

# Terminologie et méthodes de fit en réflectométrie de rayons-X

A. van der Lee

Institut Européen des Membranes  
Montpellier

septembre 2014; màj septembre 2018

## 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'.

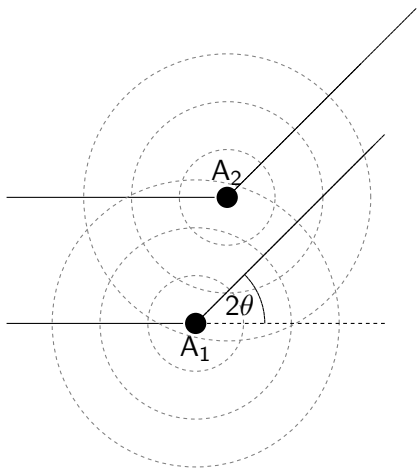
La réflectométrie est une technique relativement récente et est utilisée par des physiciens, chimistes, et des biologistes. Chacun a développé son propre langage : c'est une des raisons pourquoi les publications sont parfois difficiles à comprendre.

## Standardisation souhaitée

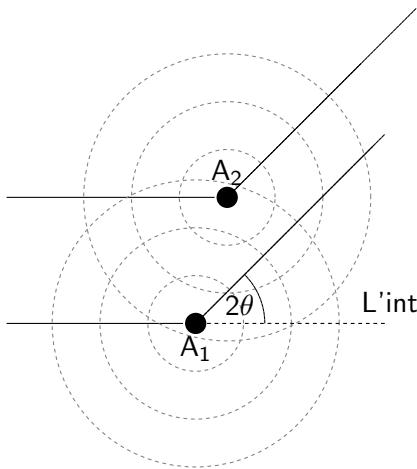
- ▶ En cristallographie c'est le " Crystallographic Information Framework" (CIF) qui a standardisé toute une technique.
- ▶ En réflectométrie il y a un projet de standardisation en cours (rfCIF).
- ▶ Le *NIST* est en train de développer des étalons pour la réflectométrie
- ▶ Le groupe VAMAS organise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

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

## Un peu de physique



## Un peu de physique

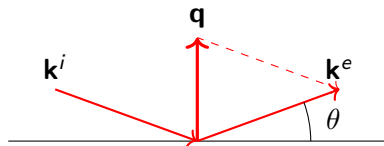


L'interaction photon - électron est gouvernée par

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

(l'équation de Schrödinger)

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

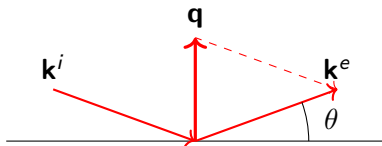


$$k = k_0 \sin \theta = 2\pi \sin \theta / \lambda$$

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

$q$  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*

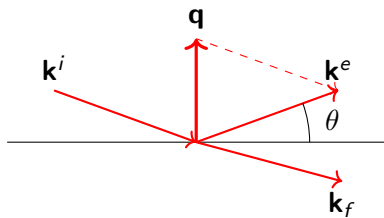
## Le potentiel de diffusion $V$

Le potentiel de diffusion  $V(z)$  est exprimé, comme  $k^2$ , en unités  $\text{\AA}^{-2}$ , 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 :

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

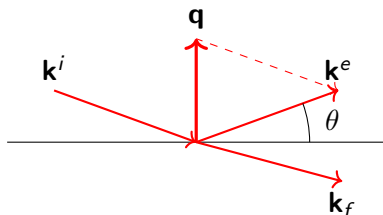


vide  $\Rightarrow V(z) = 0 \Rightarrow n(z) = 1$

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 ( $0.2\text{\AA} \lesssim \lambda \lesssim 6.0\text{\AA}$ ) la relation suivante est valable :

$$n(z) = 1.0 - \frac{2\pi r_0}{k_0^2} \rho_n(z) \sum c_j (Z_j + f'_j + if''_j)$$

où :

- ▶  $r_0$  : rayon classique de l'électron (Thomson)
- ▶  $\rho_n$  : le nombre d'atomes par volume unitaire
- ▶  $c_j$  : le poids relatif d'élément  $j$  dans la formule chimique  $c_1A c_2B c_3C \dots$ . Ex. :  $\text{SiO}_2 \Rightarrow c_{\text{Si}}=1 ; c_{\text{O}}=2$
- ▶  $Z_j$  : le nombre d'électrons d'élément  $j$
- ▶  $f'_j$  : la correction de dispersion réelle pour élément  $j$
- ▶  $f''_j$  : la correction de dispersion imaginaire pour élément  $j \Rightarrow$  absorption

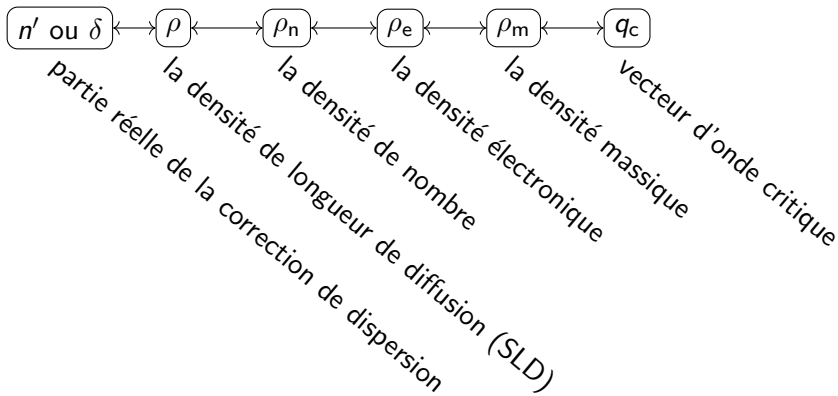
Indice de réfraction :

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

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

Entre  $\delta$  et  $\rho$  :

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

Entre  $\delta$  et  $\rho_e$  :

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

Entre  $\delta$  et  $\rho_n$  :

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

Entre  $\delta$  et  $\rho_m$  :

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

## 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  $\theta_c$  et  $\delta$  :

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

Entre  $q_c$  et  $\delta$  :

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

Entre  $q_c$  et  $\rho_e$  :

$$q_c = 0.0375 \sqrt{\rho_e}$$

Entre  $q_c$  et  $\rho$  :

$$q_c = 7.088 \sqrt{\rho}$$

## Les convertisseurs SLD $\rho \leftrightarrow \rho_m$

- ▶ SLD calculator :

<https://www.ncnr.nist.gov/resources/activation/>

- ▶  $\rho_m \longrightarrow$  SLD

- ▶ rayons-X (rayonnement Cu et Mo) et neutrons

- ▶ REFLEX

- ▶  $\rho_m \longrightarrow q_c$

- ▶ rayons-X et neutrons

- ▶ database

- ▶ RefTools

- ▶  $\rho_m \longrightarrow$  SLD

- ▶ SLD  $\longrightarrow \rho_m$

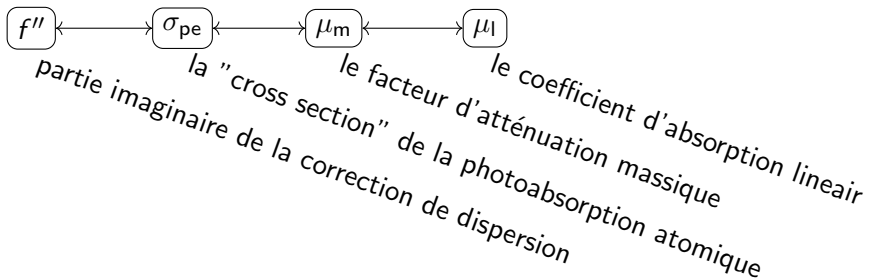
Indice de réfraction :

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

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  $\text{cm}^2$ )

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

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

$$\mu_{\text{m}} = N_{\text{A}}\sigma_{\text{pe}}/A$$

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

$$\mu_{\text{l}} = \rho_{\text{n}} \sum c_j \sigma_{\text{pe},j} = \rho_{\text{m}} \frac{\sum c_j A_j \mu_{\text{m},j}}{\sum c_j A_j} = \rho_{\text{m}} \sum x_j \mu_{\text{m},j}$$

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

## La relation master

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

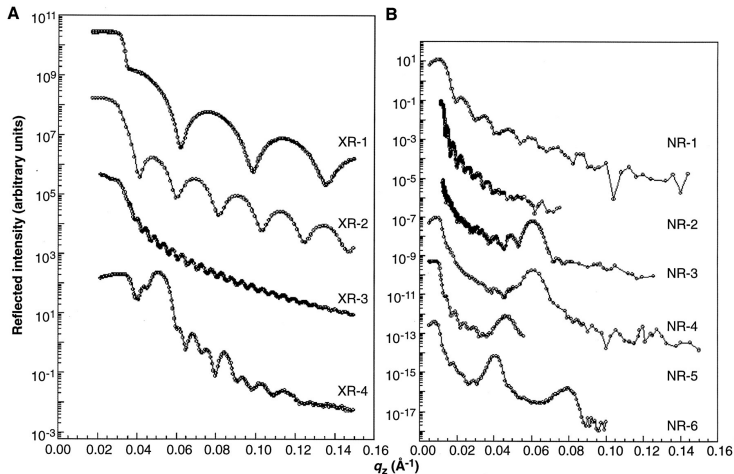
Angle critique :

$$\cos \theta_c = n$$

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

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

# 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 :

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

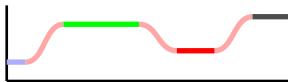
Le modèle  $\rho(\mathbf{r})$  à chercher est directement lié au facteur de structure dans l'approximation de Born :

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

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

# Analyse classique - dépendant d'un modèle initial

Modèle initial  $\rho(z)$



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

Calcul  $r(q)$  (Parratt)

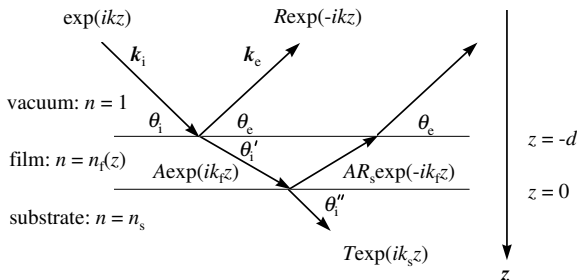


## Comment faire la minimisation ?

- ▶ 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 Parratt



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

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

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

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

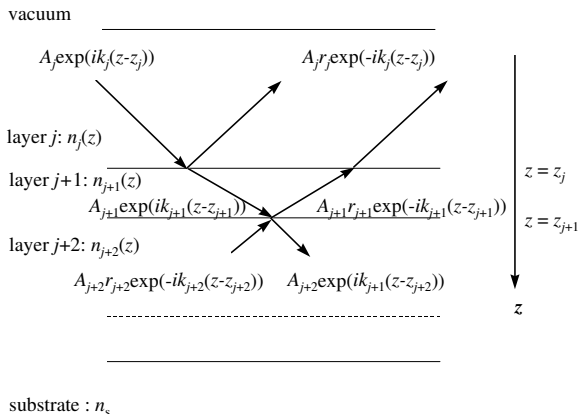
$$R = \frac{R_f + R_s e^{2ik_f d}}{1 + R_f R_s e^{2ik_f d}} e^{-2ikd}, \quad (5)$$

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 réflectivité 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 :  $\Delta z_{j+1}$
- ▶ 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 :

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

$\tau$	$d$	$\rho$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	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*

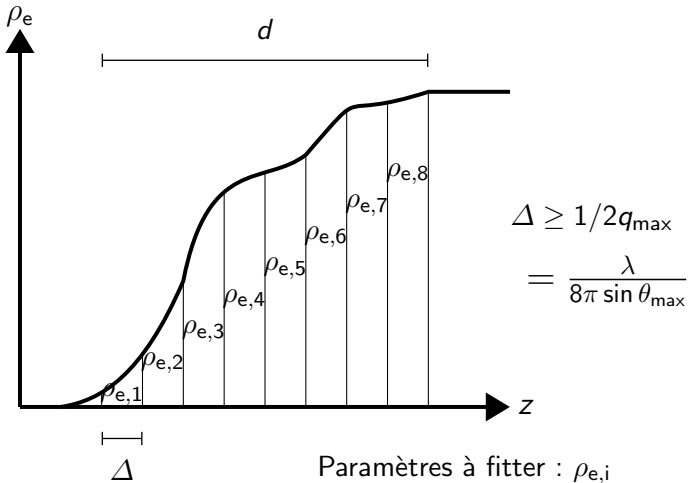
A. van der Lee, F. Salah, B. Harzallah, *J. Appl. Cryst.* (2007). **40**, 820-833

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

## Comment faire la minimisation ?

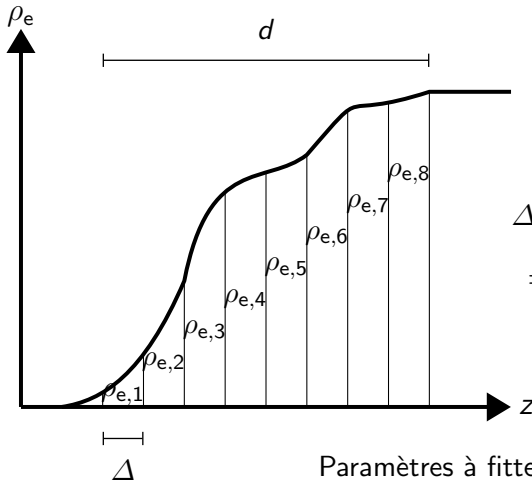
- ▶ Méthode Parratt - la méthode exacte
- ▶ Distorted Wave Born Approximation
- ▶ Charge Flipping/ Box refinement
- ▶ affinement 'multi-slices' - Stochfit
- ▶ Transformée d'Hilbert

## Méthode multislice





## Méthode multislice



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

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

Paramètres à fitter :  $\rho_{e,i}$

Ober

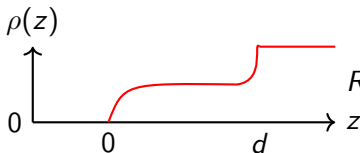
Stochfit

BA

DWBA

## Une meilleure méthode de fit

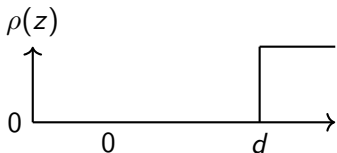
L'approximation de Born de l'onde distordue (DWBA) sert à modéliser la réflectivité pour un profil de densité général :



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

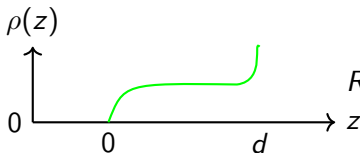
## Une meilleure méthode de fit

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

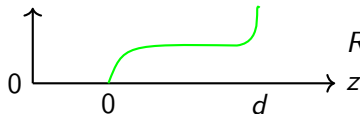
L'approximation de Born de l'onde distordue (DWBA) sert à modéliser la réflectivité pour un profil de densité général :



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

## 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 :

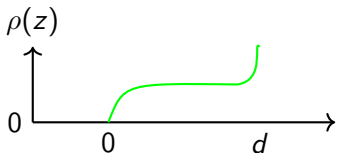
 $\rho(z)$ 

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

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 :



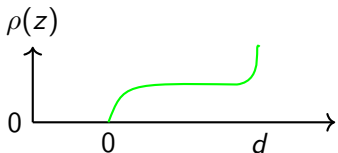
$$R = R_F + \frac{2\pi}{ik} \int_{-d}^0 (e^{ikz} + R_F e^{-ikz})^2 \rho(z) dz$$

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

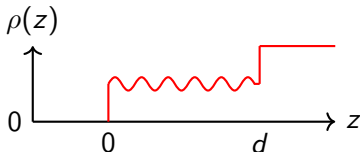
L'approximation de Born de l'onde distordue (DWBA) sert à modéliser la réflectivité pour un profil de densité général :



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

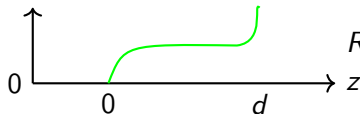
Il s'agit de la première perturbation sur la réflectivité connue du substrat ( $R_F$ ).

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

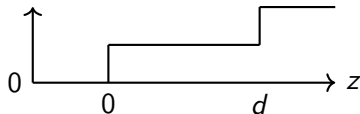
L'approximation de Born de l'onde distordue (DWBA) sert à modéliser la réflectivité pour un profil de densité général :

 $\rho(z)$ 


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

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

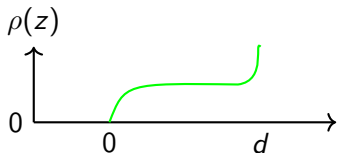
Alternativement, on peut faire une perturbation sur la réflectivité connue d'un substrat plus une couche d'une densité constante ( $R_0$ ) :

 $\rho(z)$ 




## Une meilleure méthode de fit

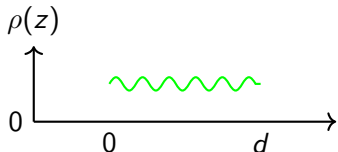
L'approximation de Born de l'onde distordue (DWBA) sert à modéliser la réflectivité pour un profil de densité général :



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

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 ( $R_0$ ) :



$$R = iR_0 + \frac{2\pi r_0}{k} (a^2(k) \Delta\rho(q) + b^2(k) \Delta\rho^*(q))$$

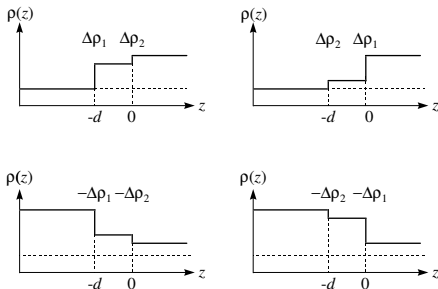
## Approximation de Born - approximation cinématique

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

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

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

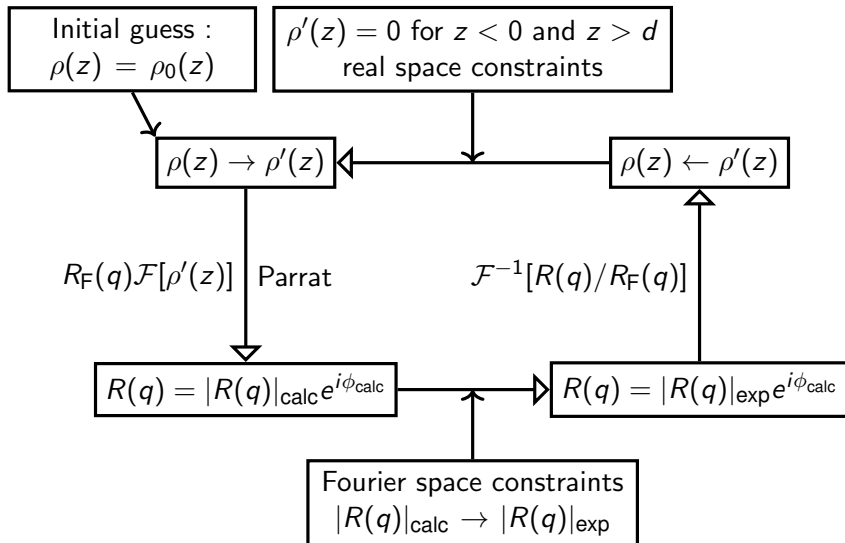
## Unicité



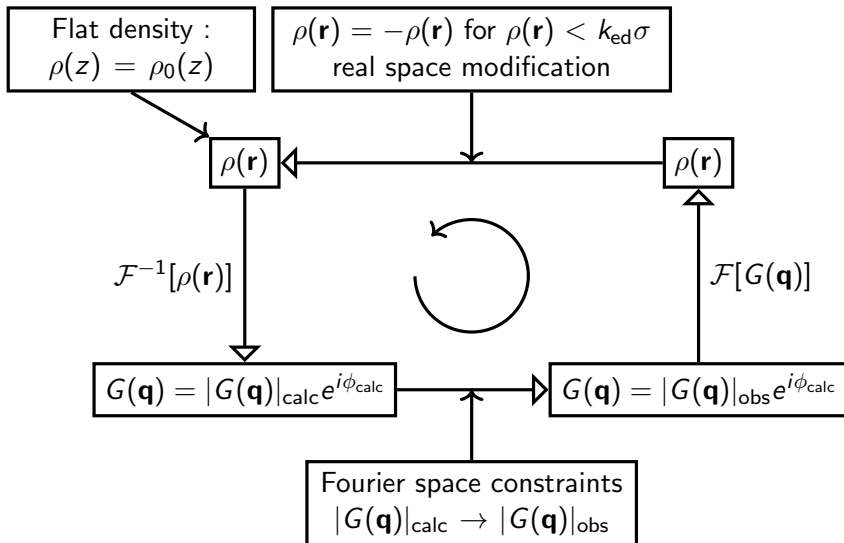
$$|F(q)|^2 = |\Delta\rho_1 + \Delta\rho_2 e^{iqd}|^2 = \Delta\rho_1^2 + \Delta\rho_2^2 + \Delta\rho_1 \Delta\rho_2 \cos(2qd)$$

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

## Charge flipping



# Excursion en diffraction sur mono-cristal et poudres



## Charge flipping

*Charge flipping (CF) is a **deceptively** simple structure-determination algorithm that solves the phase problem with much weaker assumptions than classical direct methods.*<sup>1</sup>

Charge flipping est une méthode 'dual-space' pour la résolution de structures qui bascule entre l'espace réel et réciproque par la transformée de Fourier, en appliquant des contraintes expérimentales en espace réciproque et en sondant l'espace de solutions par de fines perturbations en espace réciproque et réel

Ni information chimique, ni contraintes atomiques, ni symétrie cristalline est utilisée lors du phasage. Des relations probabilistiques comme utilisées en méthodes 'directes' sont absentes, c'est-à-dire la méthode est purement mathématique.

<sup>1</sup>G. Oszlányi and A. Sütő, *Acta Cryst.* (2008). A64, 123-134

# Est-ce que charge flipping marche ?

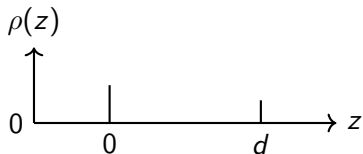
OUI

## Les applications

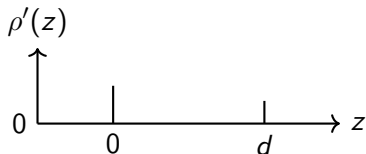
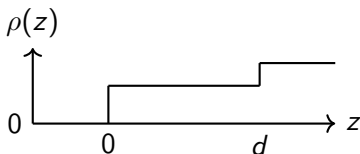
- ▶ diffraction sur mono-cristal (petites molécules)
- ▶ diffraction sur poudres
- ▶ diffraction de macromolécules (Dumas & Van der Lee (2008))
- ▶ diffraction électronique
- ▶ diffraction de surface ?

## Charge flipping et réflectométrie

- Charge flipping pour une structure cristalline 1D :  $\rho(z) = 0$  for  $z < 0$  and  $z > d$



- 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 :*

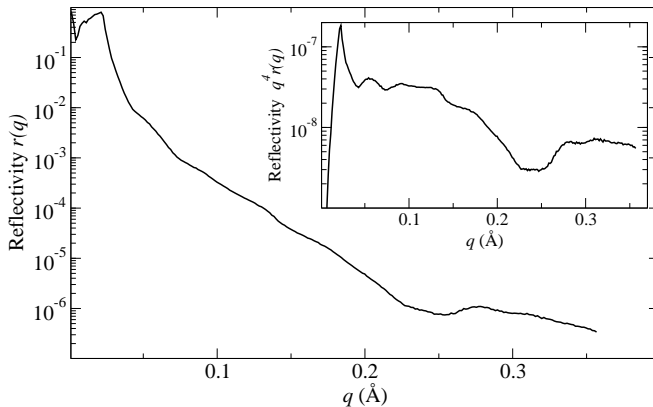
$$wR = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (\log_{10} r_{\text{exp},i} - \log_{10} r_{\text{cal},i})^2}{(\sum_i w_i \log_{10} r_{\text{exp},i})^2}}$$

*Facteurs locaux :*

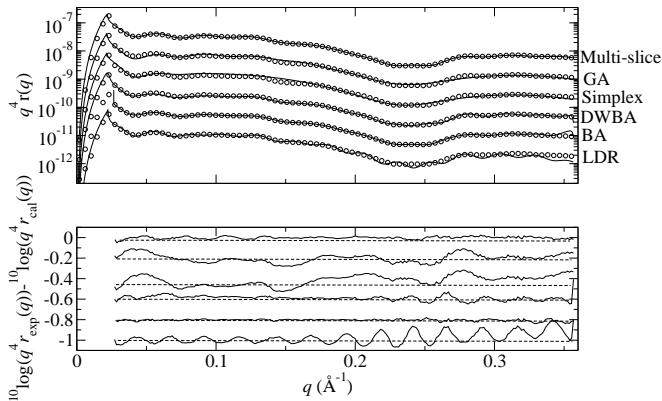
$$\Delta(q) = \log_{10} r_{\text{exp}}(q) - \log_{10} r_{\text{cal}}(q)$$

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

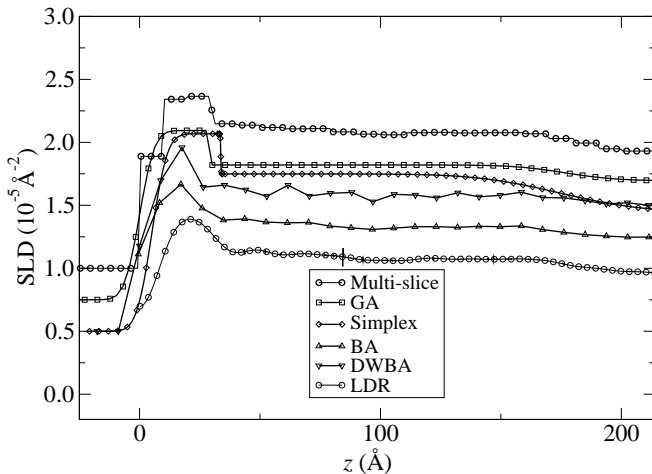
# Réflectivité de la C-cadhérine (protéine) sur l'eau



# 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 :

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

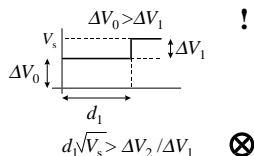
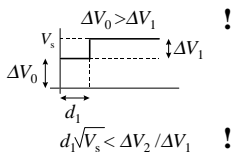
(relations de Kramers-Kronig)

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

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

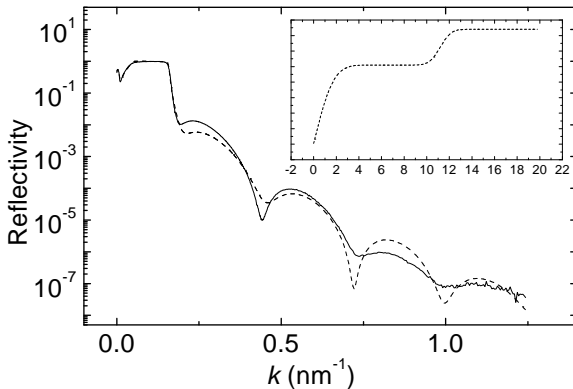
Les relations KK ne peuvent être appliquées si  $R(\mathbf{q})$  continuée analytiquement ne contient pas de zéros dans la moitié supérieure du plan complexe

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

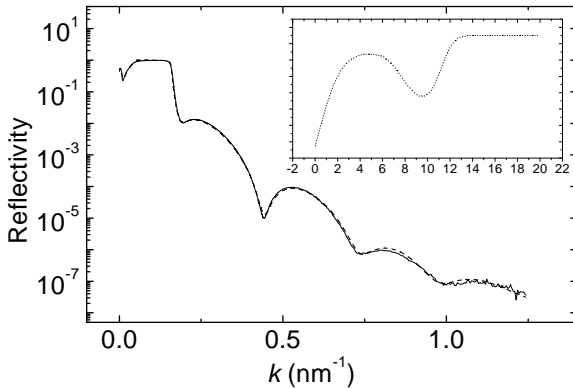


- Théorie dynamique (A. van der Lee) :  $d_1 \sqrt{V_s} \lesssim \Delta V_1 / \Delta V_0$

# 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/ $\rho_m$
  - ▶ 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  $q_c$ ,  $\beta$ , 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