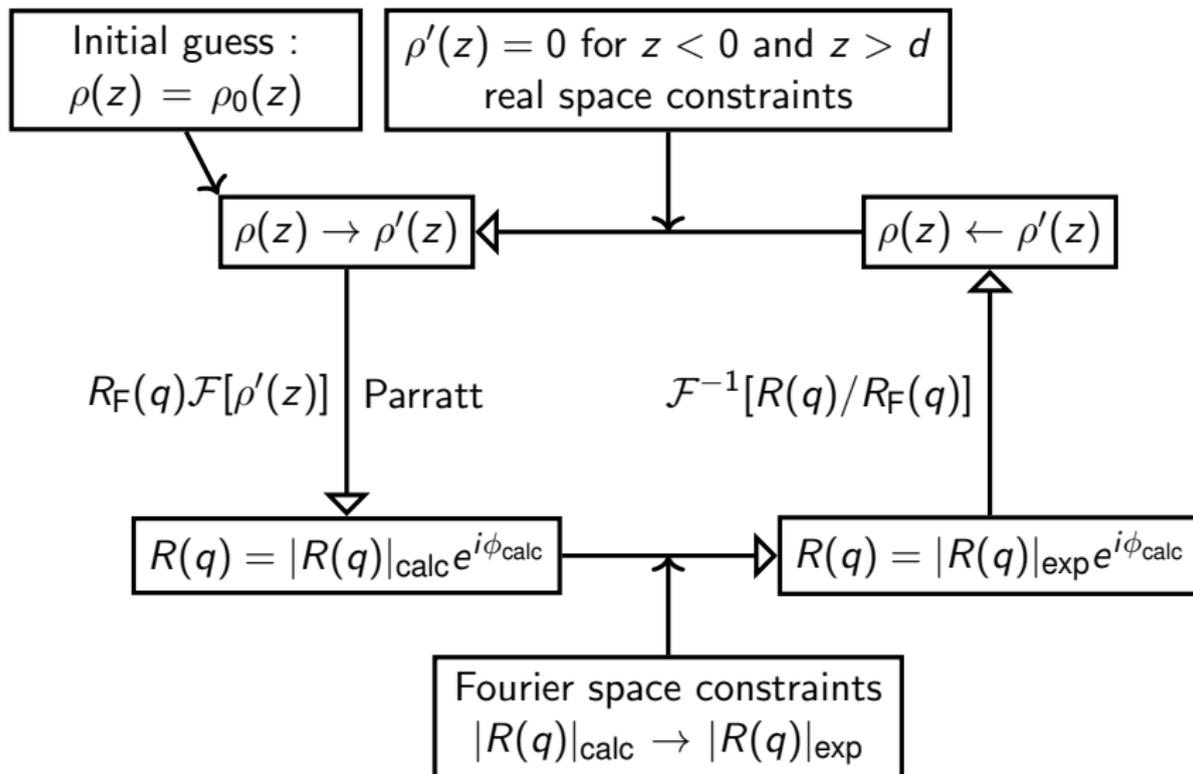
Unicité



$$|F(q)|^2 = |\Delta\rho_1 + \Delta\rho_2 e^{iqd}|^2 = \Delta\rho_1^2 + \Delta\rho_2^2 + \Delta\rho_1 \Delta\rho_2 \cos(2qd)$$

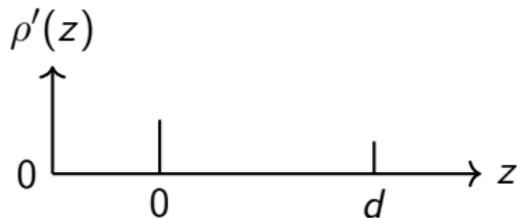
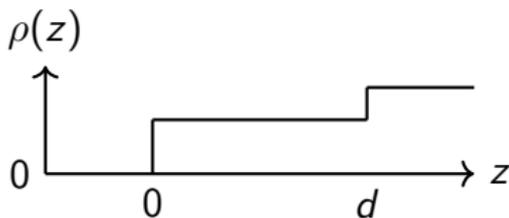
$$r(q) = r_F(q) |F(k)|^2 = \frac{16\pi^2}{q^4} (\Delta\rho_1^2 + \Delta\rho_2^2 + \Delta\rho_1 \Delta\rho_2 \cos(2qd))$$

Méthode itérative en espace direct et Fourier



Méthodes itératives en réflectométrie

- box refinement : $\rho'(z) = 0$ for $z < 0$ and $z > d$



Exemples des 'fits' en utilisant des méthodes alternatives

Quantification de l'accord du fit

Facteur global :

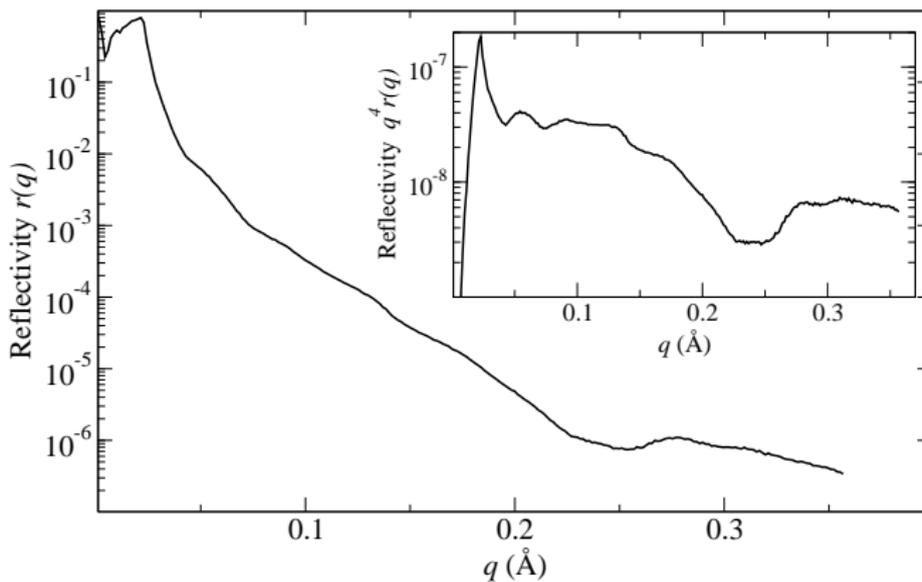
$$wR = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (\log_{10} r_{\text{exp},i} - \log_{10} r_{\text{cal},i})^2}{(\sum_i w_i \log_{10} r_{\text{exp},i})^2}}$$

Facteurs locaux :

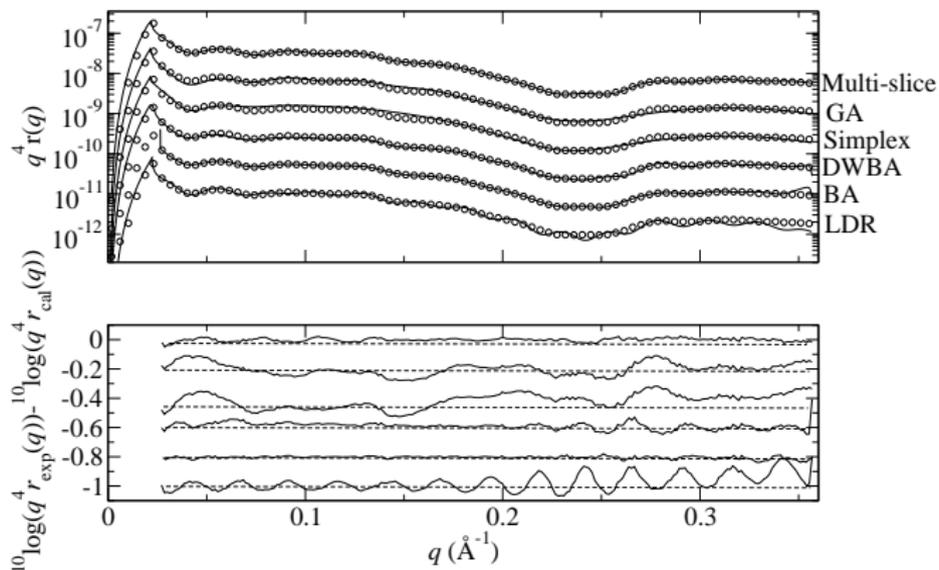
$$\Delta(q) = \log_{10} r_{\text{exp}}(q) - \log_{10} r_{\text{cal}}(q)$$

$$\Delta(q) = \log_{10} q^4 r_{\text{exp}}(q) - \log_{10} q^4 r_{\text{cal}}(q)$$

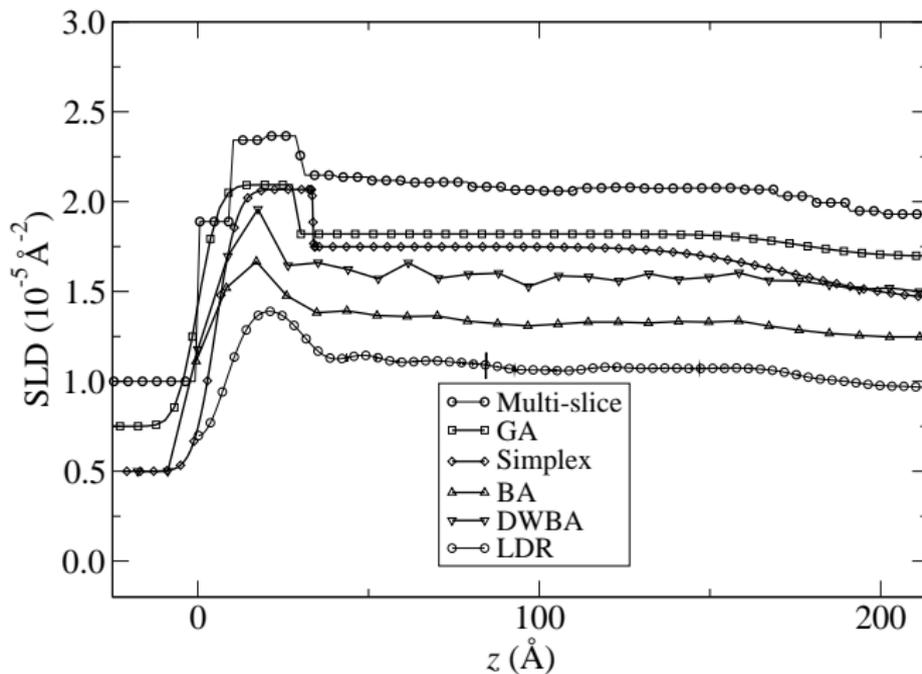
Réflectivité de la C-cadhérine (protéine) sur l'eau



Les fits



Les profils



Résolution du problème de phases par la transformée d'Hilbert

La transformée de Fourier (susceptibilité) $\chi(\omega) = a(\omega) + ib(\omega)$ d'une fonction causale de réponse $G(\tau)$ (alors $G(\tau) \equiv 0$ pour $\tau < 0$) satisfait :

$$a(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{b(\varphi)}{\omega - \varphi} d\varphi \quad b(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{a(\varphi)}{\omega - \varphi} d\varphi$$

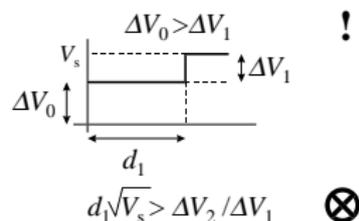
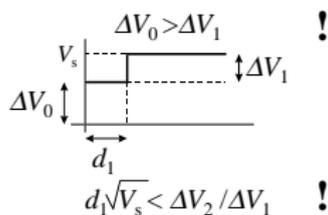
(relations de Kramers-Kronig)

$\rho(z)$ (et $\frac{d\rho(z)}{dz}$) sont des fonctions causales : $\rho(z) \equiv 0 \quad z < 0!!$

$$G(\tau) \longleftrightarrow \rho(z) \quad \chi(\omega) \longleftrightarrow R(\theta)$$

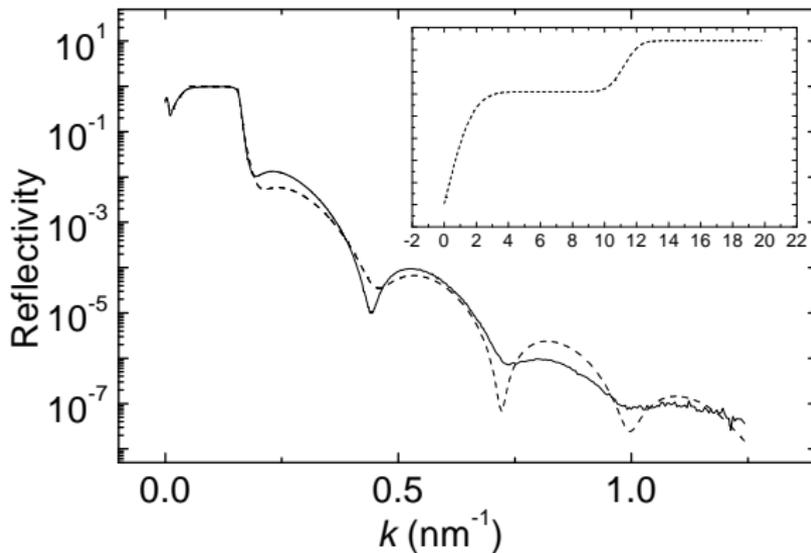
Les relations KK ne peuvent être appliquées si $R(\mathbf{q})$ continuée analytiquement ne contient pas de zéros dans la moitié supérieure du plan complexe

- Théorie cinématique (W. L. Clinton) : $\Delta V_1 < \Delta V_0$; d_1 n'intervient pas.

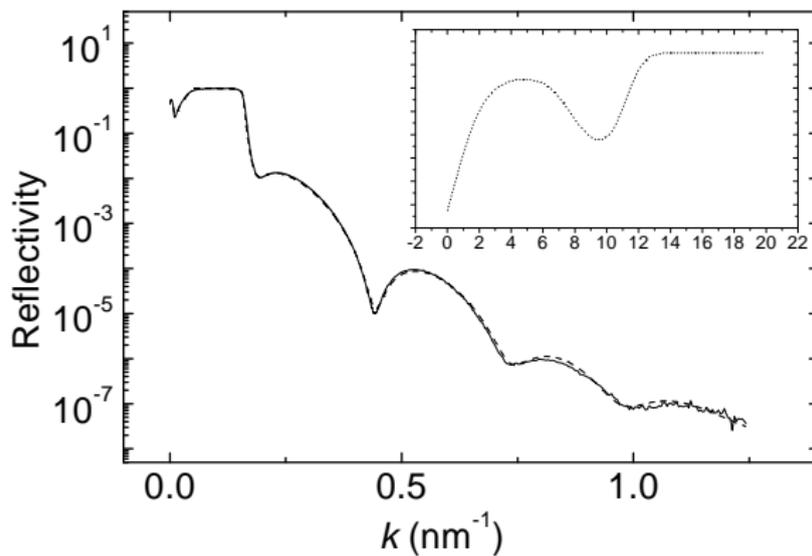


- Théorie dynamique (A. van der Lee) : $d_1 \sqrt{V_s} \lesssim \Delta V_1 / \Delta V_0$

10 nm couche de carbone - couche simple



10 nm couche de carbone - profil KK



Les logiciels

Comment faire la minimisation ?

- ▶ *IMD*
 - ▶ spéculaire/hors spéculaire
 - ▶ 2 méthodes de minimisation : moindres carrés
 - ▶ tables optiques exhaustives
 - ▶ fit sur densité massique ou indice optique, épaisseur, rugosités
 - ▶ fit sur paramètres 'non-modèle' - facteur d'échelle etc.
 - ▶ couches/multicouches
- ▶ *MOTOFIT*
 - ▶ spéculaire
 - ▶ calculateur SLD/ ρ_m
 - ▶ fit sur SLD, épaisseurs
 - ▶ algorithme génétique et classique

Les logiciels

Comment faire la minimisation ?

▶ *REFLEX*

- ▶ spéculaire (neutron & rayons-X)
- ▶ différentes méthodes d'optimisation classique
- ▶ tables optiques exhaustives
- ▶ fit sur q_c , β , épaisseurs, rugosités
- ▶ fit sur paramètres 'non-modèle' - facteur d'échelle etc.
- ▶ couches/multicouches
- ▶ correction pour effets géométriques
- ▶ rayons-X mous : réflectivité dépend de la polarisation

Les logiciels

Comment faire la minimisation ?

- ▶ *STOCHFIT*
 - ▶ spéculaire
 - ▶ affinement 'multi-slices' (permet de détecter des gradients de densité)
 - ▶ fit par moindres carrés, fit 'stochastique'
 - ▶ fit sur SLD, épaisseurs

Travaux dirigés

Démonstrations et exercices

- ▶ Démonstration de l'utilisation de *REFLEX*
- ▶ Simulations
 - ▶ influence de l'épaisseur sur q_c
 - ▶ influence de β sur q_c
 - ▶ effet de paramètres instrumentaux sur la réflectivité observée
 - ▶ effet de la rugosité sur la réflectivité
 - ▶ limite supérieure d'épaisseurs mesurables
- ▶ Fits classiques
 - ▶ couche organique de 1000 Å - données simulées
 - ▶ couche de ZnS sur Si - pas guidé dans tutorial
 - ▶ couche de silice de 1000 Å - données expérimentales
 - ▶ détection de sur-structures - *STOCHFIT*
- ▶ Fits génétiques : *MOTOFIT* (pour les plus courageux)