

Analyse structurale par diffraction x monocristal

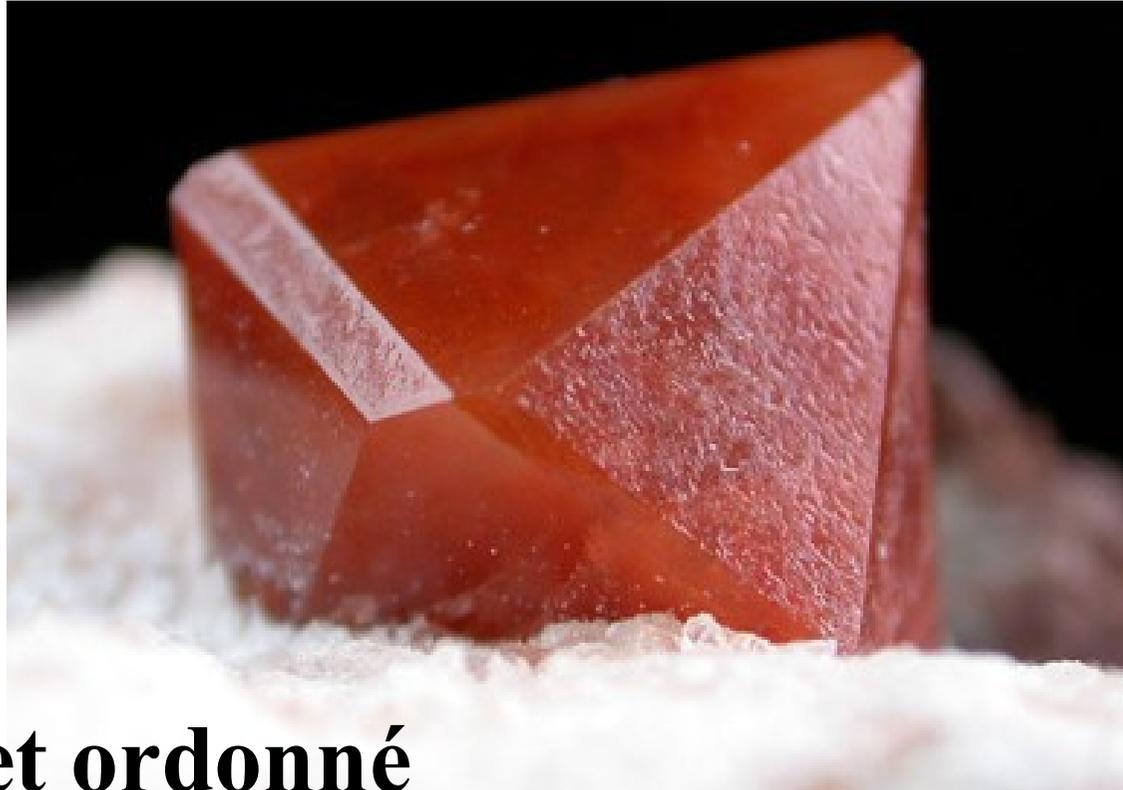
Sébastien Pillet

**Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations
Université de Lorraine**



Ecole « cristallographie et grands équipements », synchrotron SOLEIL, 15-19 octobre 2018

Un cristal



Objet ordonné

$N \sim 10^{18}$ atomes

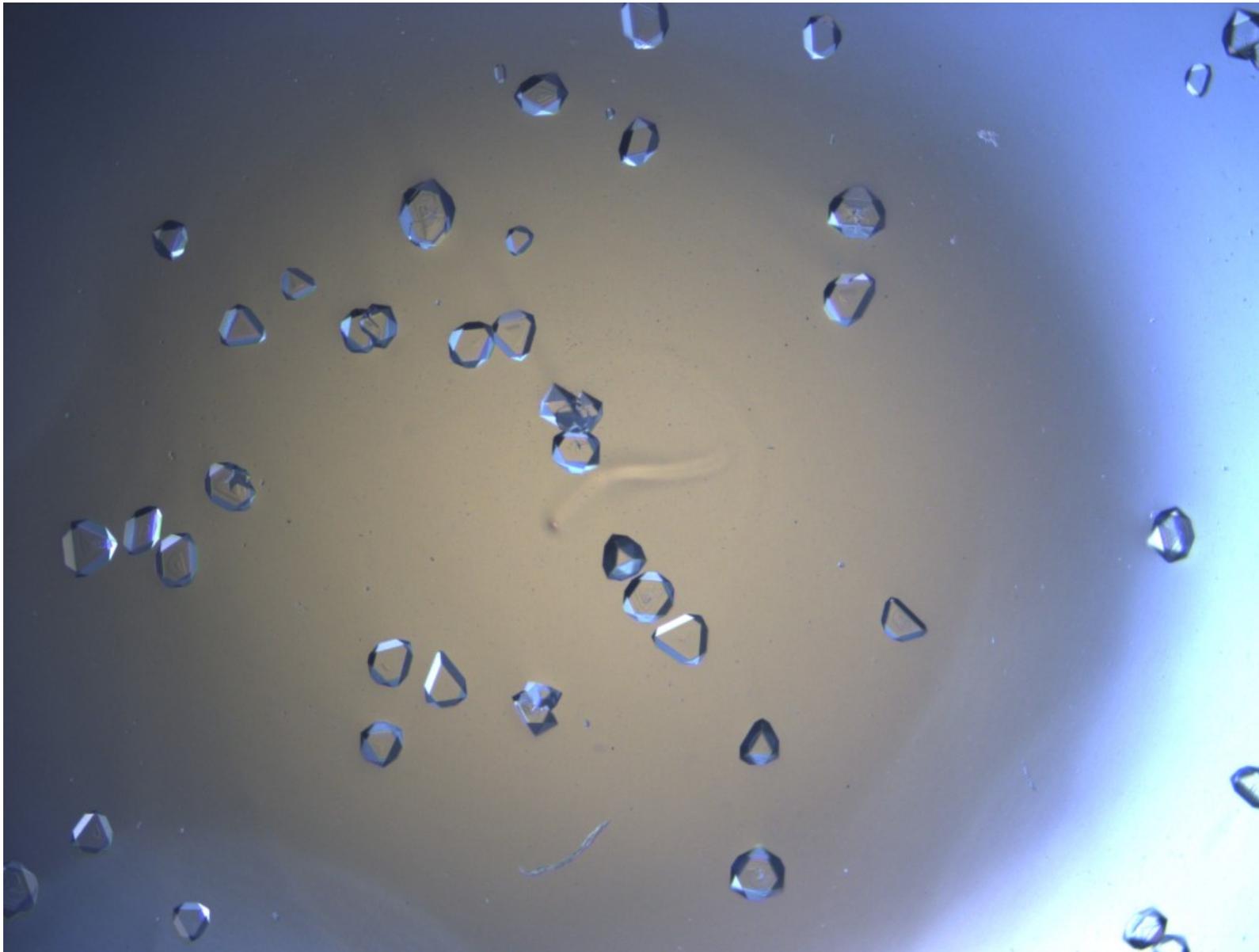
Un cristal



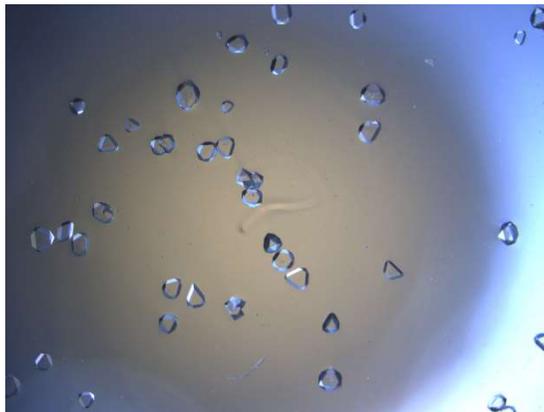
Objet symétrique

Principe de Neumann : « les éléments de symétrie de toute propriété physique d'un cristal doivent inclure les éléments de symétrie du groupe ponctuel de symétrie de ce cristal »

Utilité de la diffraction x monocristal

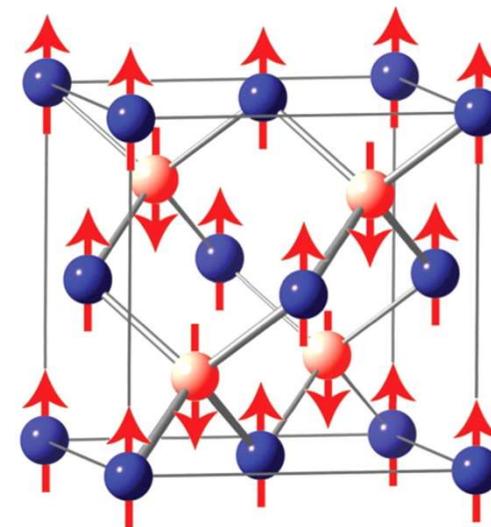


Utilité de la diffraction x monocristal

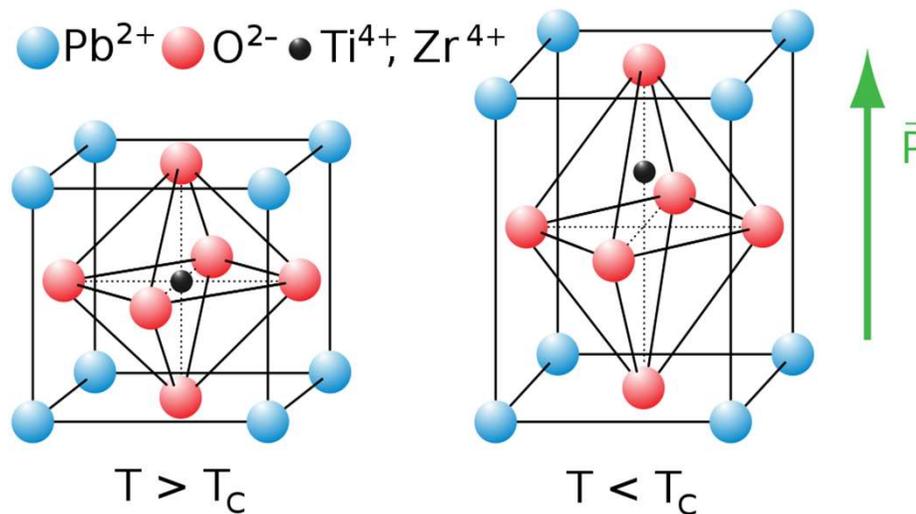


Relations structure-propriétés

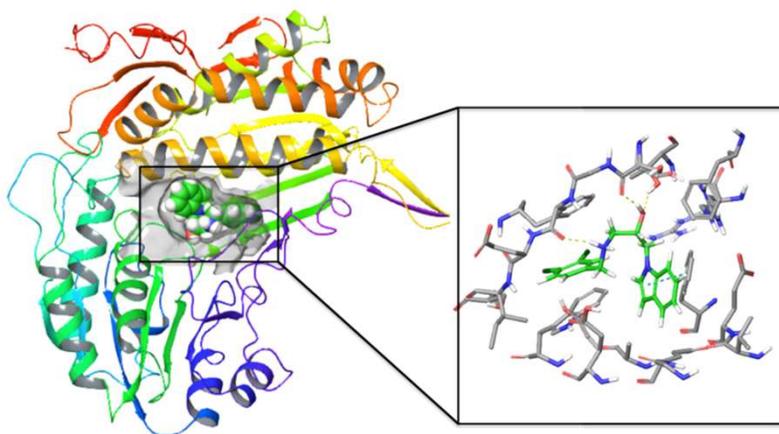
magnétiques



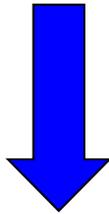
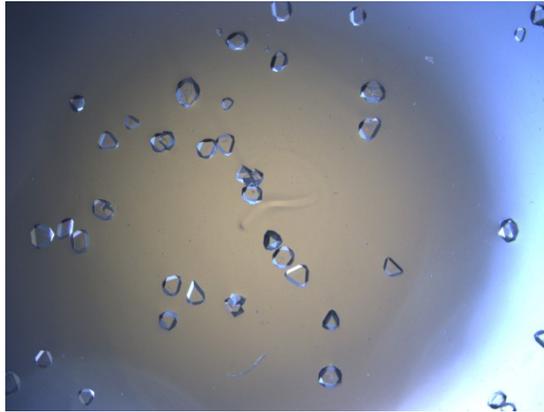
électriques



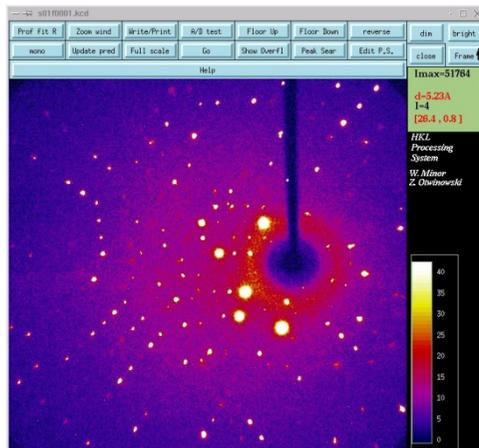
Activité biologique



Utilité de la diffraction x monocristal

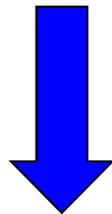
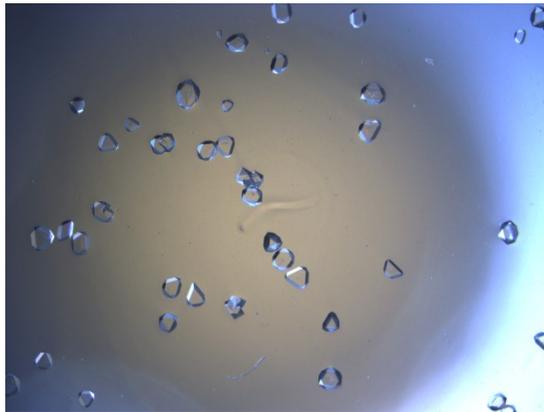


DRX

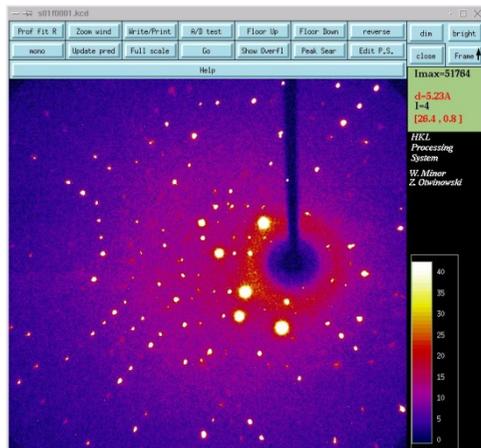


Espace réciproque

Utilité de la diffraction x monocristal

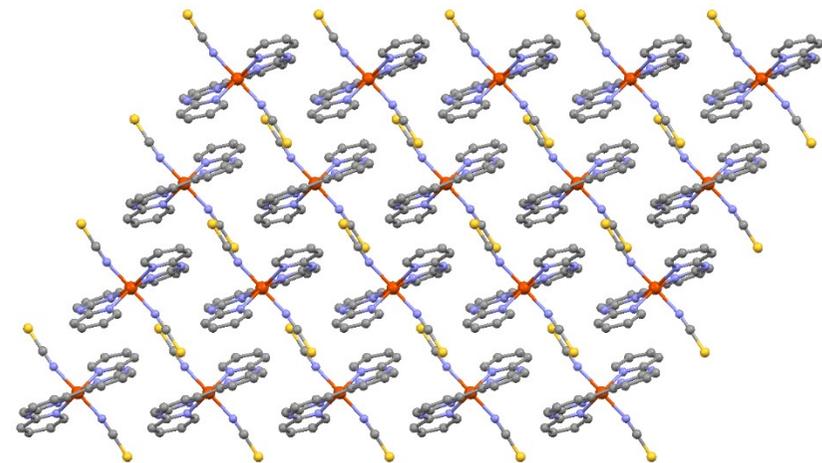


DRX



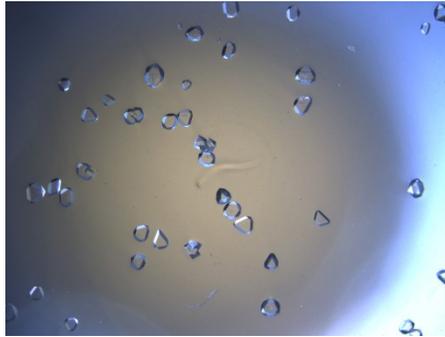
Symétrie
Distances de liaison
Angles de liaison
Désordre
Agitation thermique

**à l'équilibre thermodynamique
ou hors équilibre**

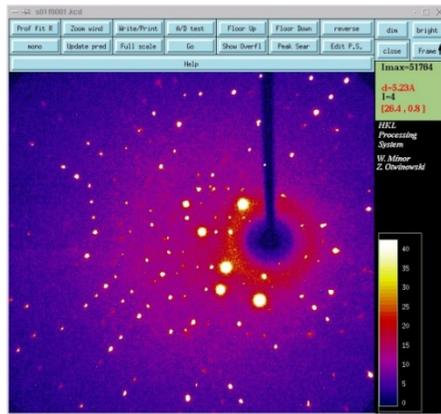


Modèle structural

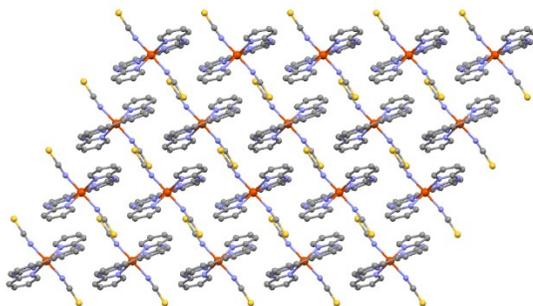
Utilité de la diffraction x monocristal



- Symétrie : détermination du groupe ponctuel
- Macles?
- Polymorphisme?



- Qualité du cristal
- Microstructure
- Diffusion diffuse (=désordre)
- Macles?
- Symétrie (détermination simple de certains éléments de symétrie)

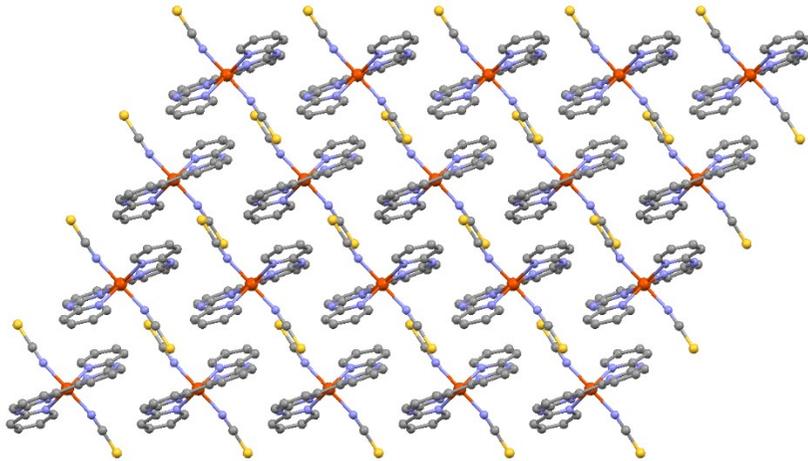


- Composition chimique
- Symétrie (détermination du groupe d'espace)
- Organisation structurale
- Étude en fonction de T, P, ...

Un cristal

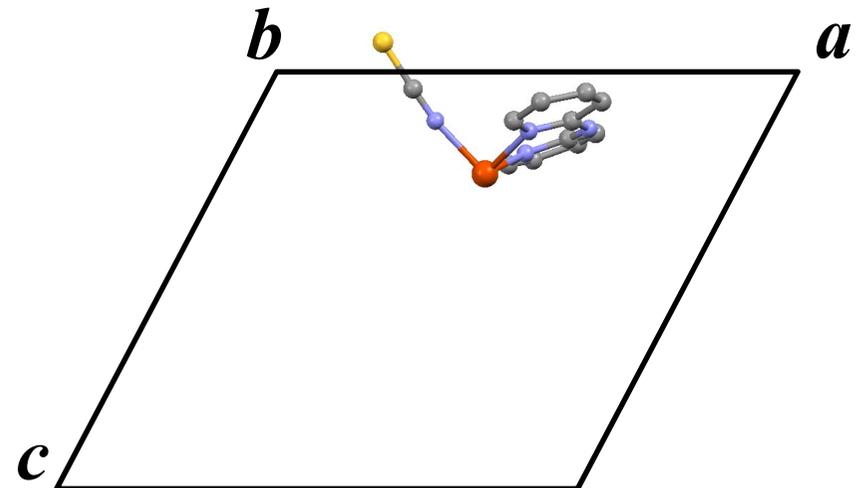


Objet ordonné
 $N \sim 10^{18}$ atomes



1. Unité asymétrique = motif de base

Unité asymétrique



Un cristal

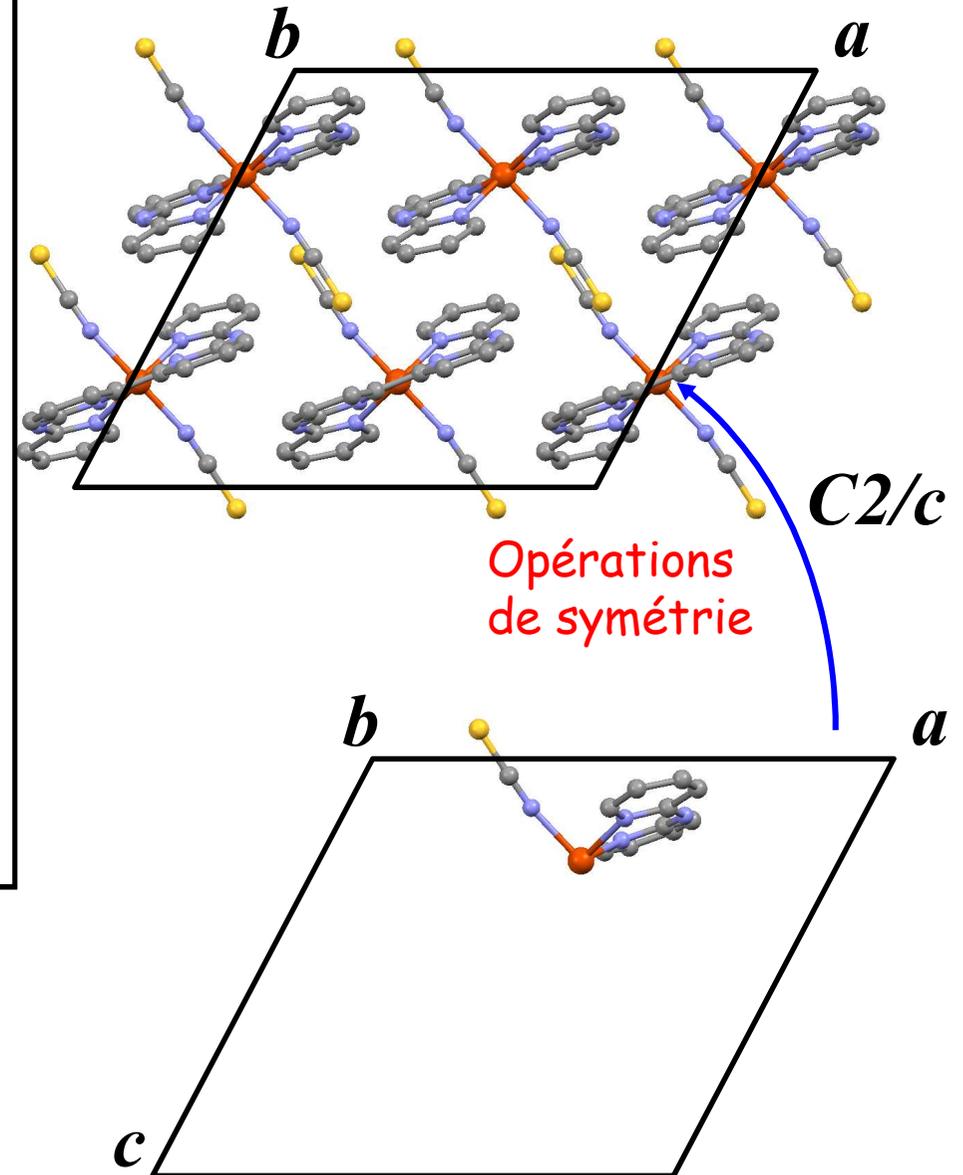
International Tables for Crystallography (2006). Vol. A, Space group 15, pp. 192–199.

$C2/c$ C_{2h}^6 $2/m$ Monoclinic
 No. 15 $C12/c1$ Patterson symmetry $C12/m1$

UNIQUE AXIS b , CELL CHOICE 1

Origin at 1 on glide plane c
 Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq \frac{1}{2}$
 Symmetry operations
 For $(0,0,0)+$ set
 (1) 1 (2) $2\ 0,y,\frac{1}{2}$ (3) $\bar{1}\ 0,0,0$ (4) $c\ x,0,z$
 For $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)+$ set
 (1) $i(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ (2) $2(0,\frac{1}{2},0)\ \frac{1}{2},y,\frac{1}{2}$ (3) $I\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ (4) $n(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})\ x,\frac{1}{2},z$

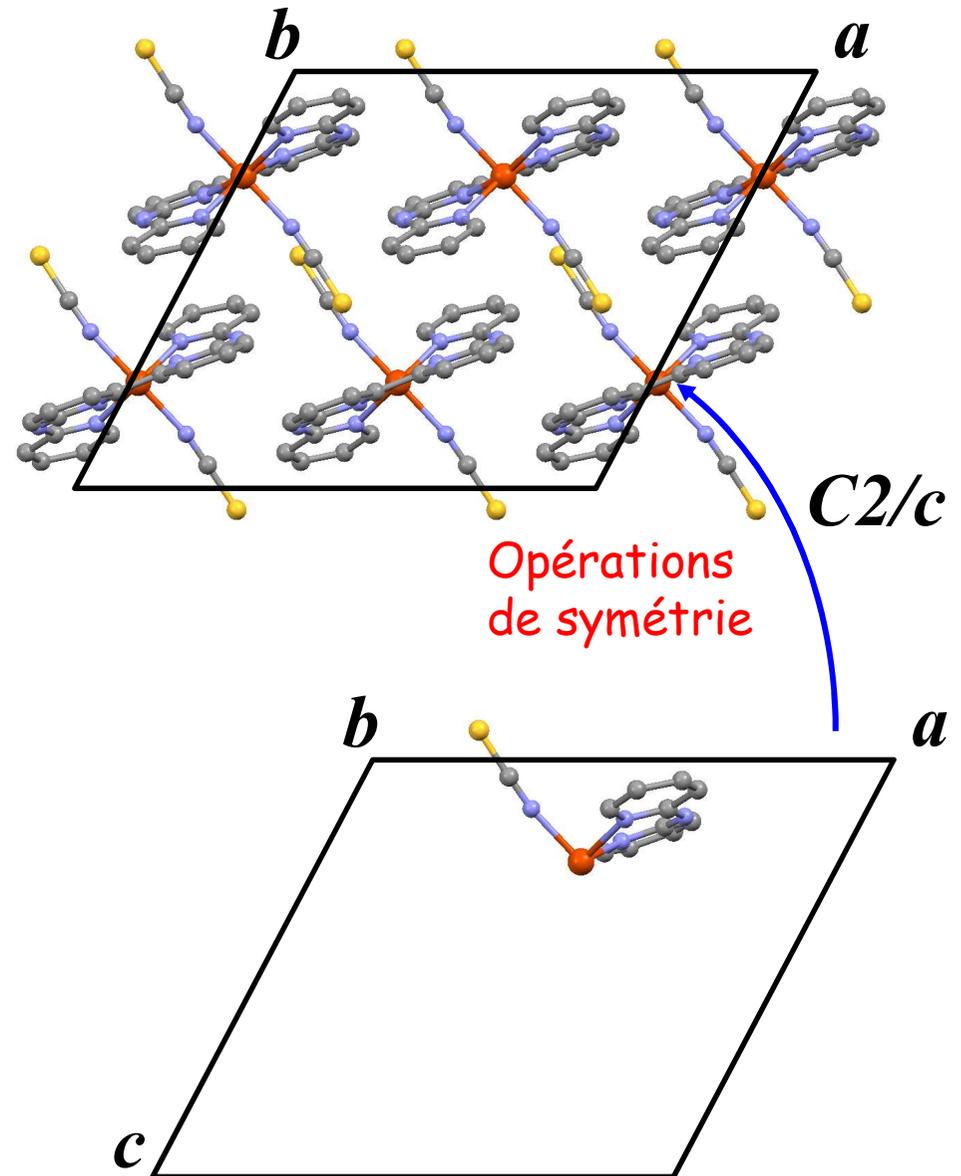
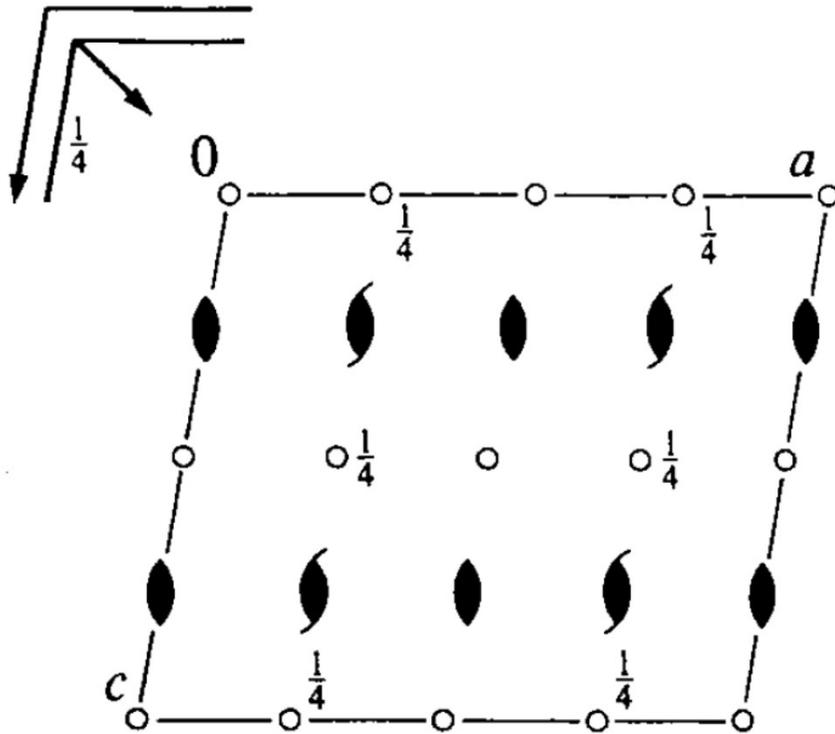
Maille cristalline



1. Unité asymétrique = motif de base
2. Groupe d'espace

Un cristal

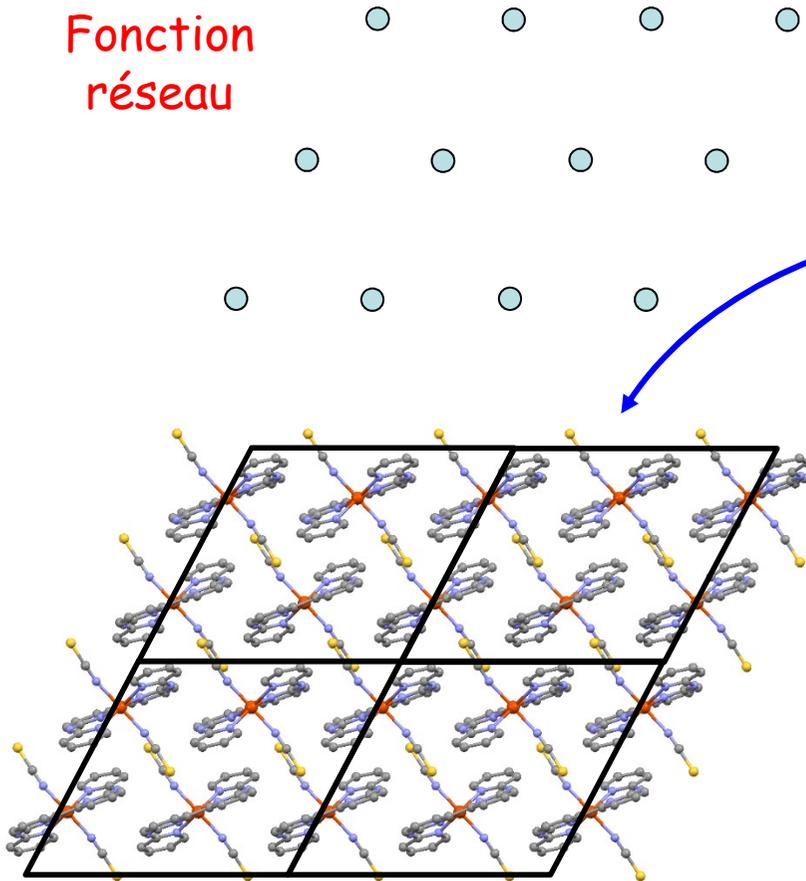
Maille cristalline



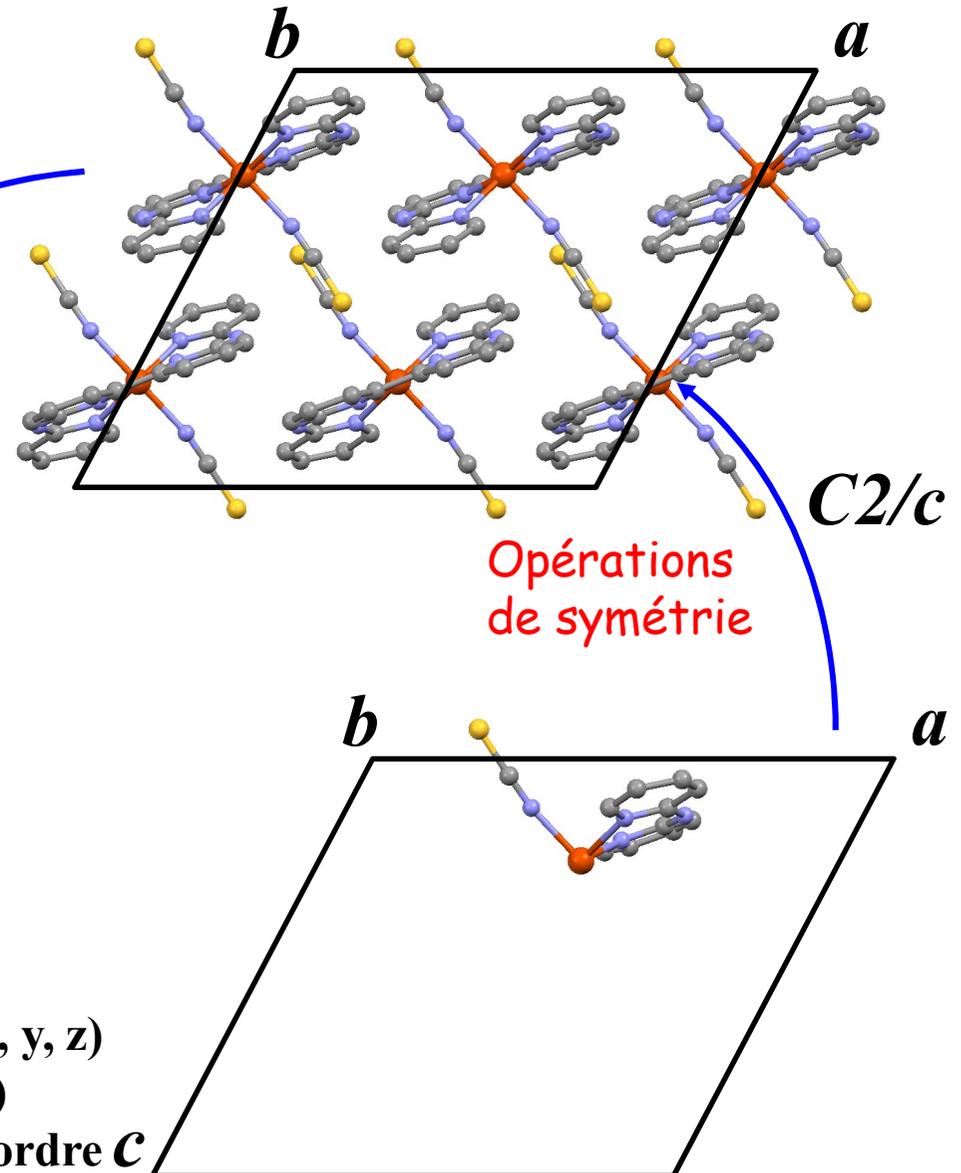
1. Unité asymétrique = motif de base
2. Groupe d'espace

Un cristal

Fonction
réseau

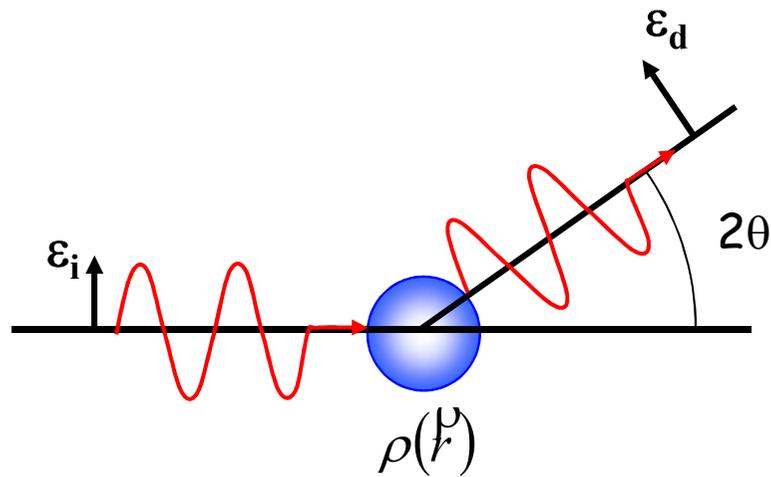


Maille cristalline



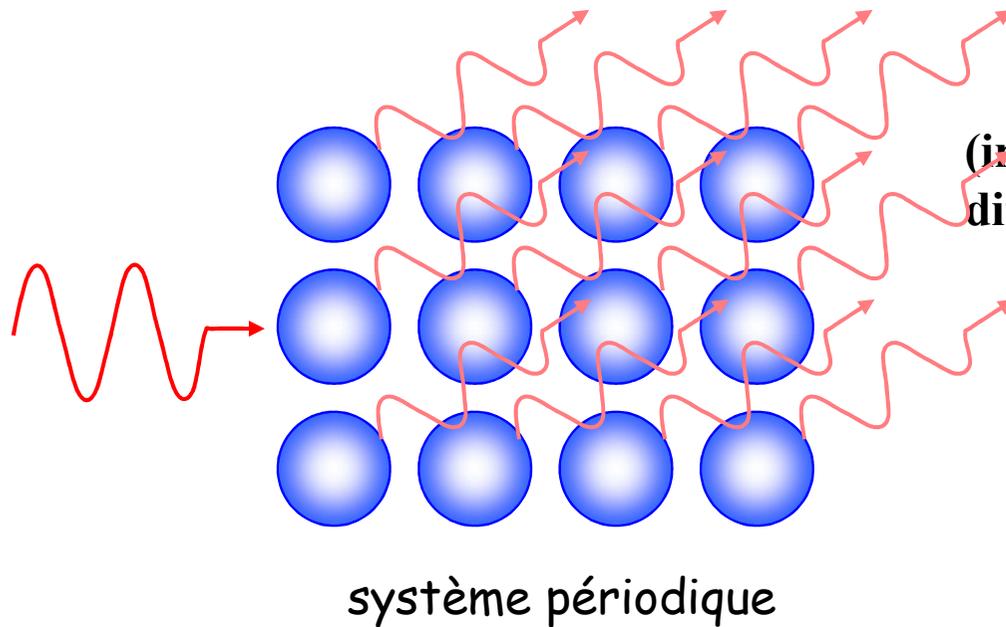
1. Unité asymétrique = motif de base
2. Groupe d'espace
3. Invariance par translation (périodicité x, y, z)
4. Idéalement imparfait (grains mosaïques)
5. Défauts et impuretés ne modifient pas l'ordre C

Principe de la diffraction x monocristal



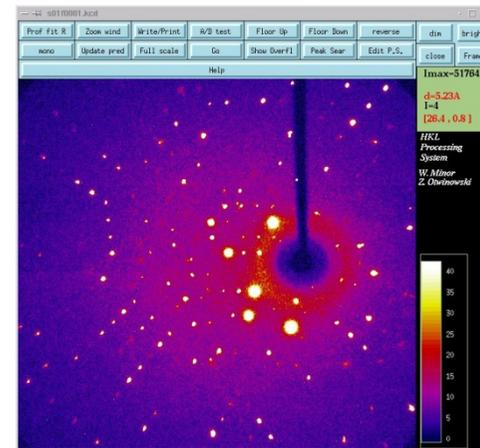
Diffusion élastique Thomson Processus radial

$$\lambda [\text{\AA}] = \frac{12.398}{\epsilon [\text{keV}]} \quad k_i = k_d (\lambda_i = \lambda_d)$$

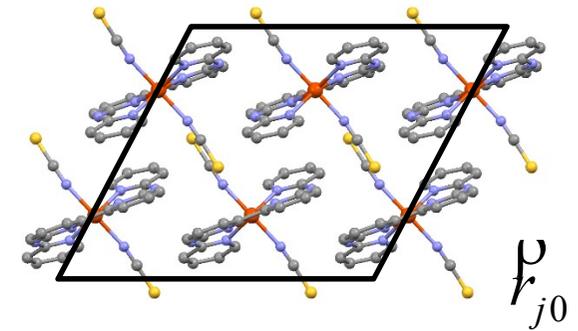


(interférences constructives entre les ondes diffusées par tous les électrons du matériau)

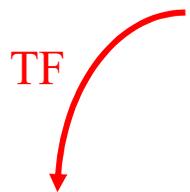
Diffraction



Le facteur de structure de la maille



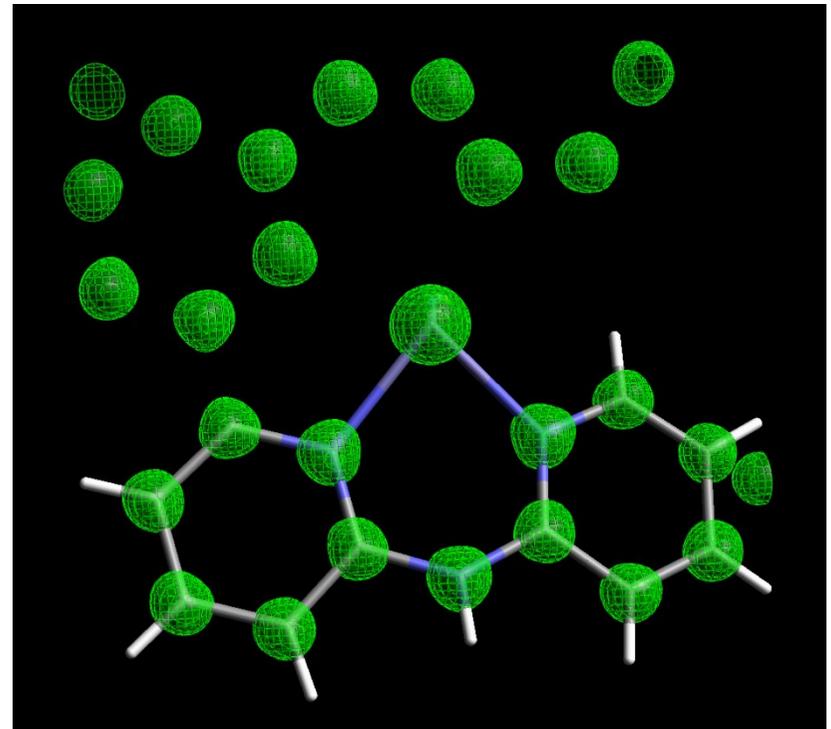
Objet diffusant : $\rho_{maille}(\vec{r})$

TF 

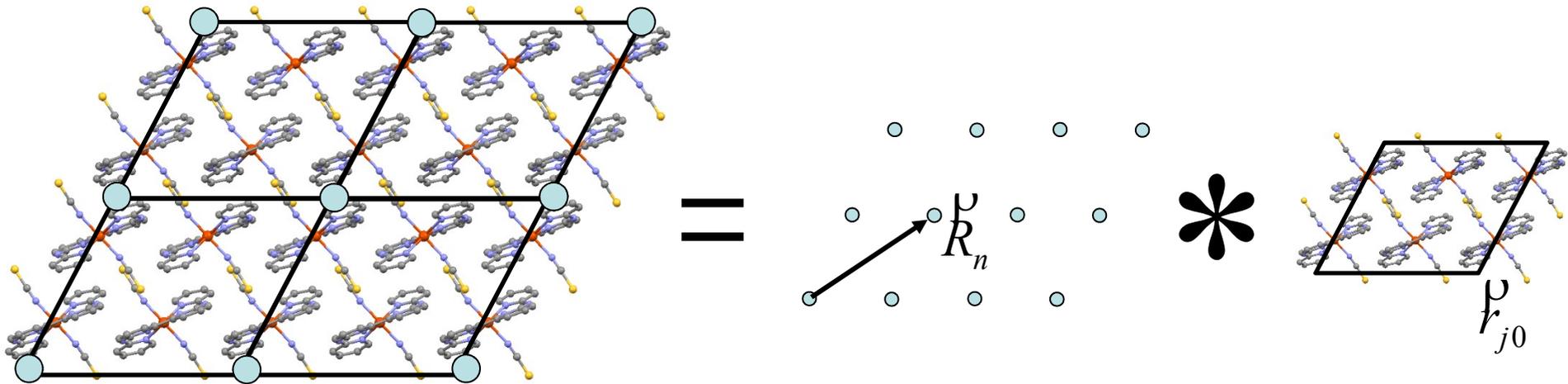
$$\rho_{maille}(\vec{r}) = \sum_j^{maille} \rho_j(\vec{r})$$

$$F_{maille}(\vec{H}) = \sum_j^{maille} f_j e^{2i\pi\vec{H}\cdot\vec{r}_{j0}}$$

f_j : facteur de diffusion atomique



Le facteur de structure et la fonction d'interférence



$$\rho_{jn} = \rho_{j0} + R_n$$

Périodicité du cristal

TF

$$\rho_{cristal}(\rho) = \sum_{cristal} \rho_{atomique}(\rho) = \left[\sum_{u,v,w=-\infty}^{+\infty} \delta(\rho - \rho_{u,v,w}) \right] * \left[\sum_{maille} \rho_{atomique}(\rho) \right]$$

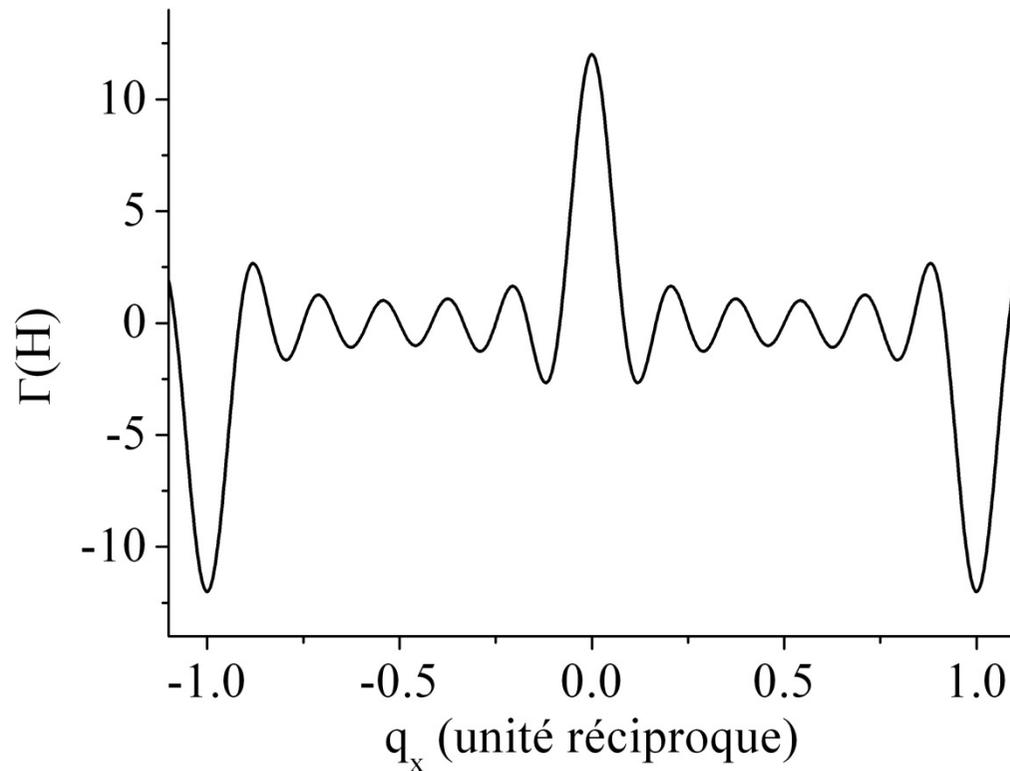
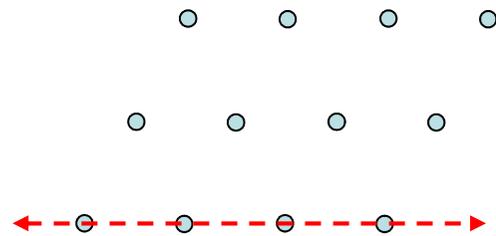
$$F_{cristal}(\vec{H}) = \sum_{n_a} \sum_{n_b} \sum_{n_c} \sum_{j}^{maille} f_j e^{2i\pi \vec{H} \cdot \rho_{jn}}$$

$$= \sum_{n_a} \sum_{n_b} \sum_{n_c} e^{2i\pi \vec{H} \cdot (x_n \vec{a} + y_n \vec{b} + z_n \vec{c})} \cdot \sum_j^{maille} f_j e^{2i\pi \vec{H} \cdot \rho_{j0}} = \Gamma(\vec{H}) \cdot F_{maille}(\vec{H})$$

Fonction d'interférence

$$\Gamma(\vec{H}) = \sum_{n_a} \sum_{n_b} \sum_{n_c} e^{2i\pi\vec{H} \cdot (x_n \vec{a} + y_n \vec{b} + z_n \vec{c})} = \frac{\sin(\pi n_a q_x)}{\sin(\pi q_x)} \frac{\sin(\pi n_b q_y)}{\sin(\pi q_y)} \frac{\sin(\pi n_c q_z)}{\sin(\pi q_z)}$$

$$\vec{H} = q_x \vec{a}^* + q_y \vec{b}^* + q_z \vec{c}^*$$



Présente des extrema pour des valeurs entières $q_x=h$, $q_y=k$, $q_z=l$ (hkl)

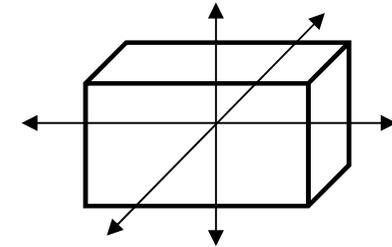
Effet de taille finie

Effet de taille finie sur le processus de diffraction :

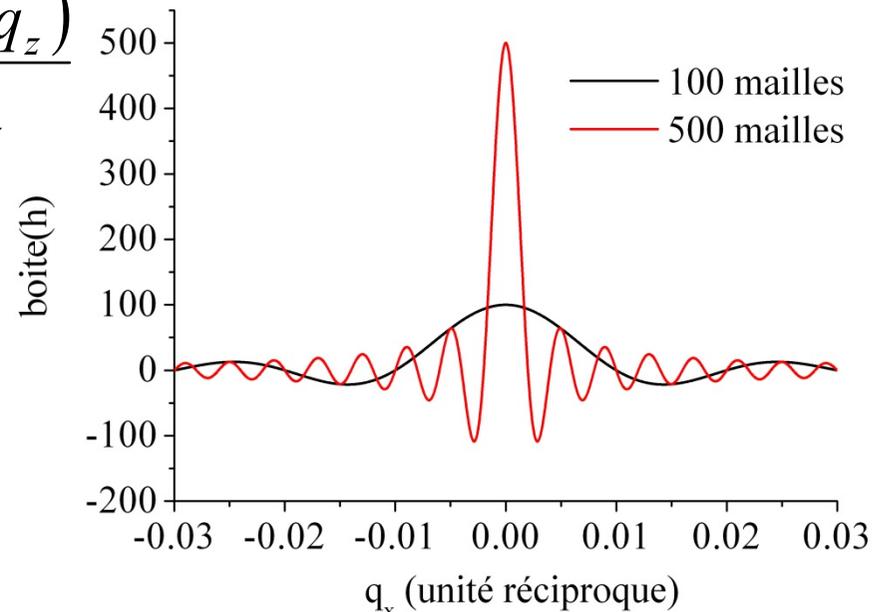
$$\rho_{cristal}(\vec{r}) = \rho_{cristal\infty}(\vec{r}) \cdot [\text{boite}(\vec{r})] = \left[\sum_{u,v,w=-\infty}^{+\infty} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{u,v,w}) \right] * \left[\sum_{\text{maille}} \rho_{atomique}(\vec{r}) \right] \cdot [\text{boite}(\vec{r})]$$

TF

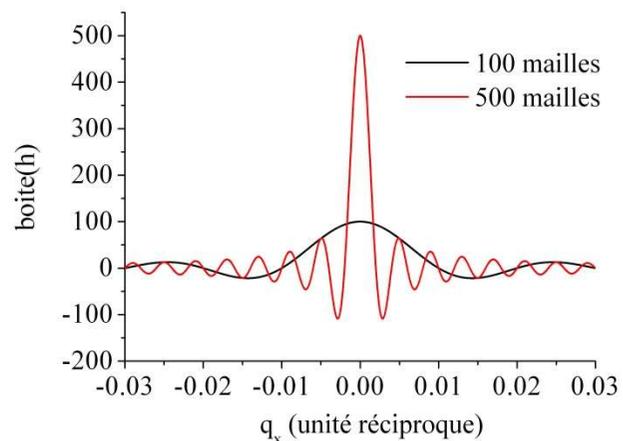
$$F_{cristal}(\vec{H}) = \Gamma(\vec{H}) \cdot F_{maille}(\vec{H}) * B(\vec{H})$$



$$B(\vec{H}) = \frac{\sin(\pi L_a q_x)}{\pi L_a q_x} \frac{\sin(\pi L_b q_y)}{\pi L_b q_y} \frac{\sin(\pi L_c q_z)}{\pi L_c q_z}$$



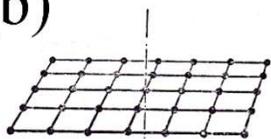
Réseau réciproque associé à un monocristal



R

R*

(b)

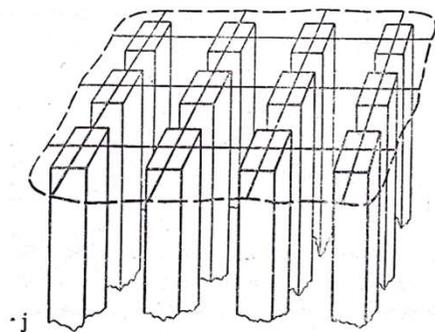


i

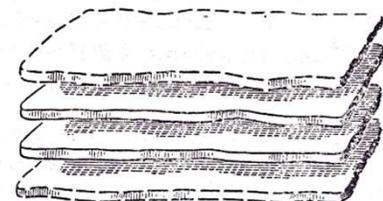
(a)



k

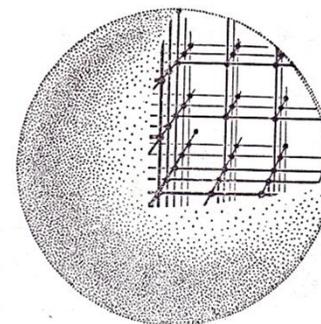


-j



l

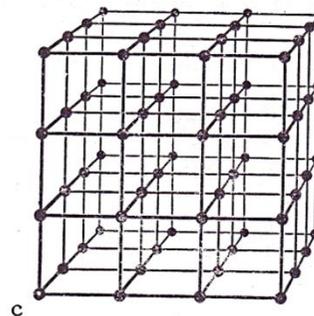
(c)



R

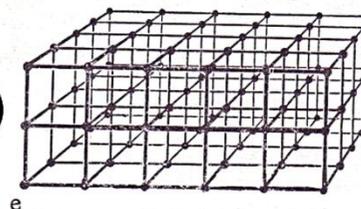
R*

(d)

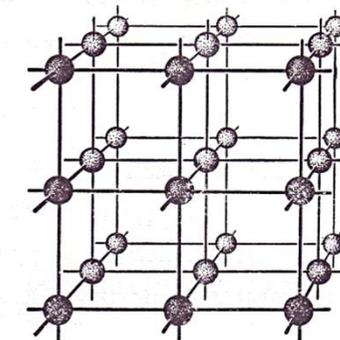


c

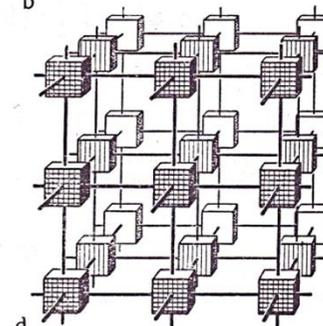
(e)



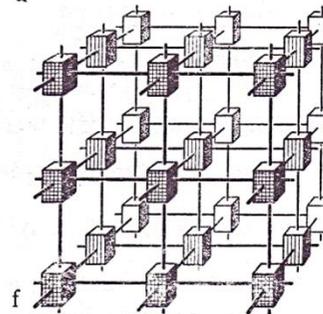
e



b



d



f

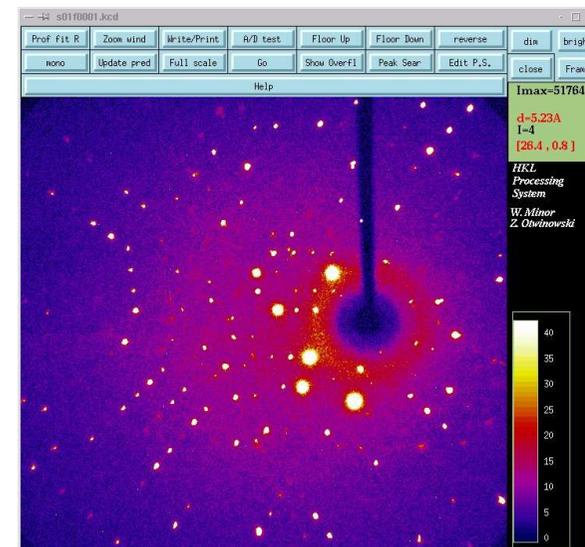
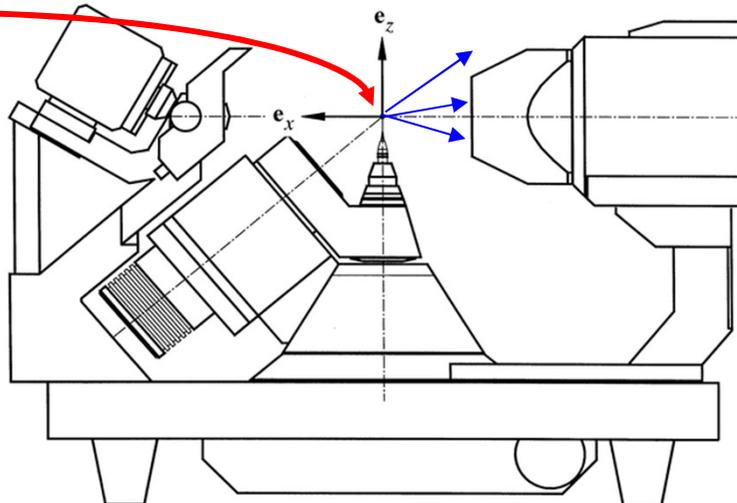
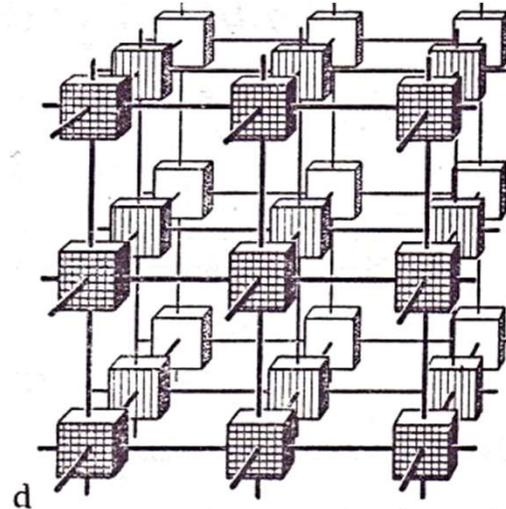
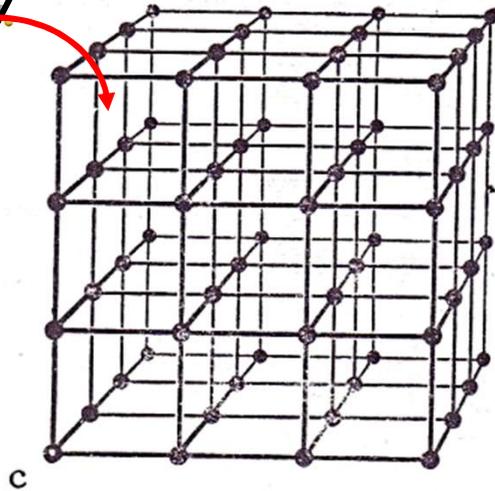
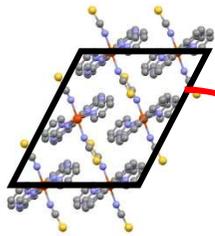
Principe d'une mesure de diffraction x monocristal

$$F_{crystal}(\vec{H}) = F(\vec{H}) \cdot \Gamma(\vec{H})$$

Position des pics
= Paramètres de maille

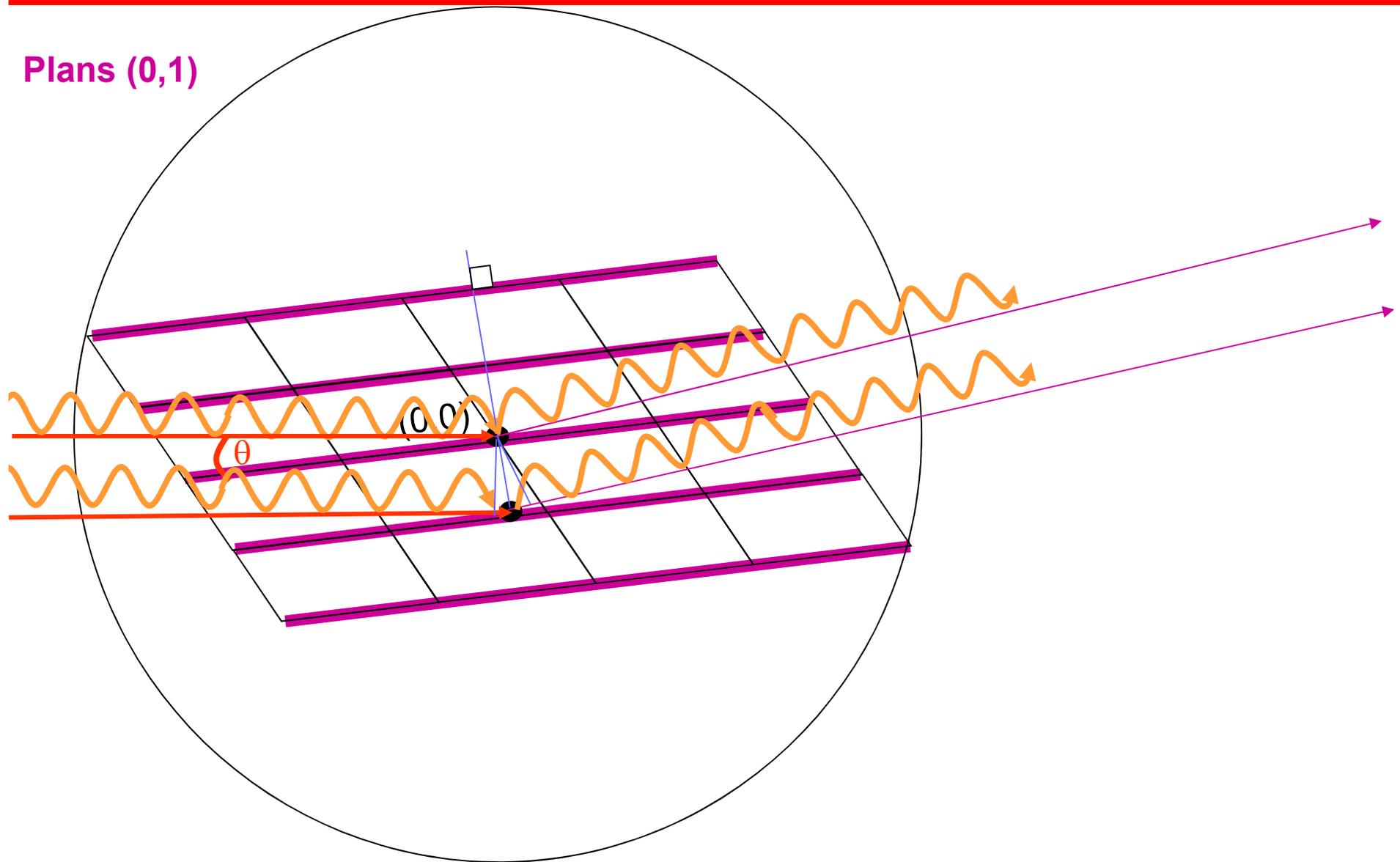
Intensité des pics
= Contenu de la maille

Forme des pics
= Microstructure



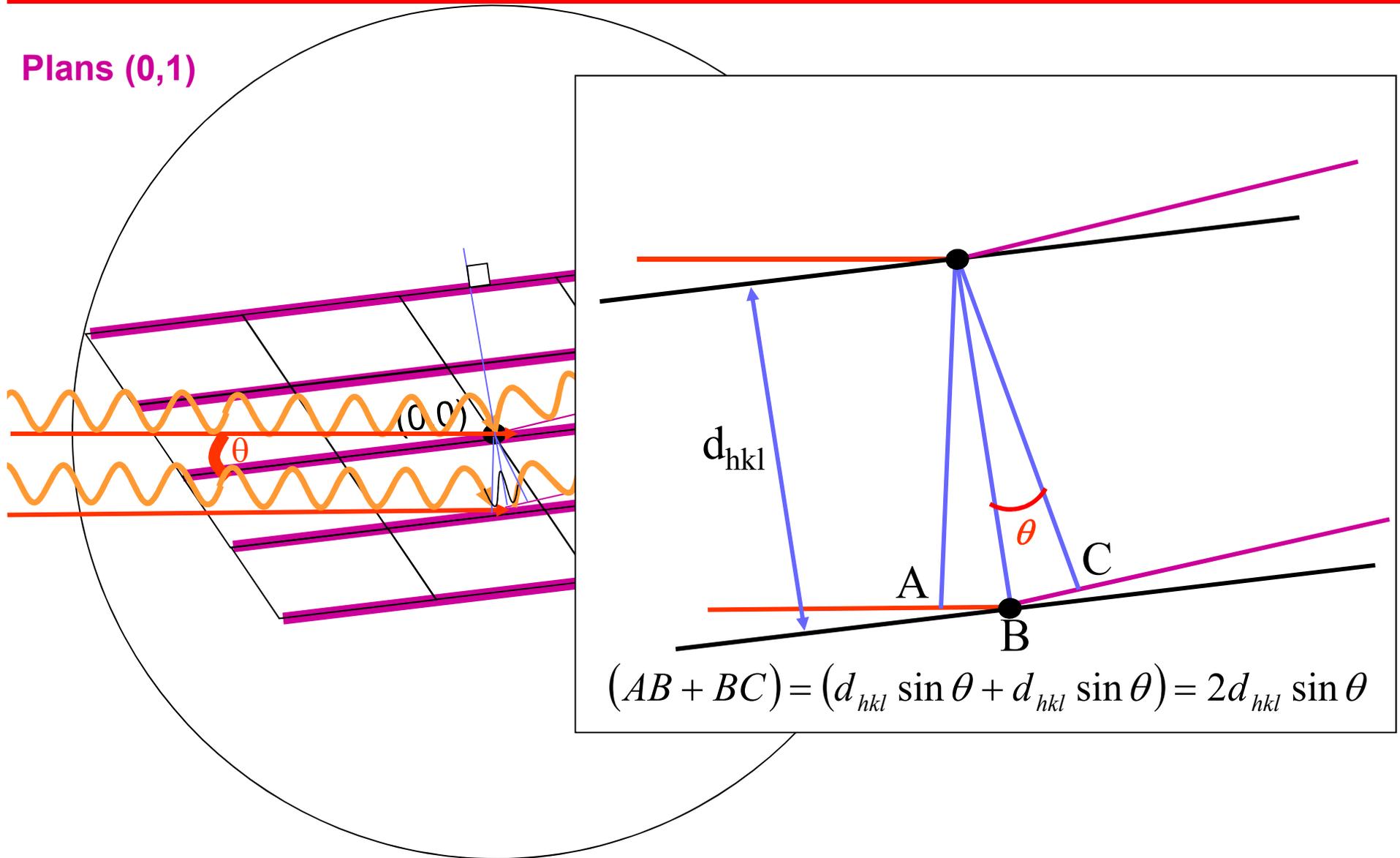
Géométrie de la diffraction, condition de Bragg

Plans (0,1)

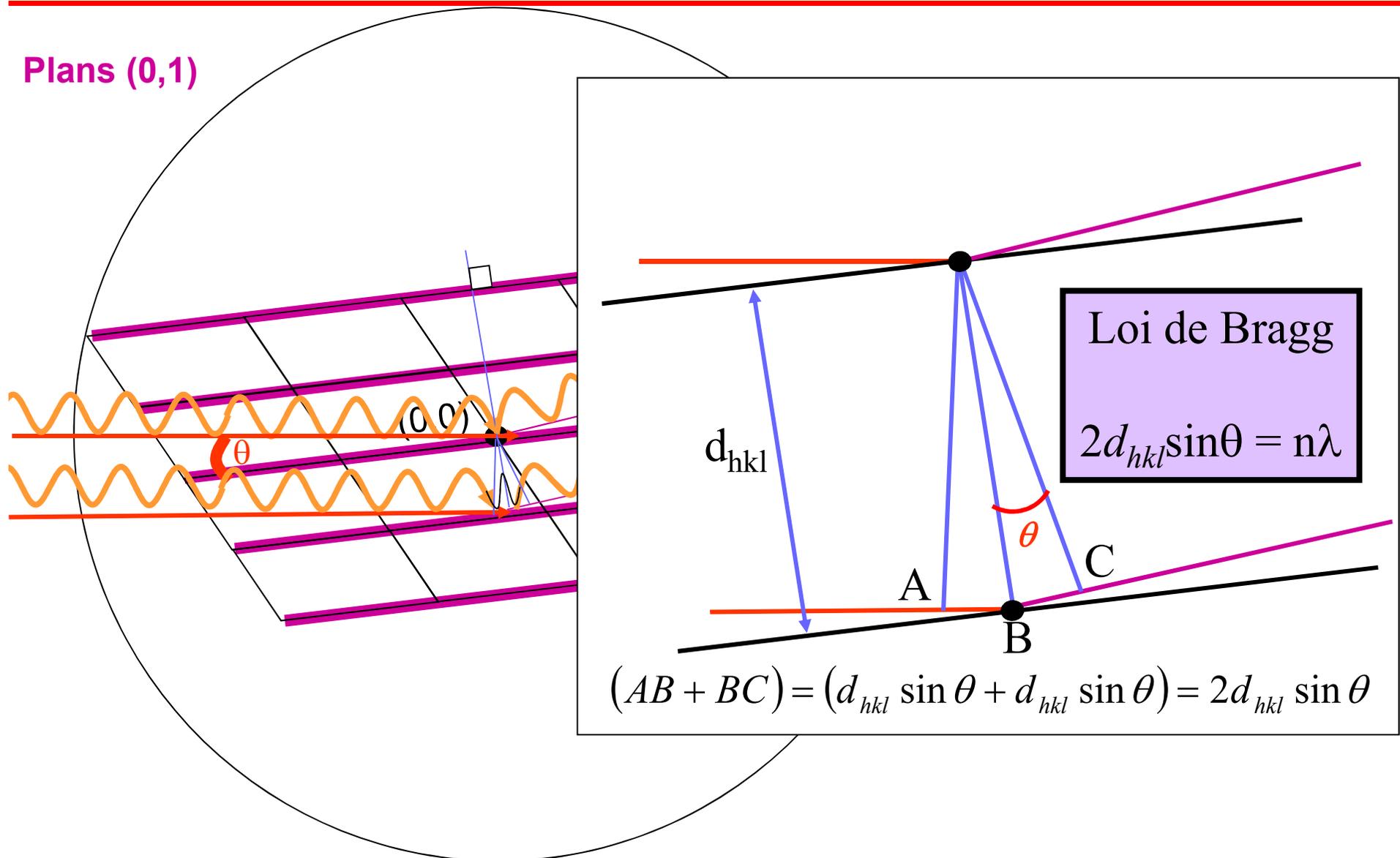


Géométrie de la diffraction, condition de Bragg

Plans (0,1)

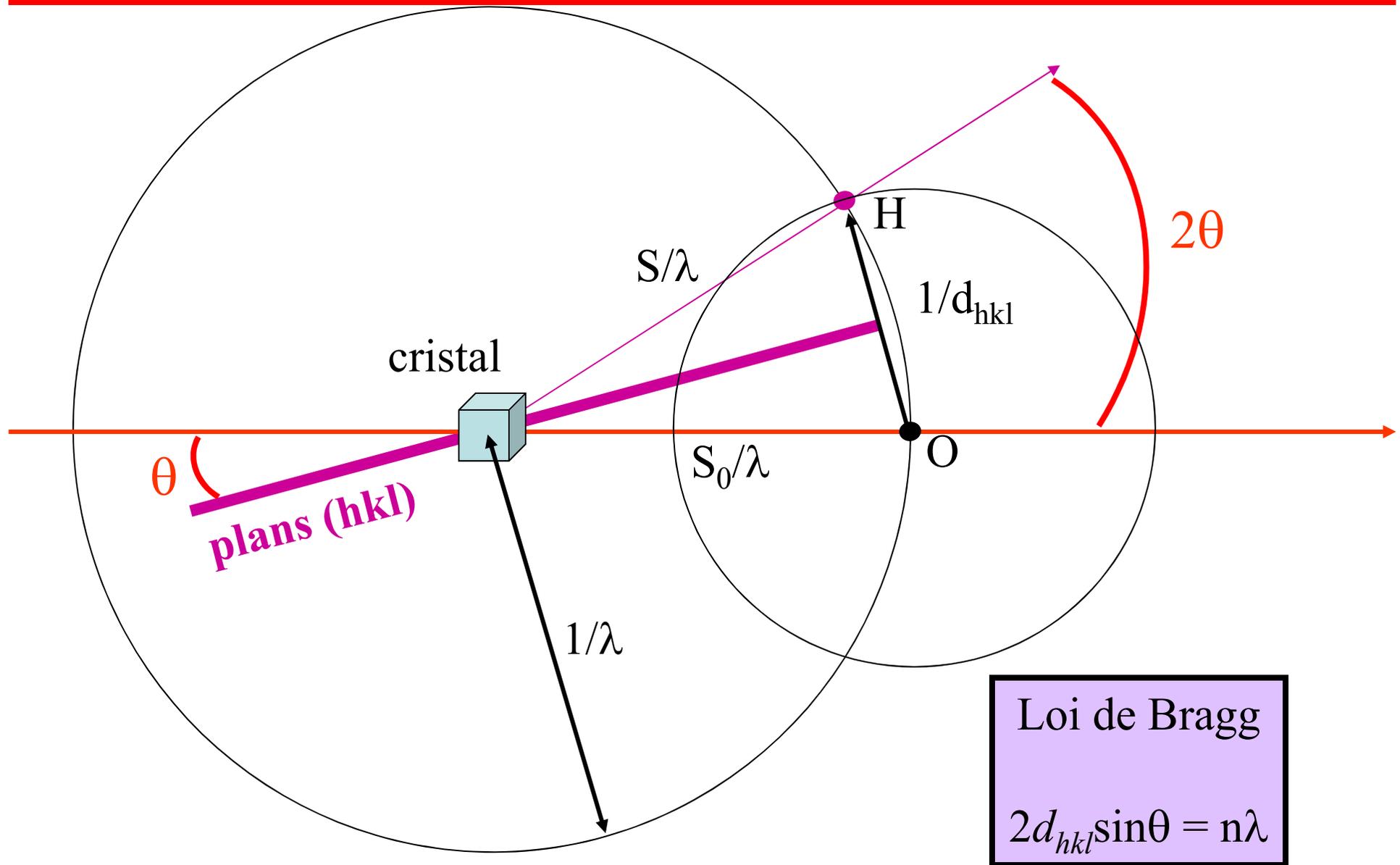


Géométrie de la diffraction, condition de Bragg

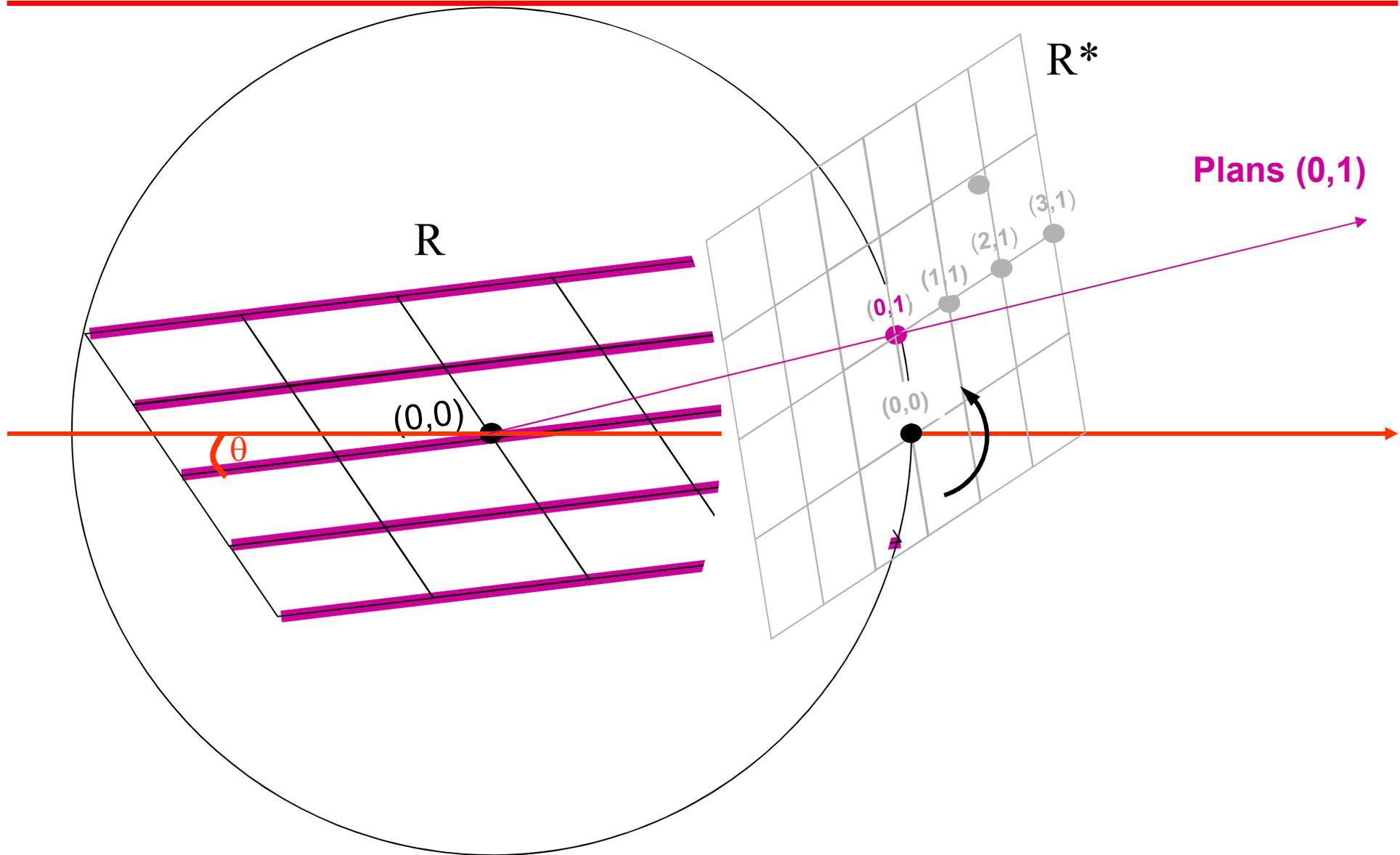


Condition de Bragg : la différence de chemin entre les 2 ondes doit être un nombre entier de fois la longueur d'onde pour obtenir des interférences constructives

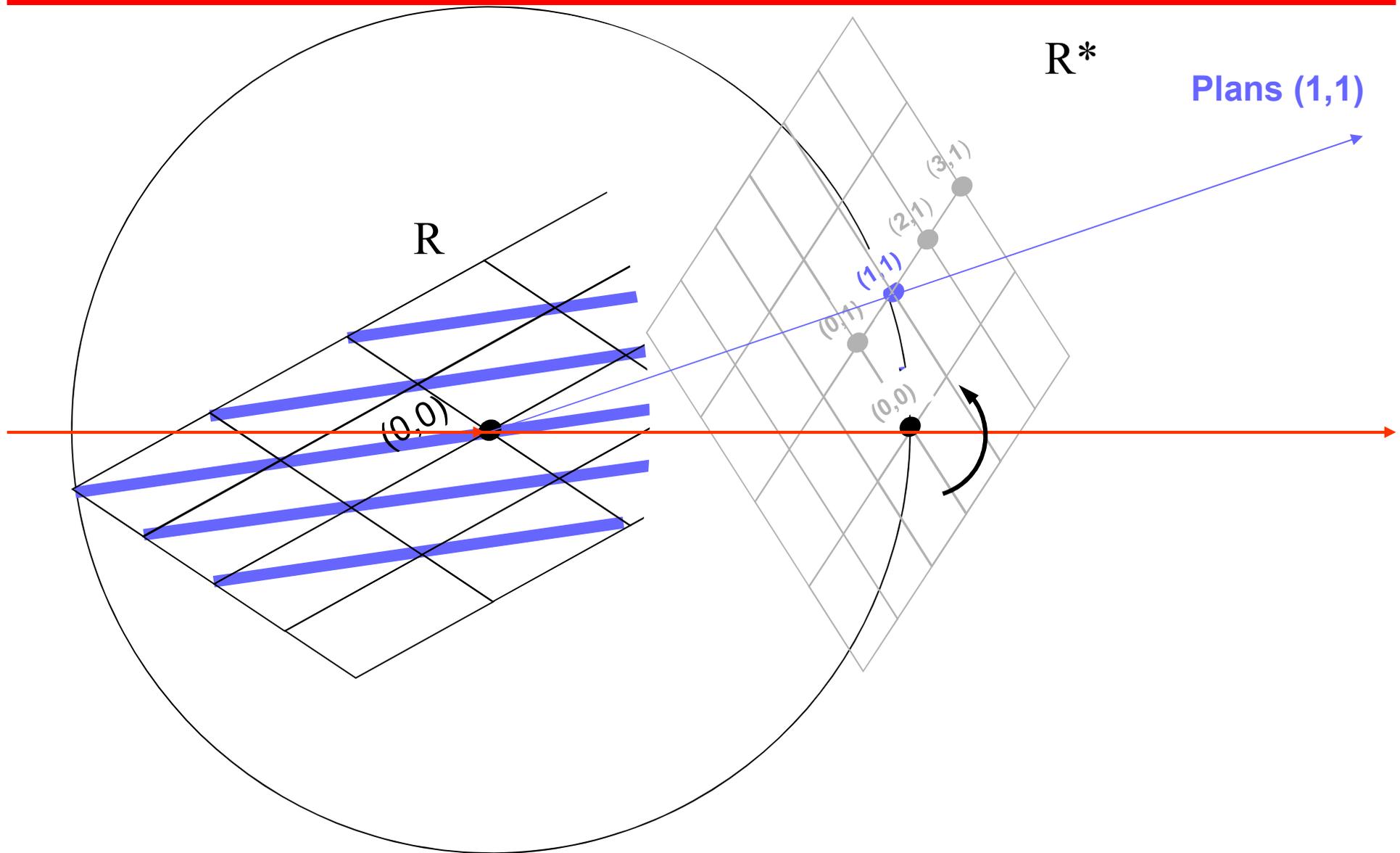
Géométrie de la diffraction, construction d'Ewald



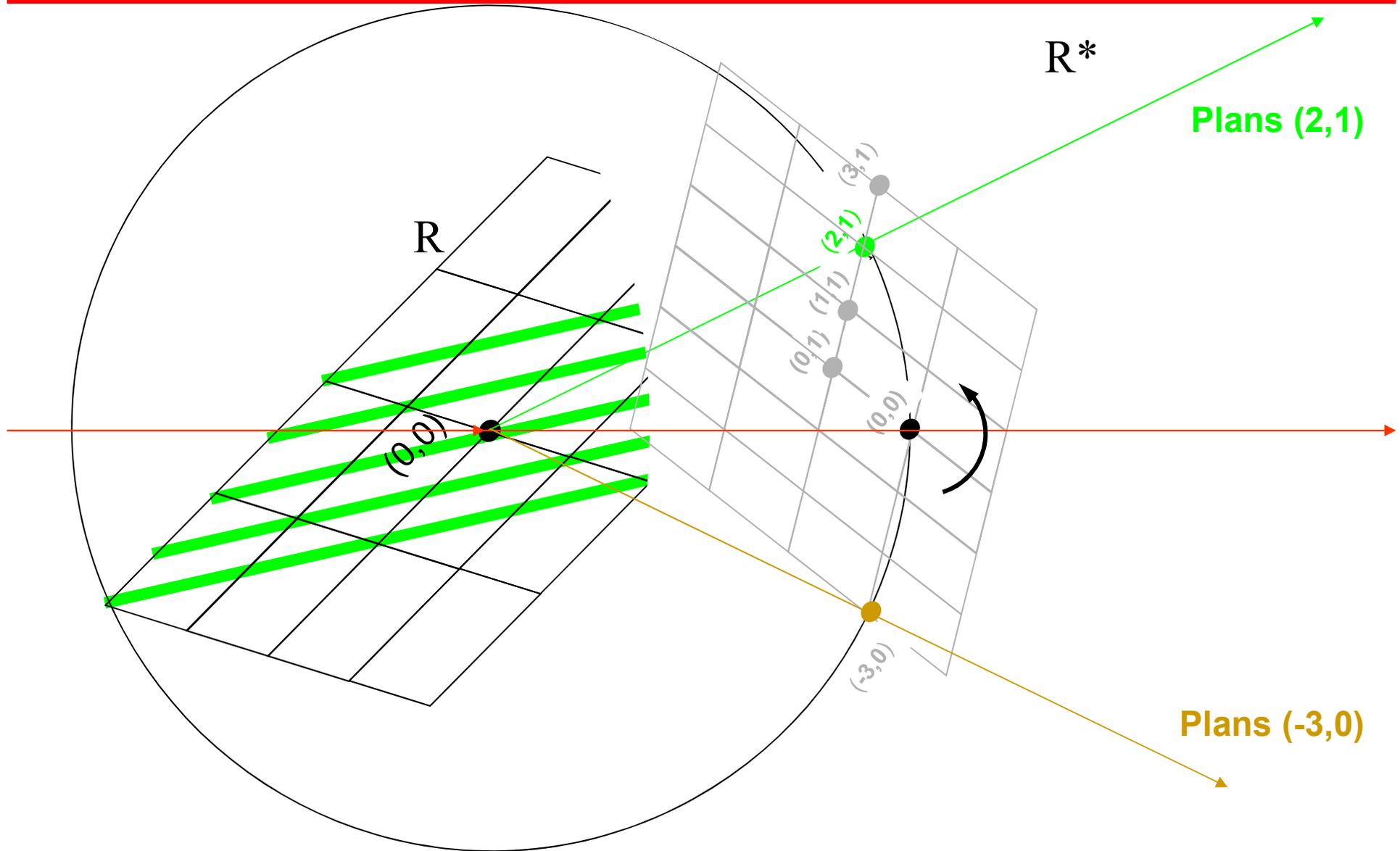
Géométrie de la diffraction, construction d'Ewald



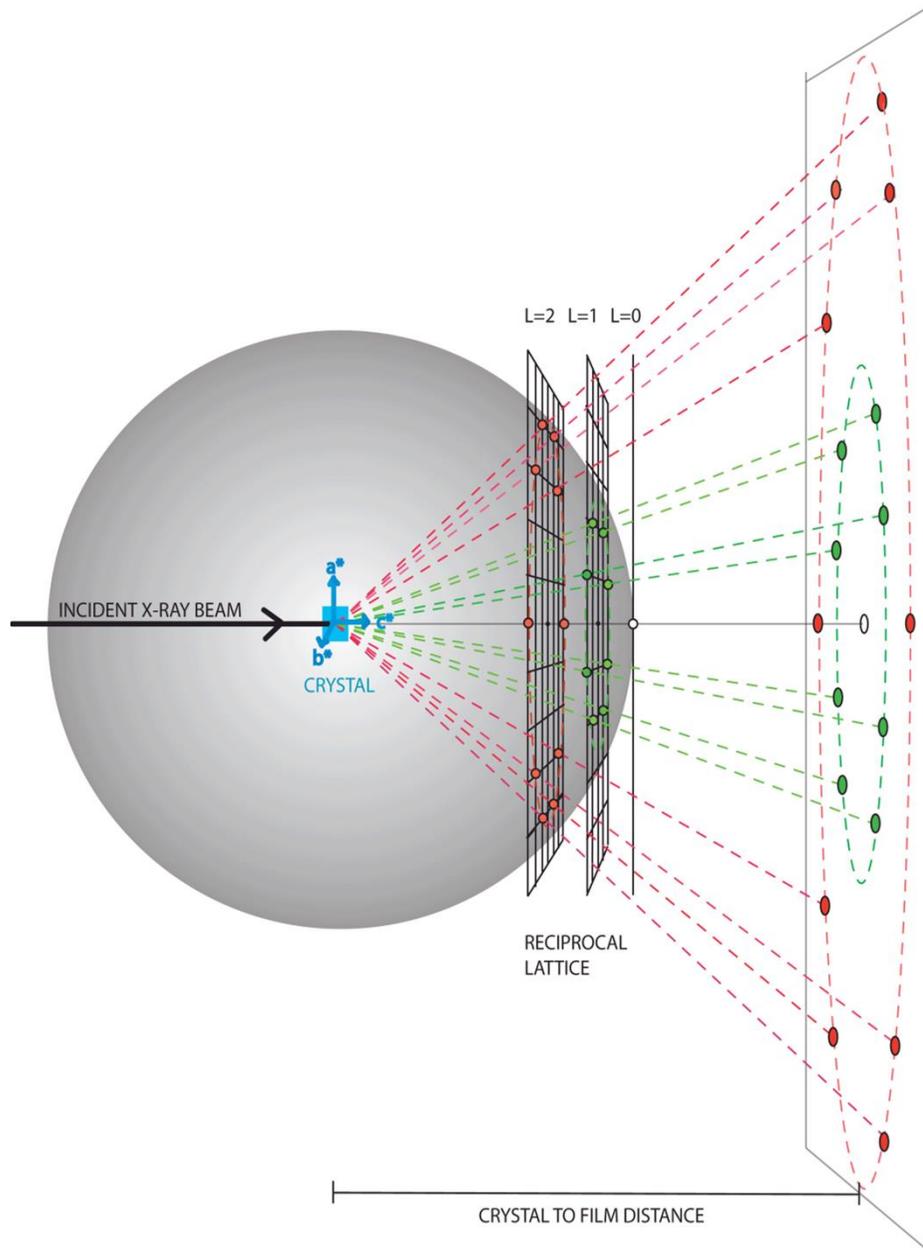
Géométrie de la diffraction, construction d'Ewald



Géométrie de la diffraction, construction d'Ewald



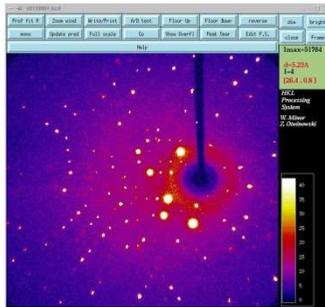
Enregistrement d'images de diffraction



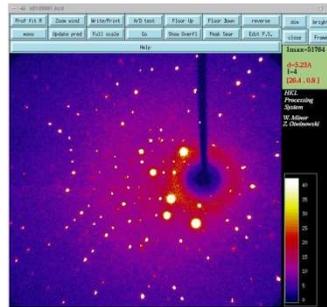
animation

Enregistrement d'images de diffraction

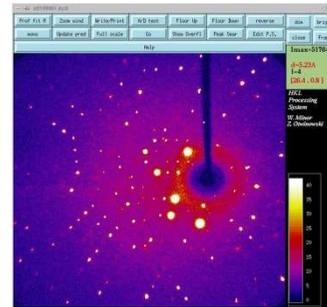
$$0 < \omega < 1$$



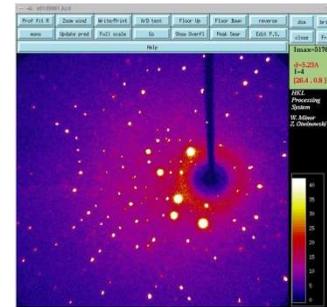
$$1 < \omega < 2$$



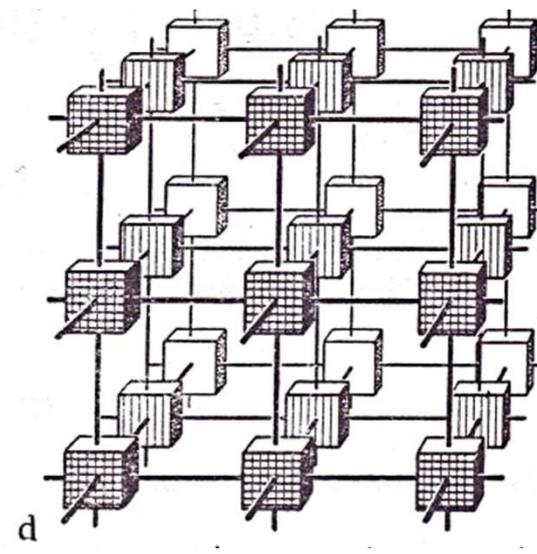
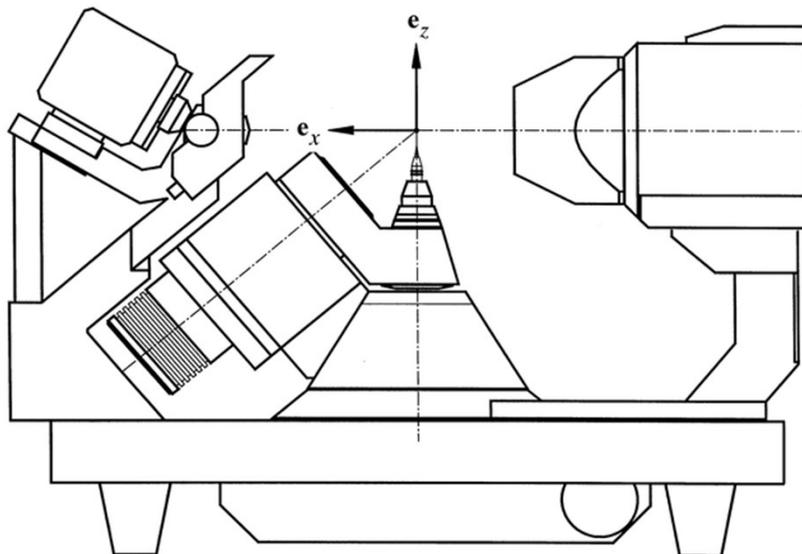
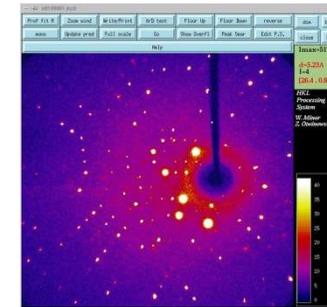
$$2 < \omega < 3$$



$$3 < \omega < 4$$

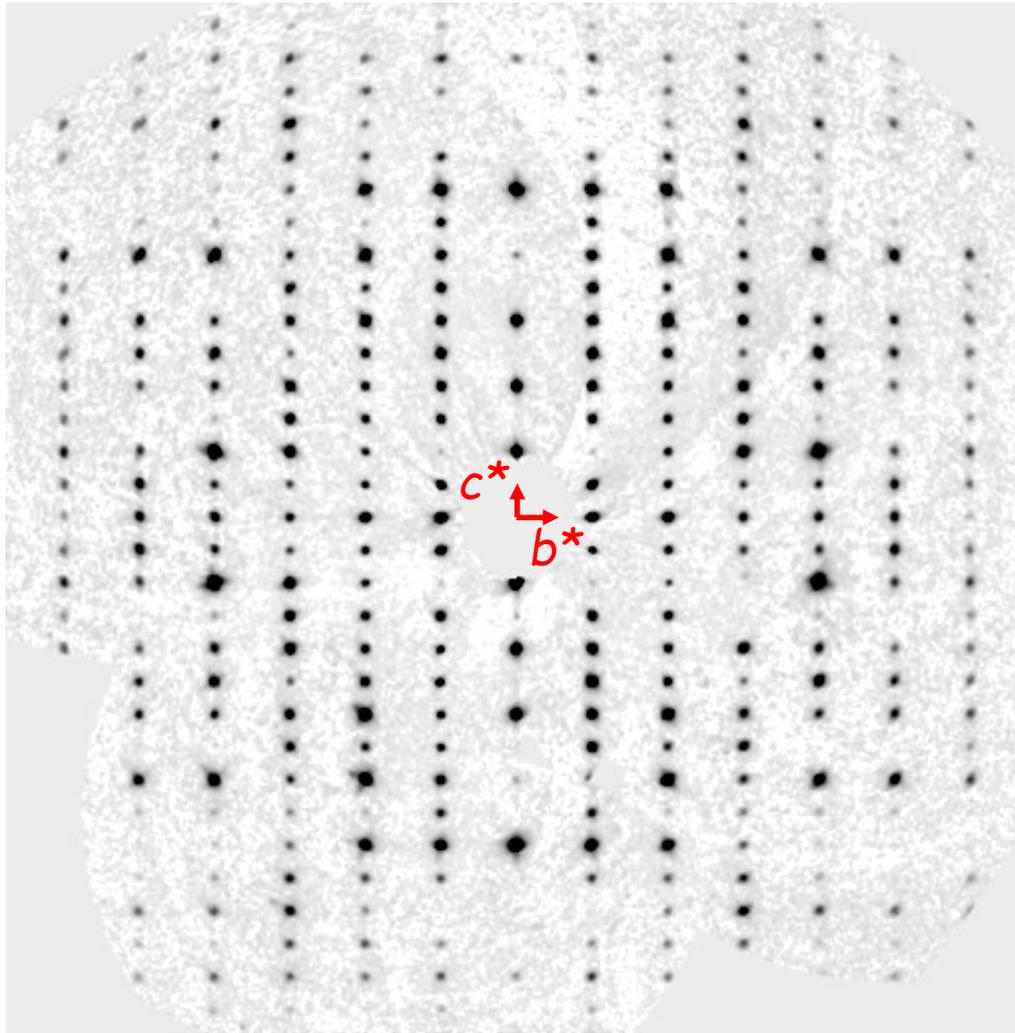


$$4 < \omega < 5$$



Enregistrement d'images de diffraction

Strate (0kl)

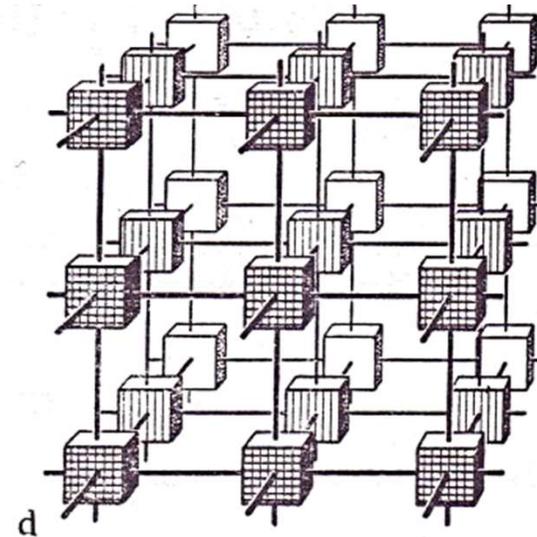


Groupe d'espace $C2/c$

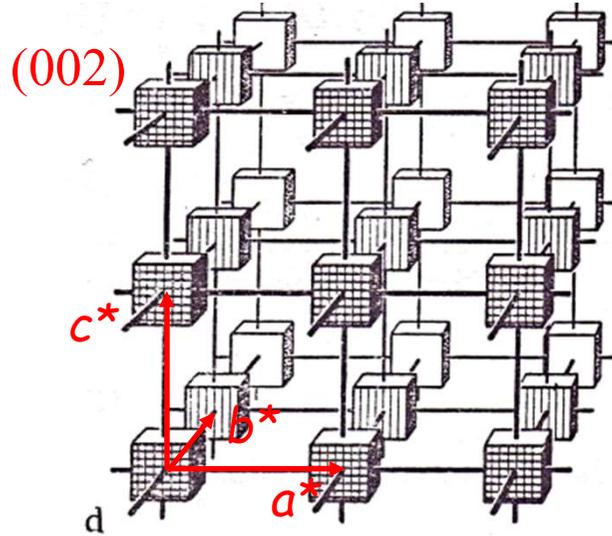
Absences systématiques :

(0kl) tel que $k=2n+1$: mode de réseau C

(00l) tel que $l=2n+1$: miroir c perp. à b



Indexation et intégration des données

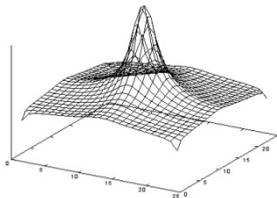
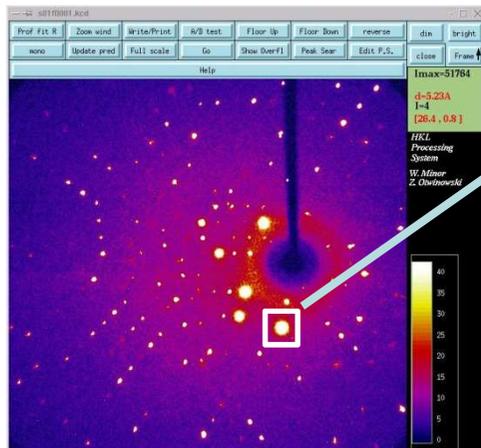


Indexer : déterminer la matrice d'orientation et les paramètres de maille a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^* tels que les indices de Miller h, k, l qui définissent la position de chaque pic de Bragg dans l'espace réciproque soient entiers :

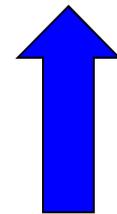
$$\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$



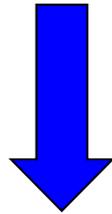
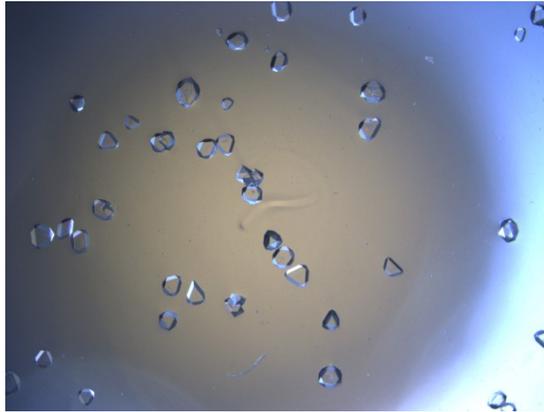
h	k	l	$I(H)$	$\sigma(I(H))$
0	0	1	5.10	0.2
0	0	1	6.30	0.4
0	0	2	47.40	2.3
-5	2	-9	159.39	7.8
...				



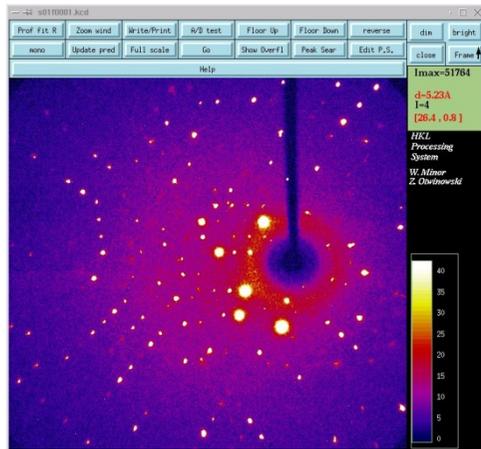
$$\vec{H}, I(\vec{H}), \sigma(I(\vec{H}))$$



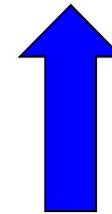
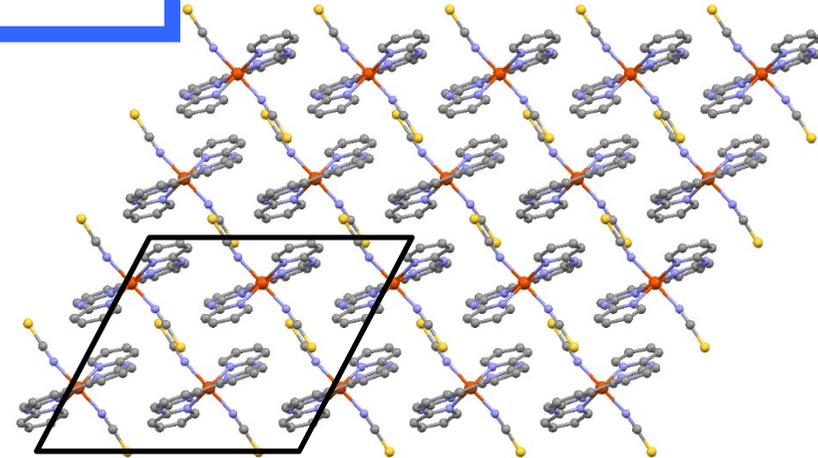
Utilité de la diffraction x monocristal



DRX



**modèle
structural**

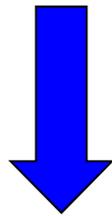


$$\left\{ \overset{\vee}{H}, I(\overset{\vee}{H}), \sigma(I(\overset{\vee}{H})) \right\}$$

Méthodes de résolution de structure cristalline

Objectif : déterminer la distribution de densité électronique atomique dans la maille cristalline à partir des données de diffraction

$$F_{\text{maille}}(\vec{H}) = TF(\rho(\vec{r}))$$

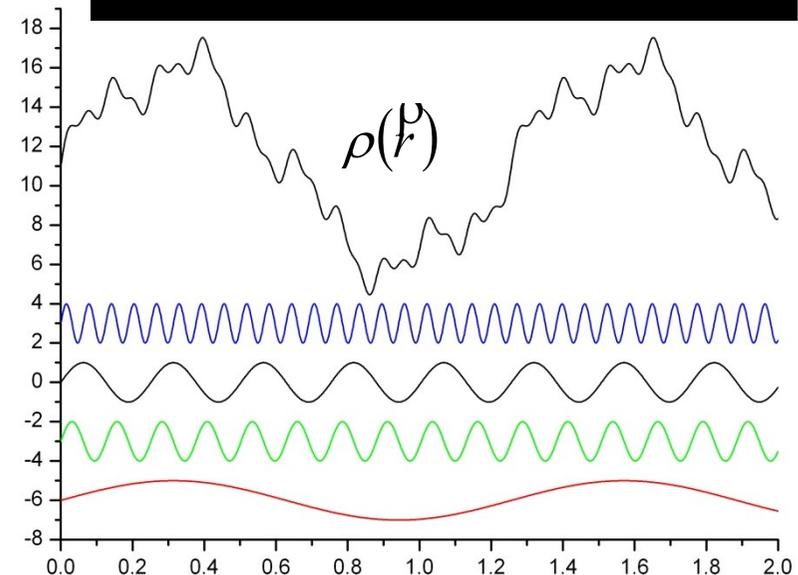
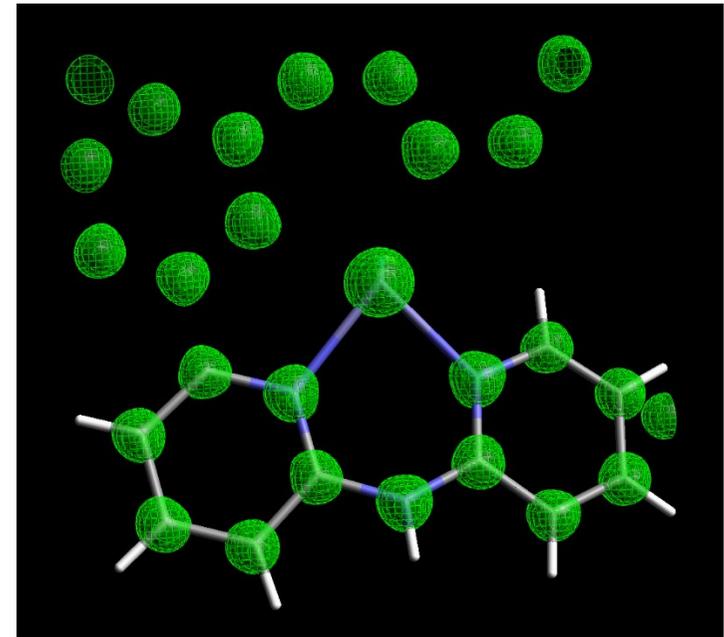


$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l=-\infty}^{+\infty} F(\vec{H}) \exp[-2i\pi\vec{H} \cdot \vec{r}]$$

avec $F(\vec{H}) = |F(\vec{H})| \exp[i\varphi(\vec{H})]$

Problème fondamental = perte de la phase

$$I(\vec{H}) \propto F(\vec{H}) \bullet F^*(\vec{H}) \propto |F(\vec{H})|^2$$



Méthodes de résolution de structure cristalline

Amplitudes *versus* Phases

Karle

$$|F_{\mathbf{K}}| e^{i\varphi_{\mathbf{K}}} = \hat{\mathcal{F}}^{-1}[\rho_{\mathbf{K}}(x, y)]$$

$$\rho(x, y) = \hat{\mathcal{F}} \left[|F_{\mathbf{K}}| e^{i\varphi_{\mathbf{H}}} \right]$$

~ Hauptman

Hauptman

$$|F_{\mathbf{H}}| e^{i\varphi_{\mathbf{H}}} = \hat{\mathcal{F}}^{-1}[\rho_{\mathbf{H}}(x, y)]$$

$$\rho(x, y) = \hat{\mathcal{F}} \left[|F_{\mathbf{H}}| e^{i\varphi_{\mathbf{K}}} \right]$$

~ Karle



Randy J. Read (1997). Model Phases: Probabilities and Bias. *Methods in Enzymology*, vol. 277, edited by Charles W. Carter, Jr., and Robert M. Sweet, pp. 110-128. New York: Academic Press.

R. Blessing, HWI, Buffalo

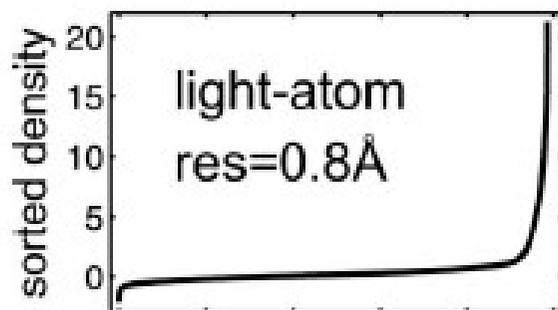
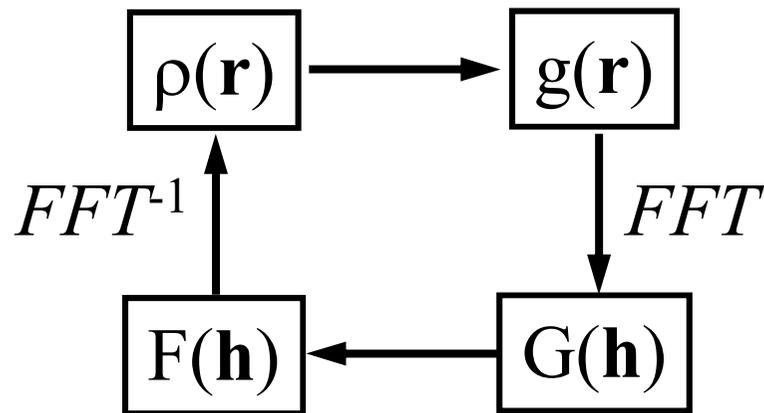
Méthodes de résolution de structure cristalline

- Méthode du remplacement moléculaire :
 - connaissance à priori de fragments moléculaires
- Méthode de l'atome lourd / Patterson : Dirdif, Shelx
 - connaissance à priori = structure contient un ou plusieurs éléments de fort poids atomique. Utilise l'effet de contraste
- **Méthodes directes** : Shelx, Sir
 - connaissance à priori = structure cristalline est composé d'atomes discrets : accumulation de densité électronique en certaines régions de l'espace (atomicité), composition chimique, symétrie
- **Charge flipping** : Superflip
 - connaissance à priori = structure cristalline est composé d'atomes discrets : accumulation de densité électronique en certaines régions de l'espace (atomicité)

Méthode de charge flipping (2004)

Algorithme de détermination de structure cristalline ab-initio (structures périodiques et aperiodiques, diffraction monocristal et poudre, diffraction x et N)

Méthode itérative dans l'espace dual initialement développée pour la reconstruction d'objet en imagerie (optique) (algorithme Fienup)



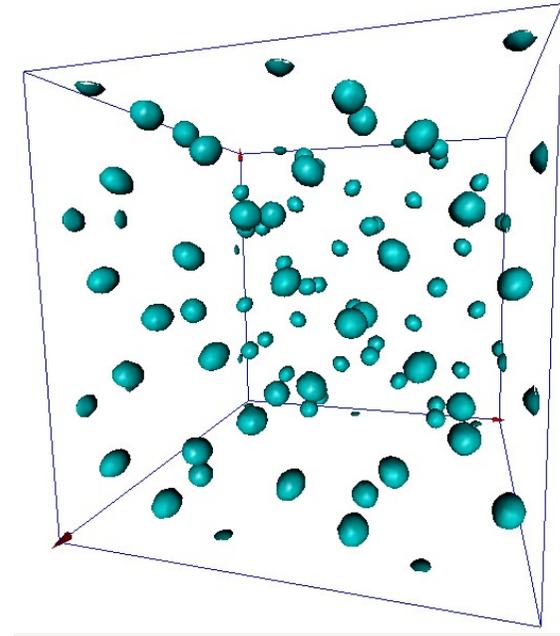
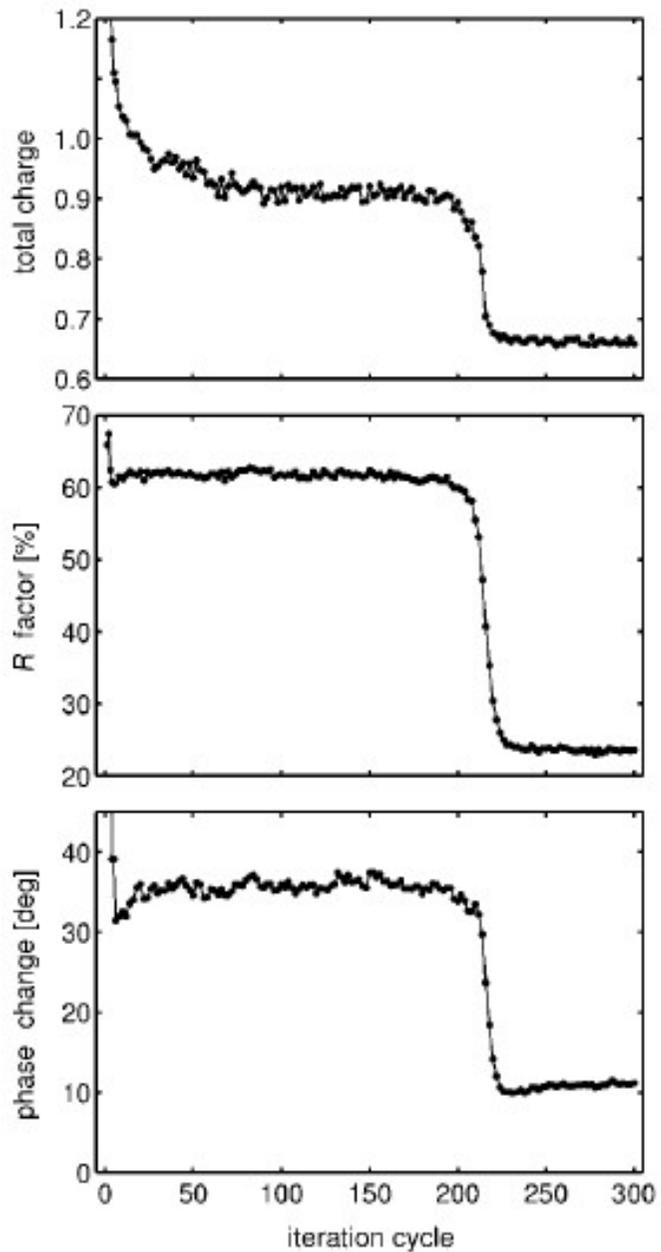
- travaille sur une grille 3D de densité électronique

- la très grande majorité des pixels correspond à une valeur faible de densité électronique

Séquence de l'algorithme

- 1) initialisation avec des phases aléatoires $\{\varphi(\mathbf{h})\}$
- 2) calcul de $\rho(\mathbf{r})$ par FFT^{-1} de $F(\mathbf{h}) = F_{\text{obs}}(\mathbf{h}) \exp[i \varphi(\mathbf{h})]$
- 3) inversion de la densité sur les pixels tels que $\rho < \delta$
- 4) calcul de $G(\mathbf{h})$ par FFT de la nouvelle densité $g(\mathbf{r})$
- 5) calcul de $F(\mathbf{h})$ à partir de $F_{\text{obs}}(\mathbf{h})$ et des phases de $G(\mathbf{h})$
- 6) calcul de $\rho(\mathbf{r})$ par FFT^{-1} de $F(\mathbf{h})$

Méthode de charge flipping (2004)



- 1) Interprétation de la carte 3D de densité électronique
- 2) Compléter la structure

Avantage de la méthode : ne fait pas usage des symétries

- pseudo-symétrie
- désordre structurale
- structures aperiodiques

Implémentée dans : Platon, Crystals, Jana, superflip

Amélioration (affinement) de la structure cristalline

Observables

$$\{F_{obs}(\vec{H}), \sigma(F_{obs}(\vec{H}))\}$$



Affinement moindres carrés

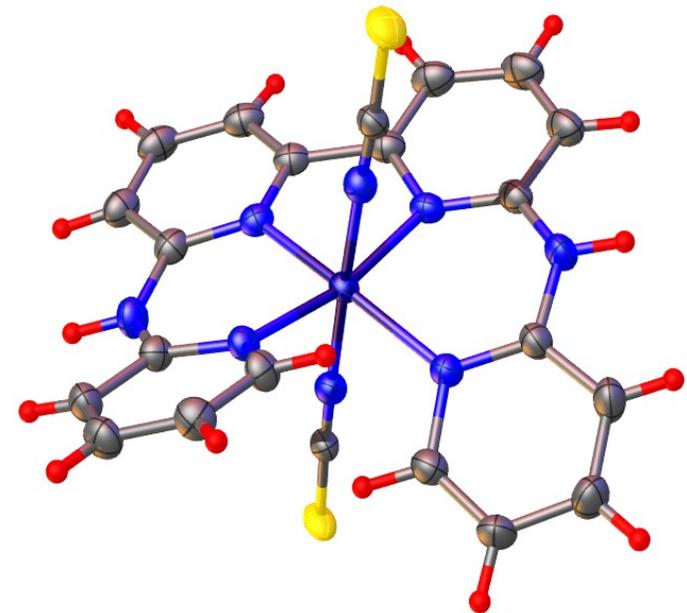
$$\{F_{calc}(\vec{H}), \varphi_{calc}(\vec{H})\}$$

$$\chi^2 = \sum_{\vec{H}} \left[\frac{F_{obs} - F_{calc}(\{p_j\})}{\sigma(F_{obs})} \right]^2$$

$$\min \chi^2 \Rightarrow \frac{\partial \chi^2}{\partial p_j} = -2 \sum_{\vec{H}} \frac{F_{obs} - F_{calc}}{\sigma^2(F_{obs})} \frac{\partial F_{calc}}{\partial p_j} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, m$$

$$F_{calc}(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{Nat} f_j occ_j \exp[2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_j] \exp[-2\pi^2 \vec{H}^T \cdot \tilde{U} \cdot \vec{H}]$$

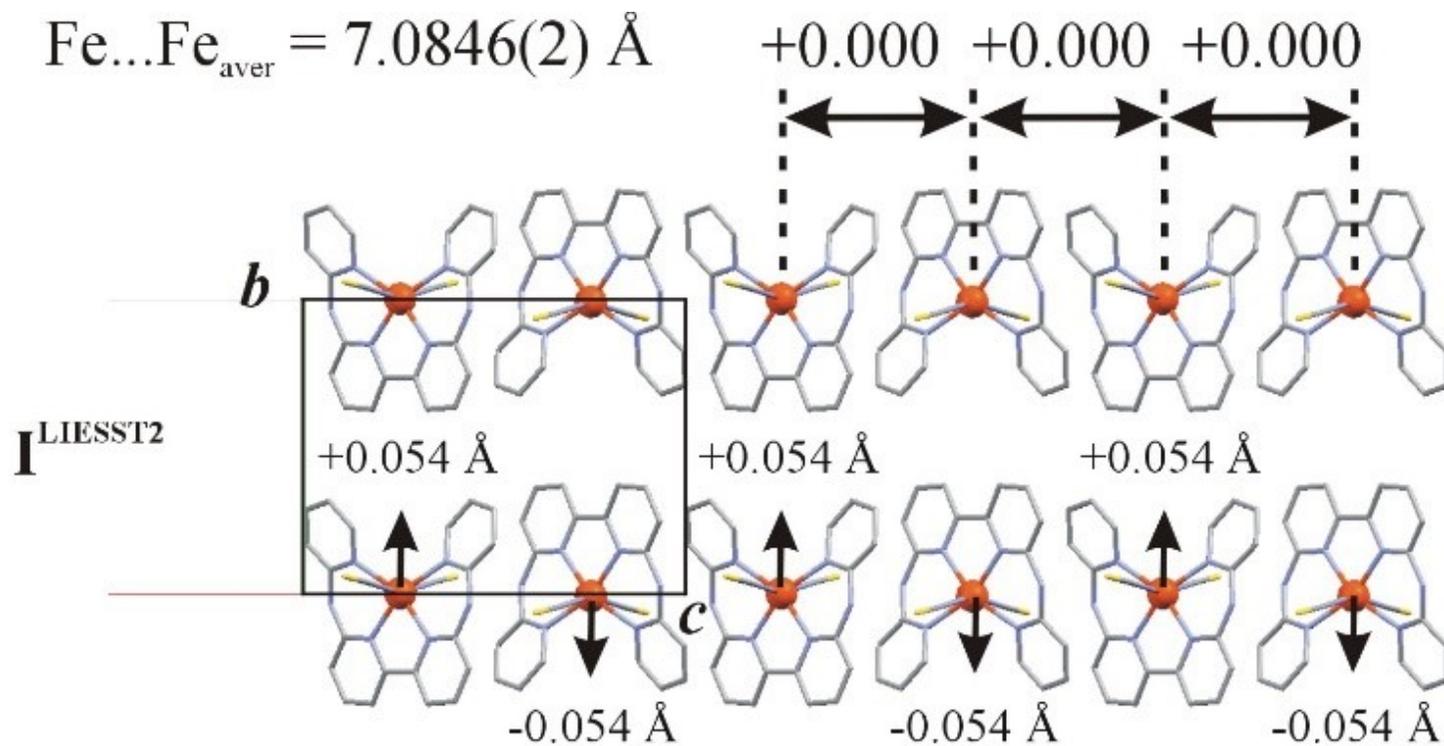
modèle structural



$$\left\{ \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, B_{iso}, \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{21} & U_{22} & U_{23} \\ U_{31} & U_{32} & U_{33} \end{pmatrix}, occ \right\}$$

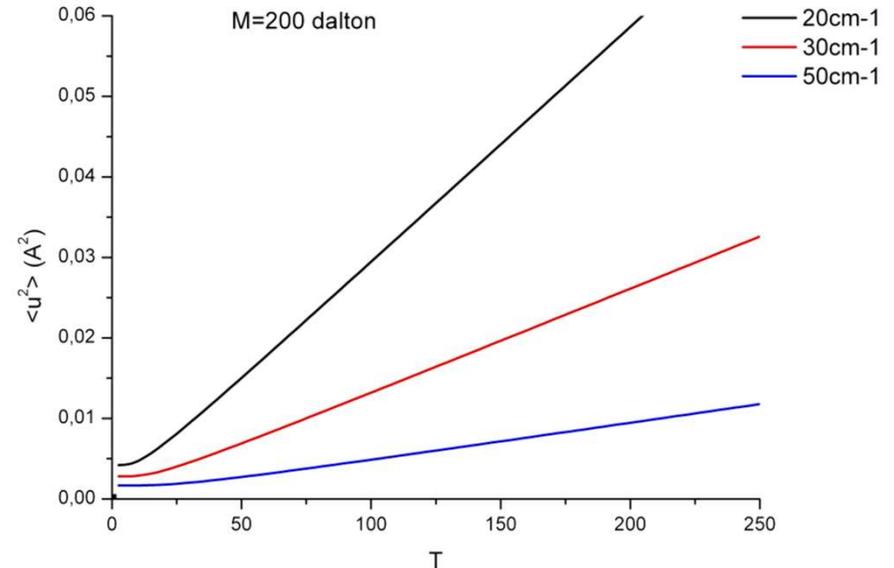
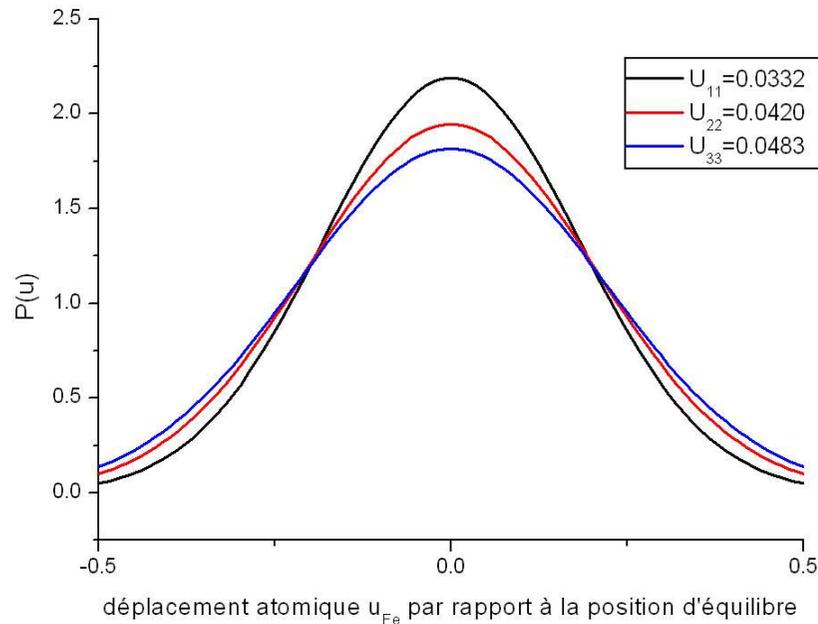
Analyse structurale

- Distances de liaison
- Angles de liaison
- Angles de torsion
- Ellipsoïdes d'agitation thermique
- Contacts intermoléculaires



Agitation thermique et facteur de Debye Waller

Approximation de Born-Hoppenheimer : la densité électronique suit le déplacement du noyau



$$\rho_{\text{dynamique}}(\mathbf{r}^{\rho}) = \int \rho_{\text{statique}}(\mathbf{r}^{\rho} - \mathbf{u}^{\rho}) p(\mathbf{u}^{\rho}) d\mathbf{u}^{\rho} = \rho_{\text{statique}}(\mathbf{u}^{\rho}) * p(\mathbf{u}^{\rho})$$

Fonction de densité de probabilité : $p(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi U}} \exp\left(\frac{-u^2}{2U}\right)$ dans l'approximation harmonique de symétrie sphérique

$U = \langle u^2 \rangle$ est le déplacement quadratique moyen de l'atome par rapport à sa position d'équilibre

Agitation thermique et facteur de Debye Waller

$$\rho_{\text{dynamique}}(\vec{r}^{\rho}) = \int \rho_{\text{statique}}(\vec{r}^{\rho} - \vec{u}^{\rho}) p(\vec{u}^{\rho}) d\vec{u}^{\rho} = \rho_{\text{statique}}(\vec{u}^{\rho}) * p(\vec{u}^{\rho})$$

TF $\rightarrow f(\vec{H}^{\rho}) = f_{\text{statique}}(\vec{H}^{\rho}) \cdot T(\vec{H}^{\rho})$

$$\begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ & U_{22} & U_{23} \\ & & U_{33} \end{pmatrix}$$

Dans l'approximation harmonique isotrope :

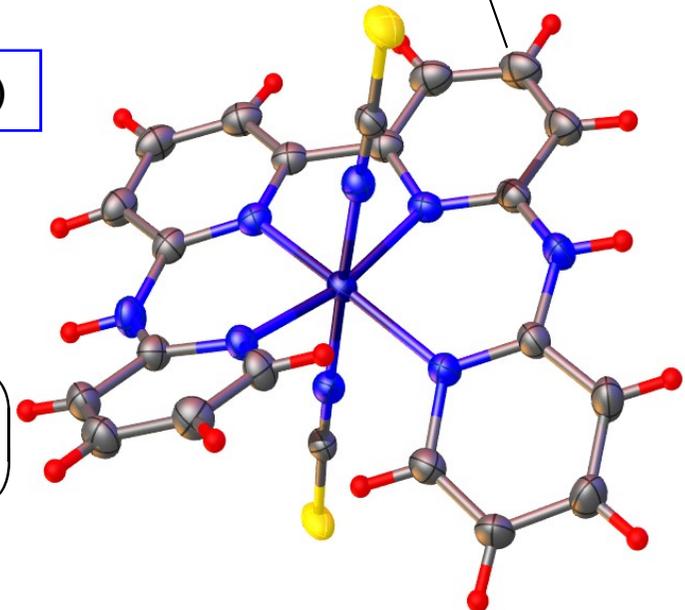
$$T(\vec{H}^{\rho}) = \exp(-2\pi^2 U H^2) = \exp\left(-8\pi^2 U \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

$$= \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad \boxed{B \sim 3-10 \text{ \AA}^2 \text{ (} U \sim 0.02-0.12 \text{ \AA}^2 \text{)}}$$

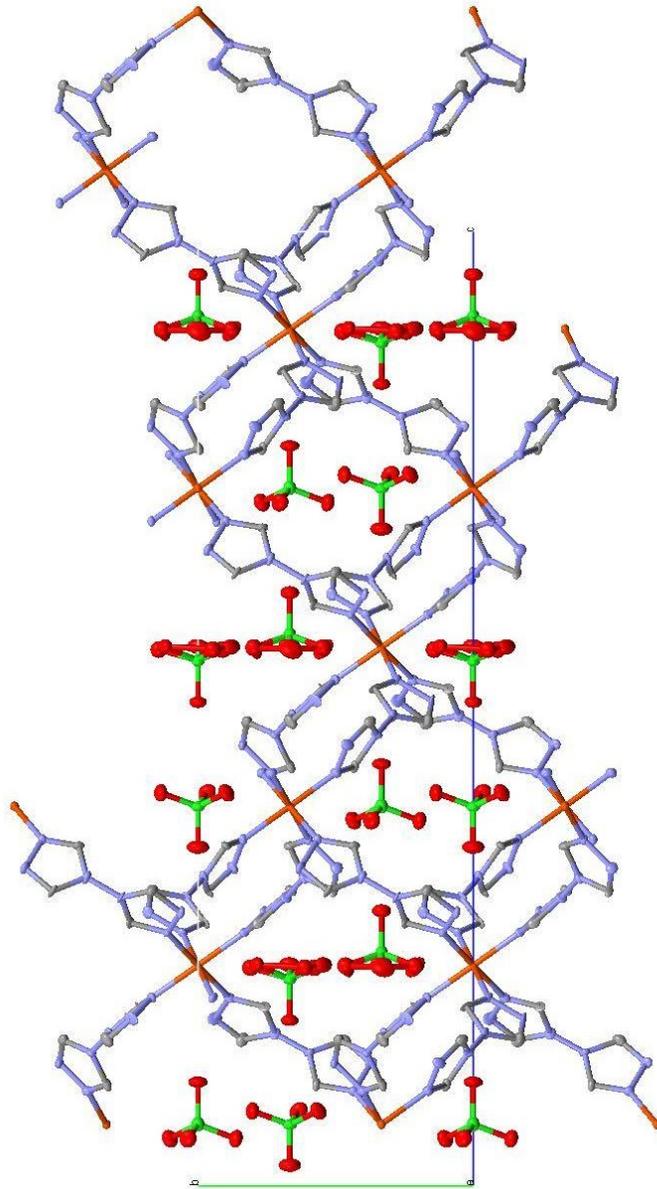
Dans l'approximation harmonique **anisotrope** :

$$T(\vec{H}^{\rho}) = \exp\left(-2\pi^2 \vec{H}^{\rho T} \cdot \tilde{U} \cdot \vec{H}^{\rho}\right) = \exp\left(-\sum_{i,j} 2\pi^2 h_i h_j a_i^* a_j^* (U_{ij})\right)$$

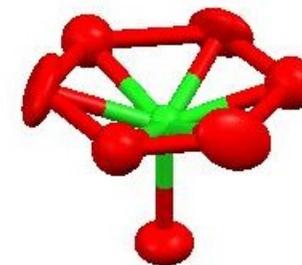
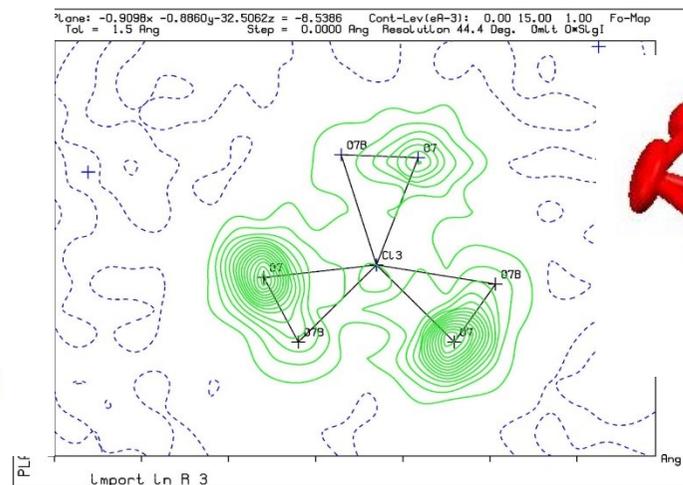
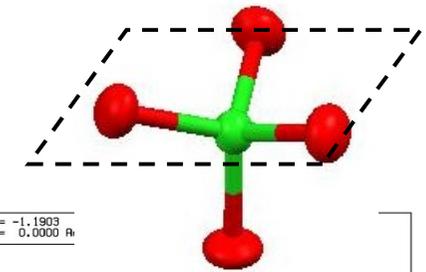
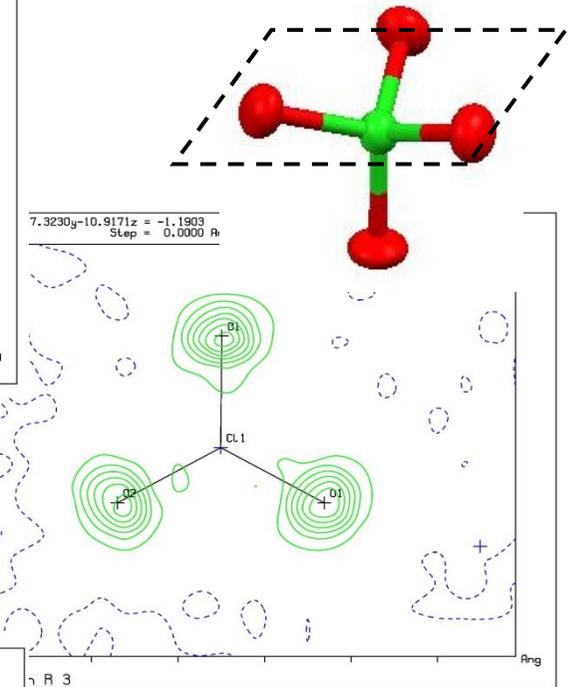
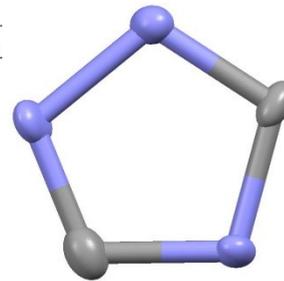
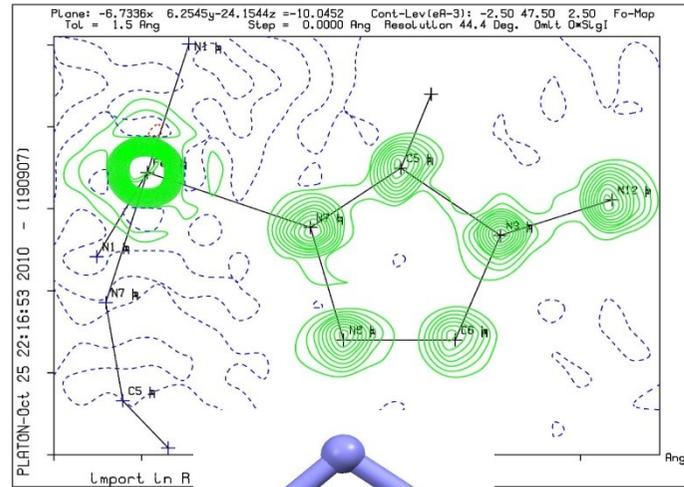
\tilde{U} est le **tenseur de déplacement atomique** (symétrique)



Désordre structurale



$[\text{Fe}(\text{btr})_3] \cdot (\text{ClO}_4)_2$

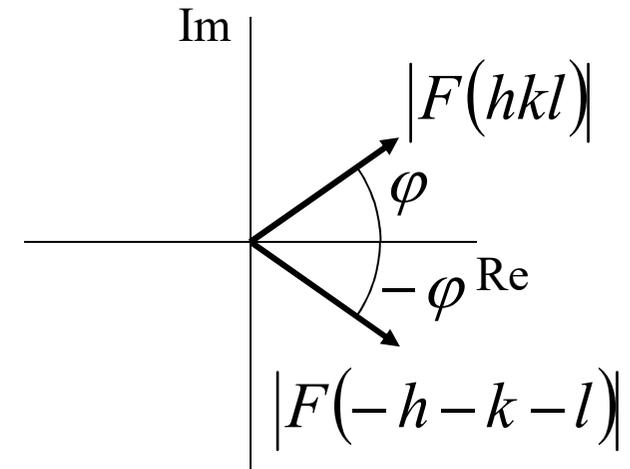


Désordre statique ?
 Ou désordre dynamique ?

Structures absolues

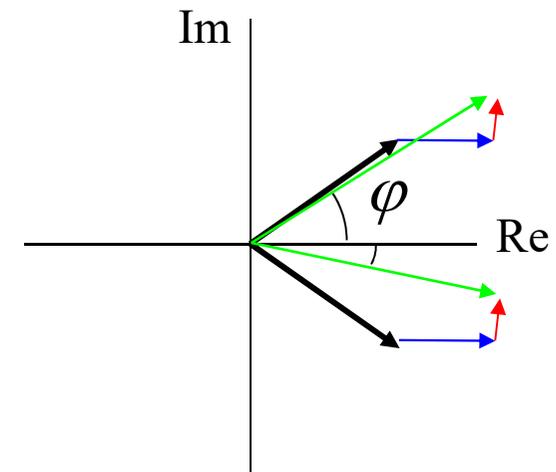
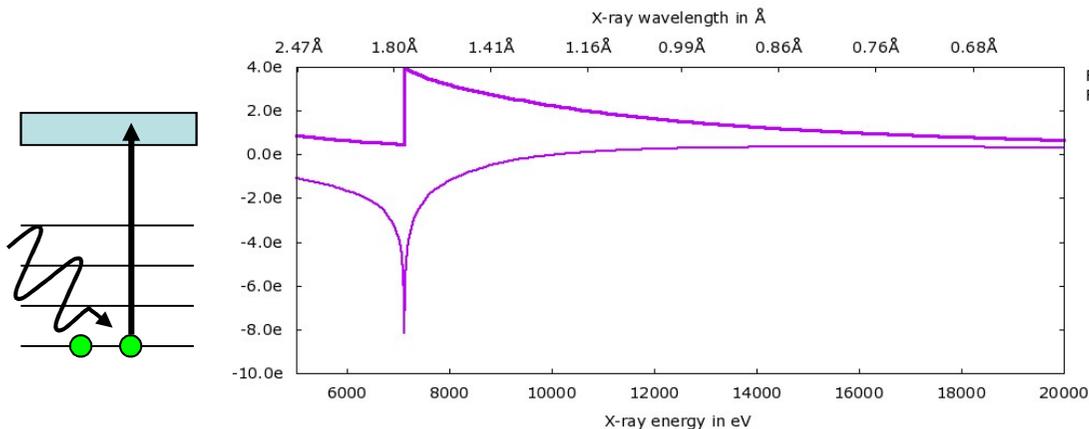
Loi de Friedel : $|F(hkl)| = |F(-h - k - l)|$

En l'absence de dispersion anormale,
le diagramme de diffraction est centrosymétrique :
deux structures cristallines contenant deux
énantiomères différents ne sont pas distinguables



En présence de dispersion anormale :
Phénomène de résonance (EXAFS, XANES)

$$f = f_0 + f'(E) + if''(E)$$



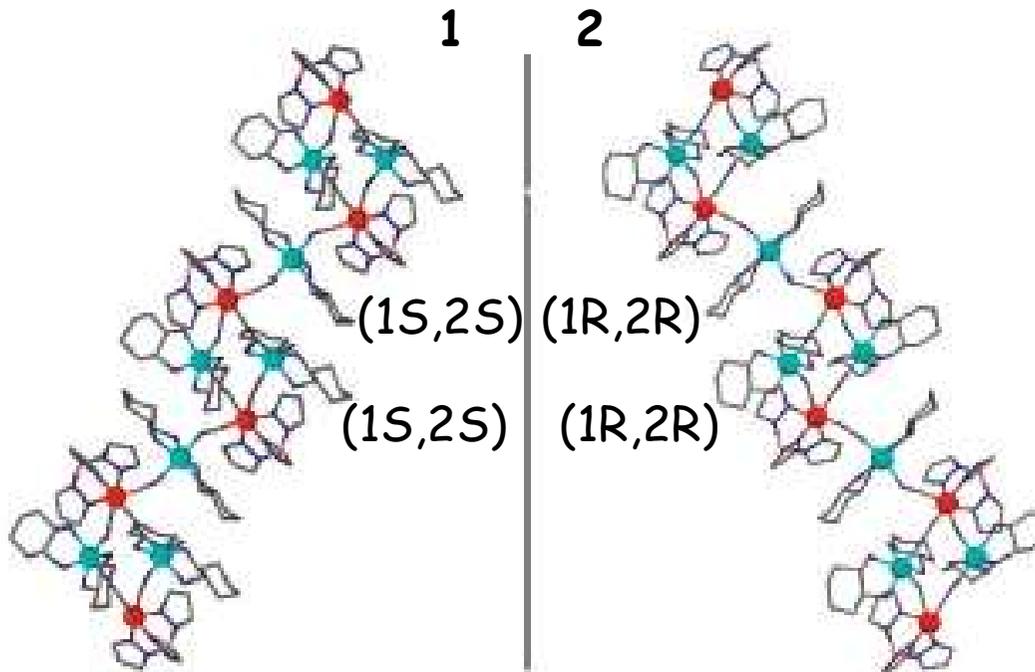
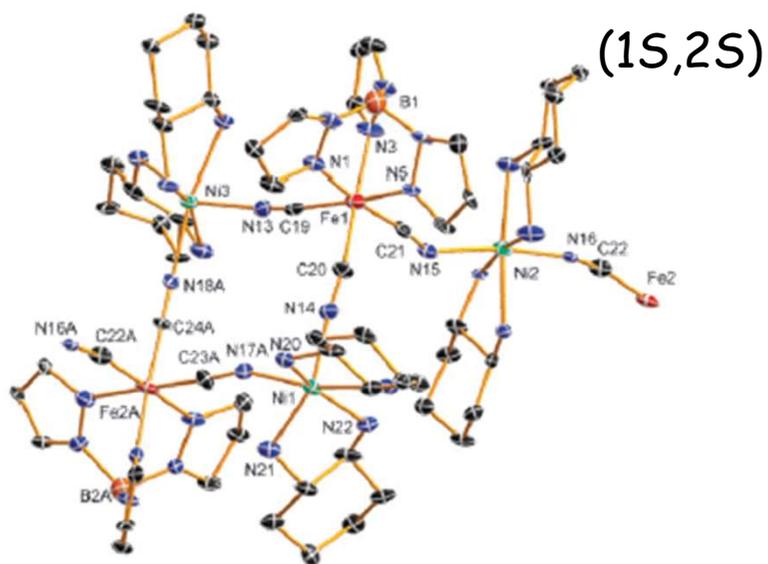
$$|F(hkl)| \neq |F(-h - k - l)|$$

Structures absolues et activité optique

$$F^2(hkl, x) = (1-x)|F(hkl)|^2 + x|F(-h-k-l)|^2$$

Paramètre de Flack : x

Application requière un atome lourd et choix approprié de la longueur d'onde λ

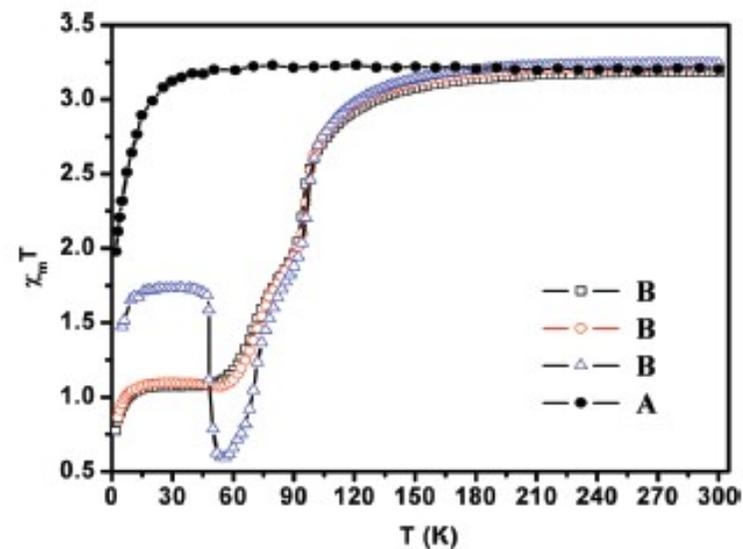
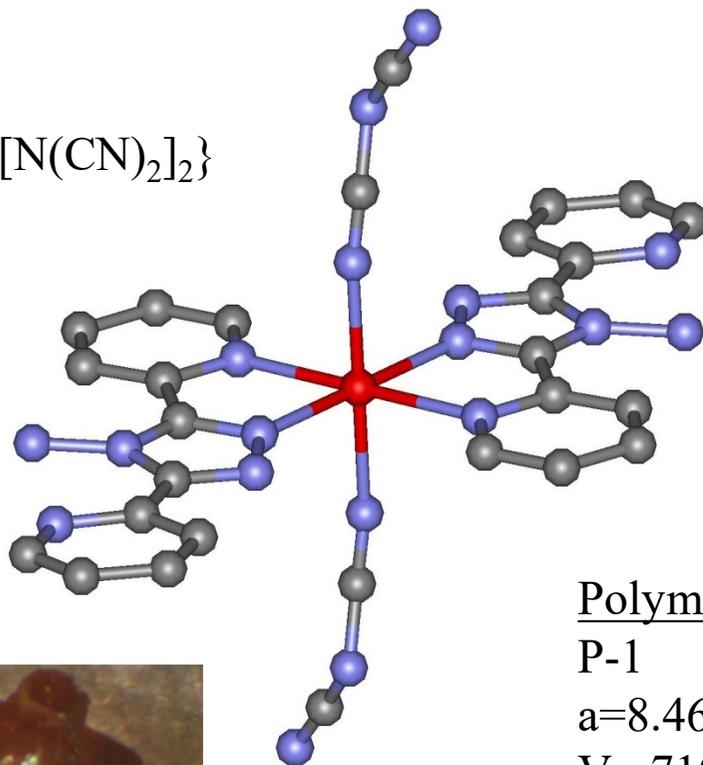


Groupe d'espace non centrosymétrique :
Paramètre de Flack x

P1
0.012(1)

P1
0.018(15)

Polymorphisme



Polymorphe A:

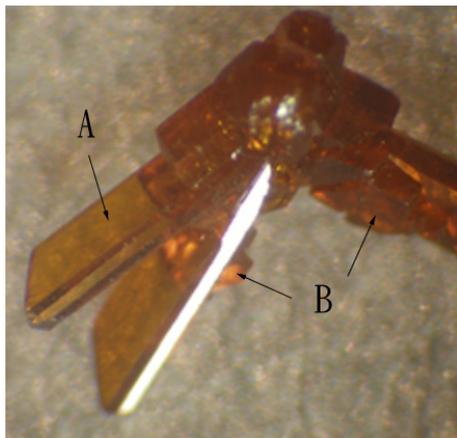
P-1

$a=8.4618(5)\text{\AA}$, $b=9.6086(3)\text{\AA}$, $c=9.6381(7)\text{\AA}$
 $V=710.44(7)\text{\AA}^3$, $Z=1$

Polymorphe B:

P-1

$a=9.599(2)\text{\AA}$, $b=9.989(2)\text{\AA}$, $c=16.106(2)\text{\AA}$
 $V=1491.6(4)\text{\AA}^3$, $Z=2$



Moliner *et al.*, (2001), *Inorg Chem*, **40**, 3986.
Sheu *et al.*, (2008), *Inorg Chem*, **47**, 10866.



DRX monocristal combinée à DRX poudre

Diffraction x monocristal en fonction de T

Soufflette N₂



90K < T < 300K

Soufflette He



10K < T < 70K

displex

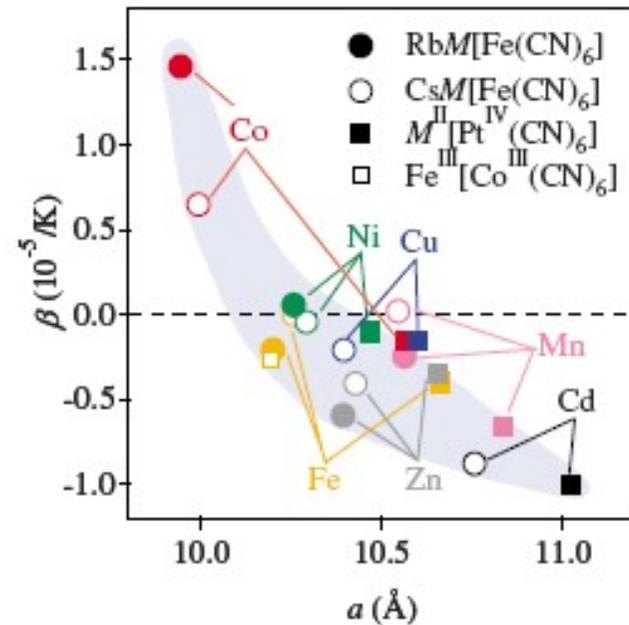
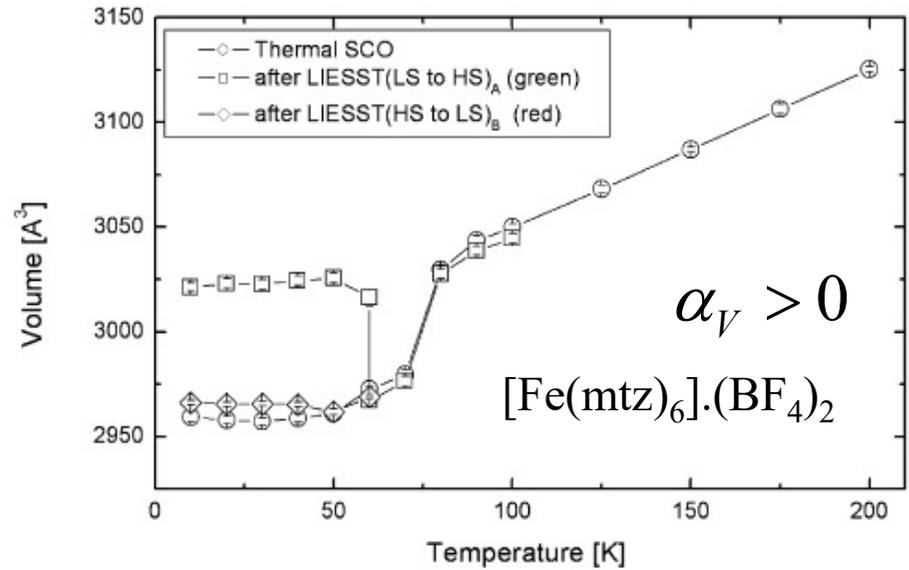
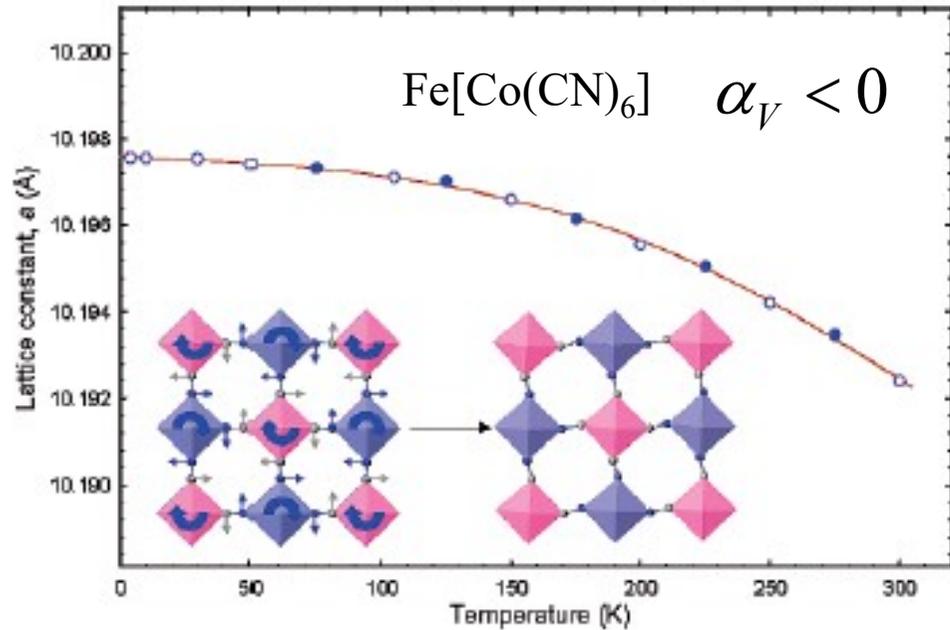


300K < T < 1000K



Dilatation isobare

$$\rho(T) = \left[1 + \tilde{\alpha} \cdot (T - T_0) + \tilde{\varepsilon}_{HB} \cdot \gamma_{HS}(T) \right] \rho_{BS}(T_0)$$

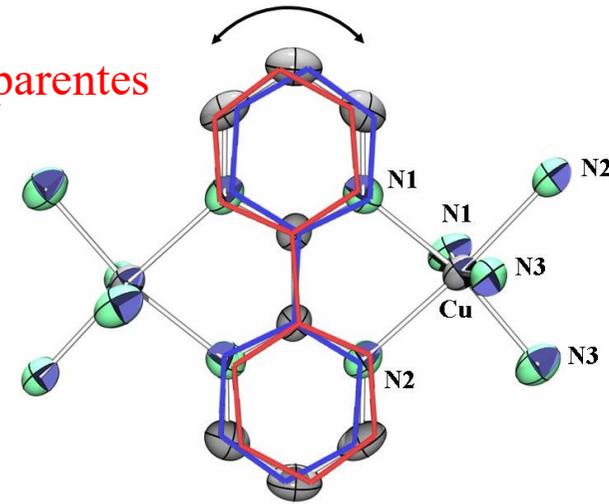
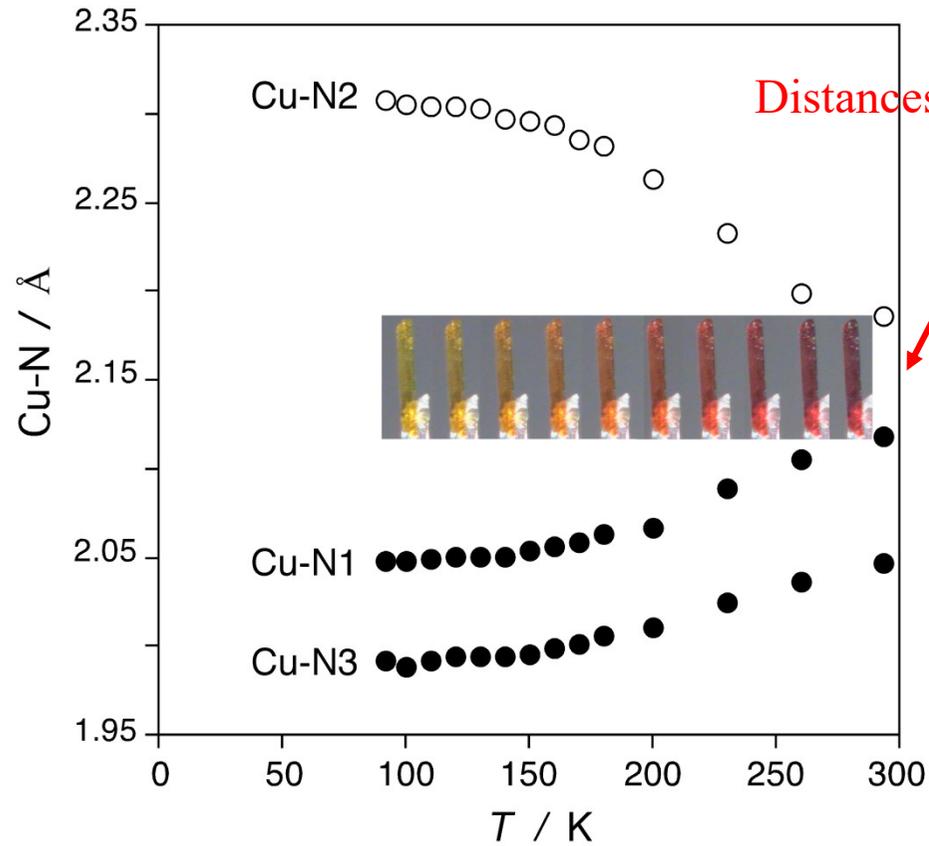


Matsuda et al. Phys. Rev B79, 172302 (2009)

Margadonna et al., J. Am. Chem. Soc. 126, 15390 (2004)

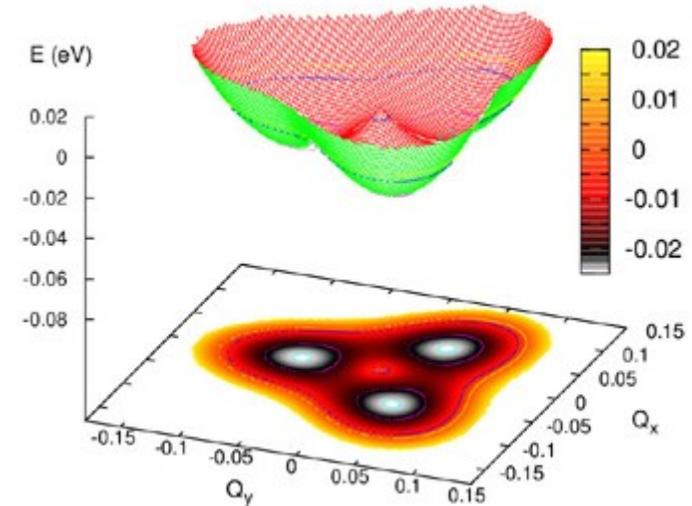
Kusz et al. *J Appl Cryst.*, **34**, 229, (2001)

Structure moyenne et structure locale



Effet Jahn-Teller dynamique

Surface d'énergie potentielle



Couplage vibronique résultant en une dégénérescence entre 3 configurations nucléaires

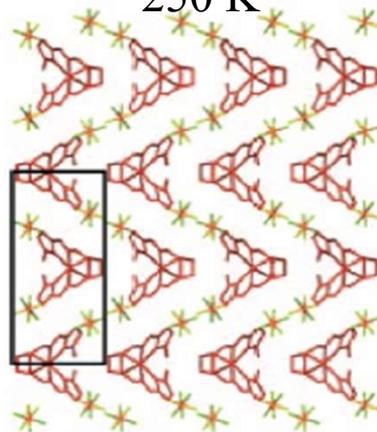
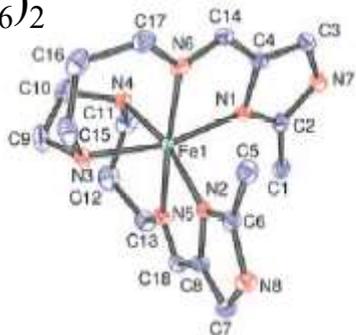
Brisure de symétrie : développement d'une surstructure



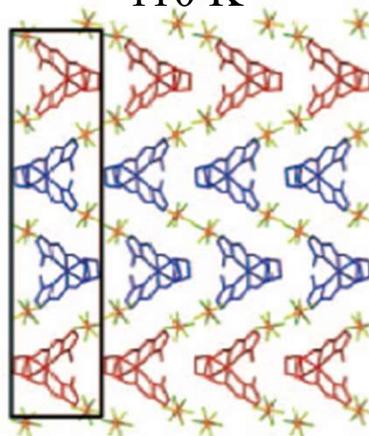
P2₂1₂1, a=8.405(1)Å, b=9.469(2)Å,
c=17.399(3)Å, V=1384.7(4)Å³

Z=2

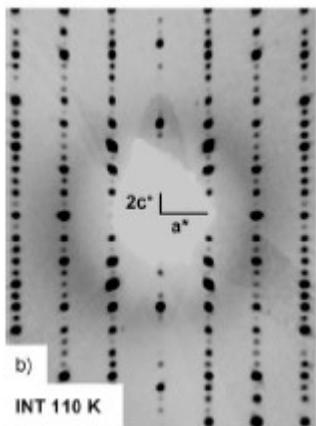
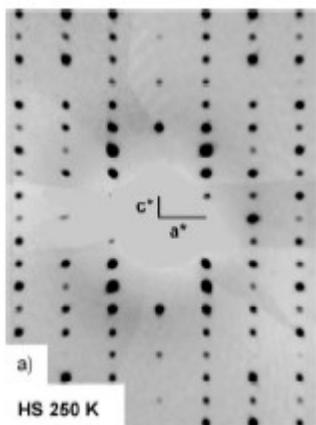
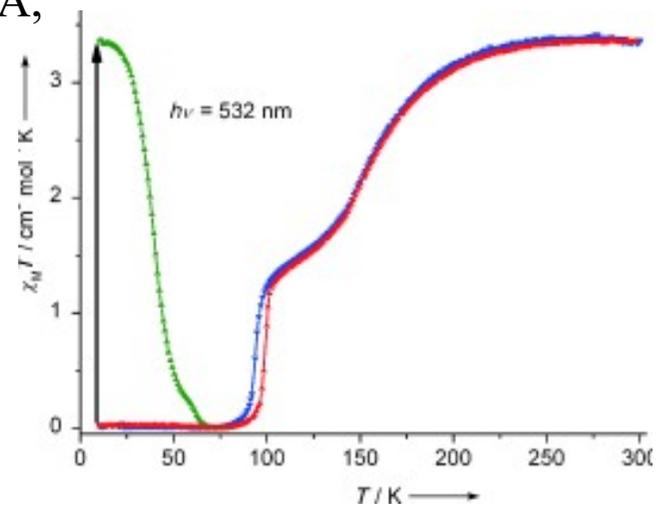
250 K



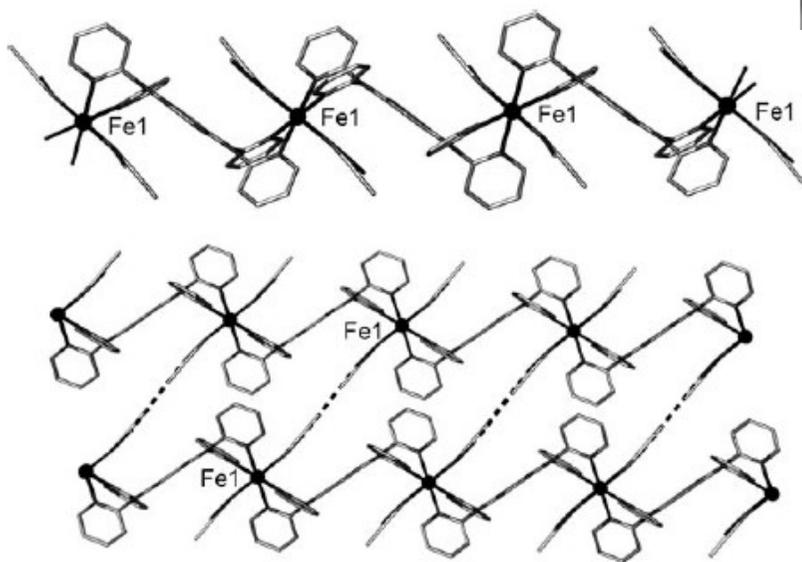
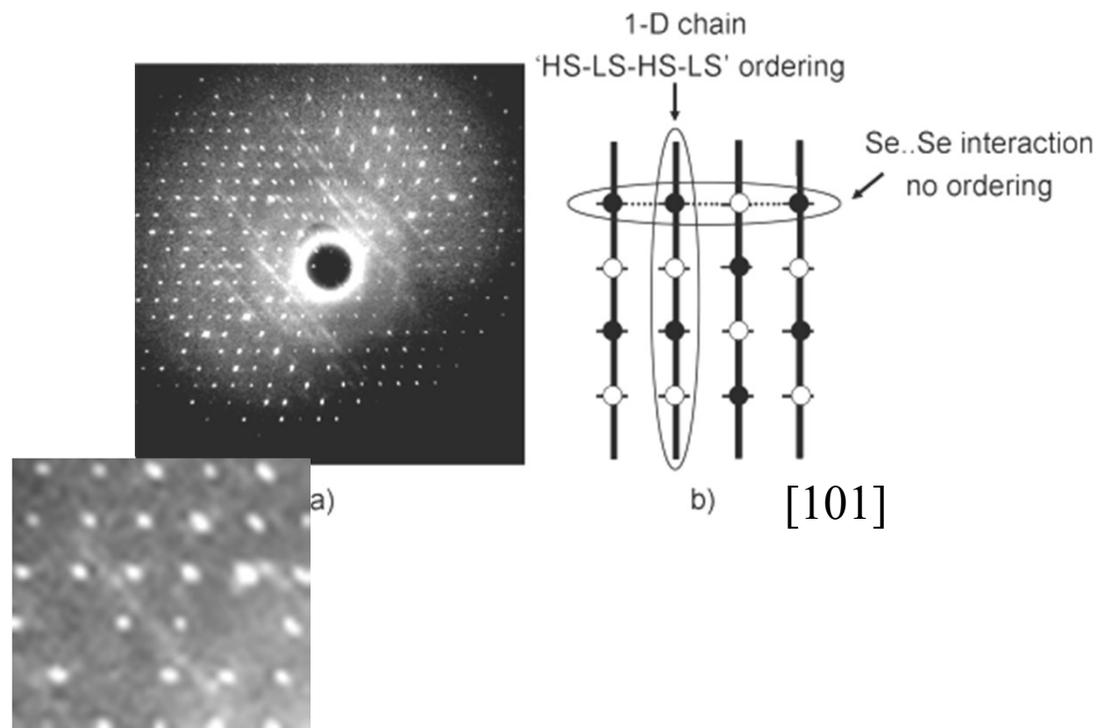
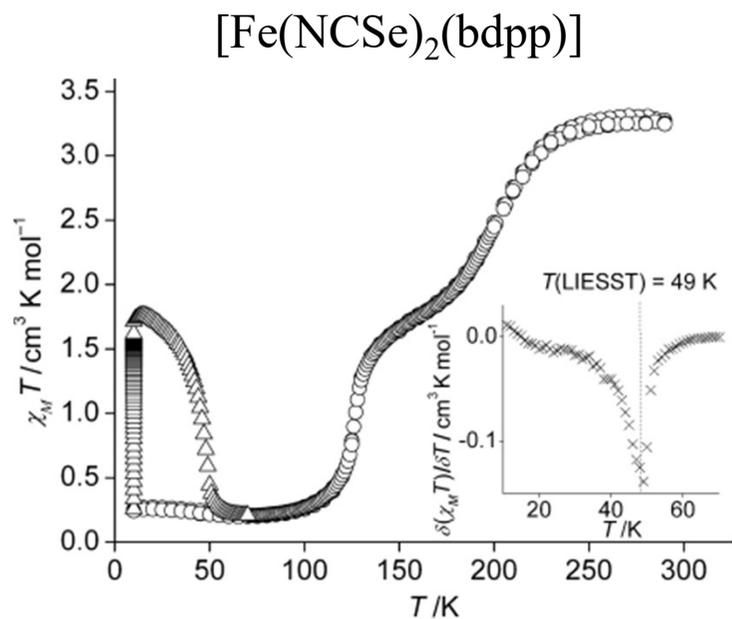
110 K



P2₁, c=35.543(2)Å,
V=2655(2)Å³, Z=4



Désordre et diffusion diffuse



Plan diffus \perp à [101]

→ fortes corrélations 1D suivant [101]

Mise en ordre HS-LS-HS-LS

Pas de corrélations entre chaînes

Photo-cristallographie: principe de la technique

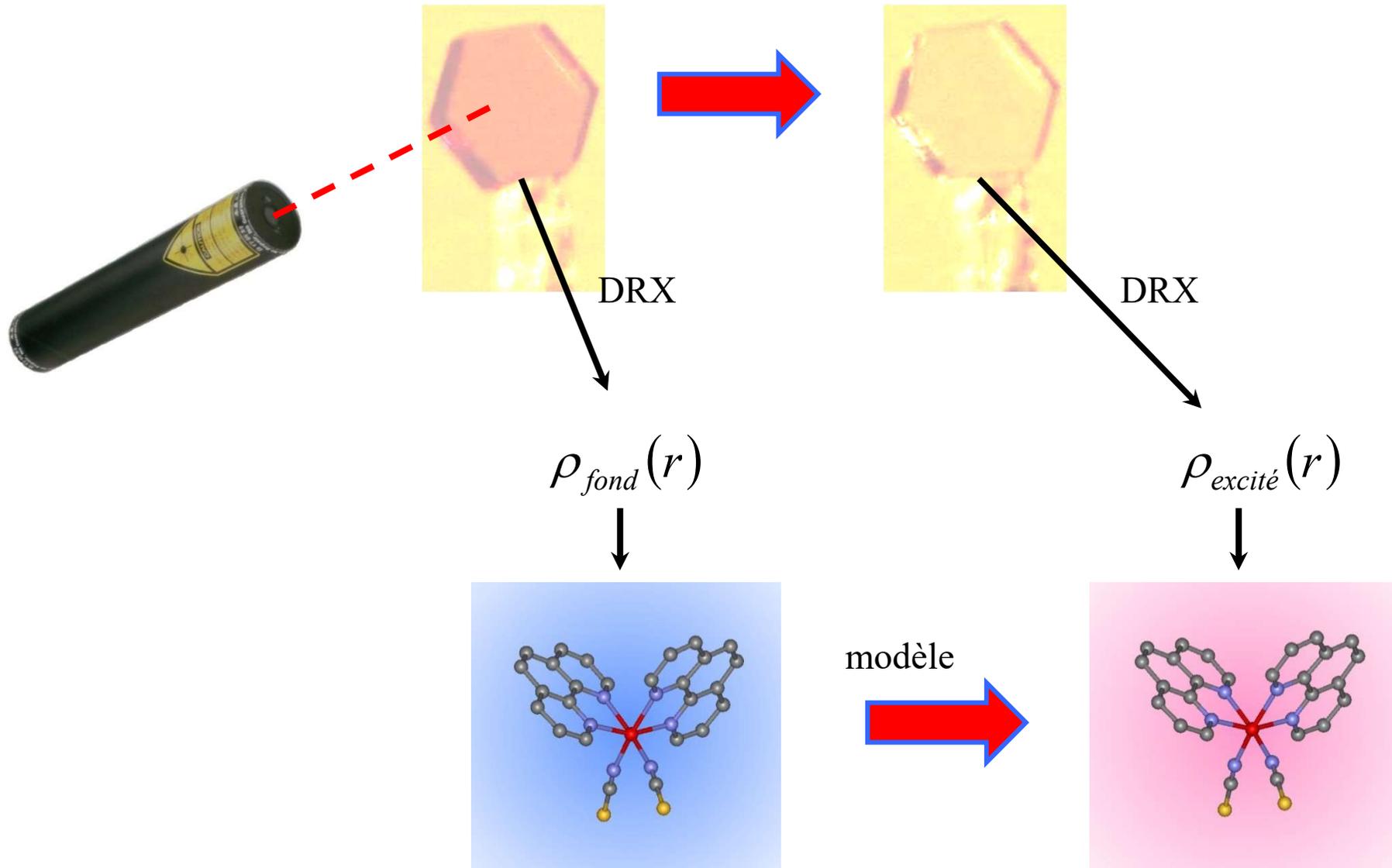
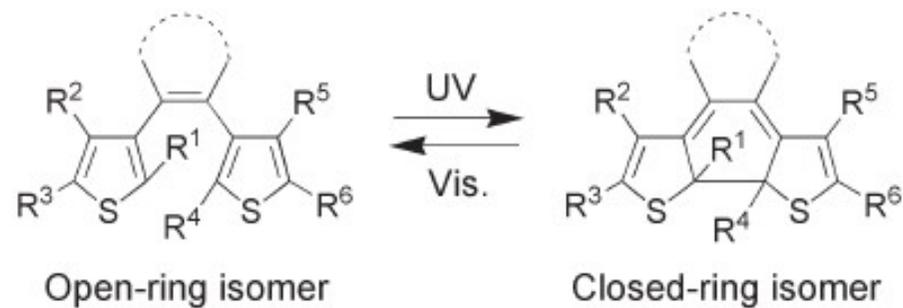
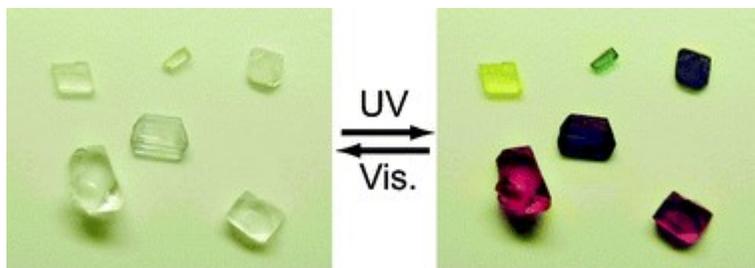


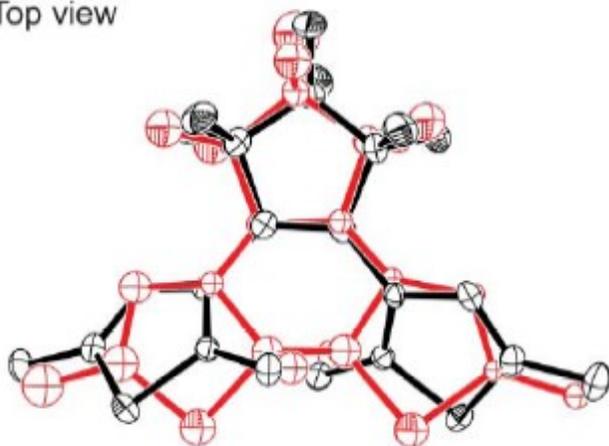
Photo-chromisme

Dérivés de diaryléthène

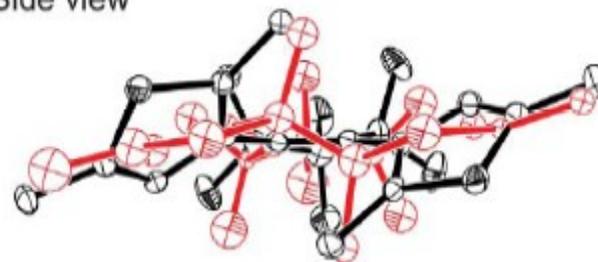


Scheme 1 Photochromism of diarylethene.

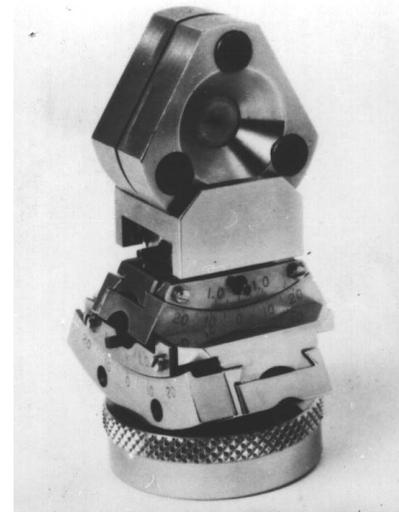
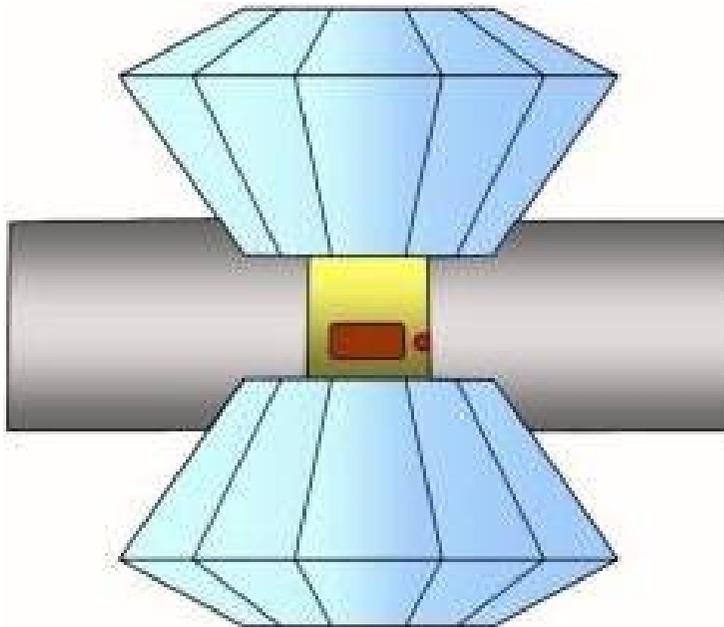
Top view



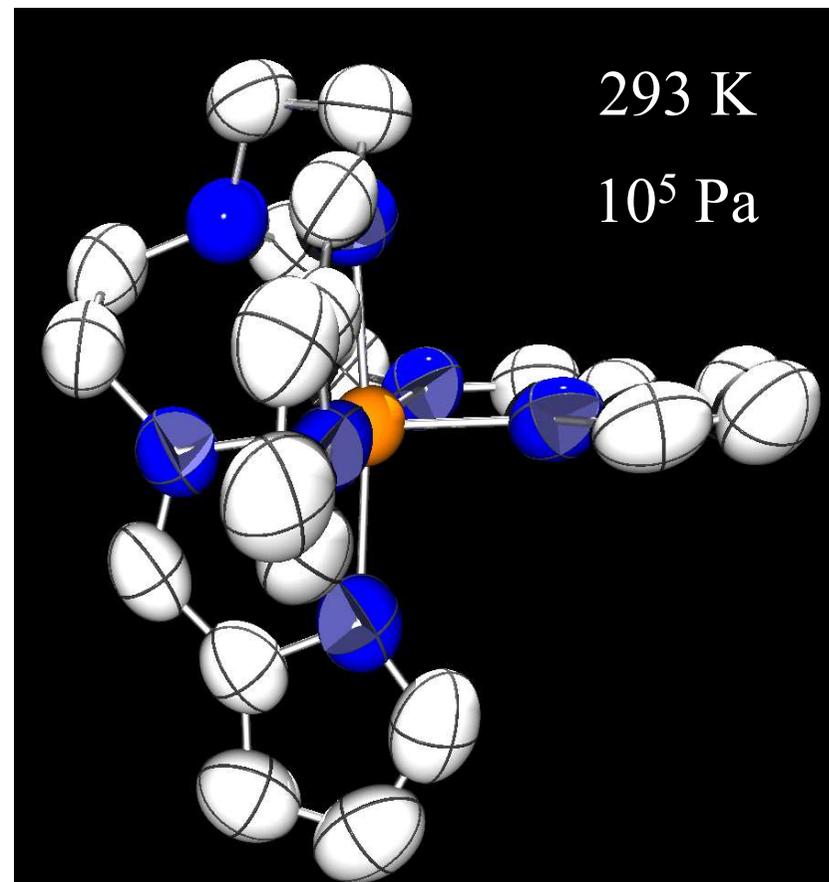
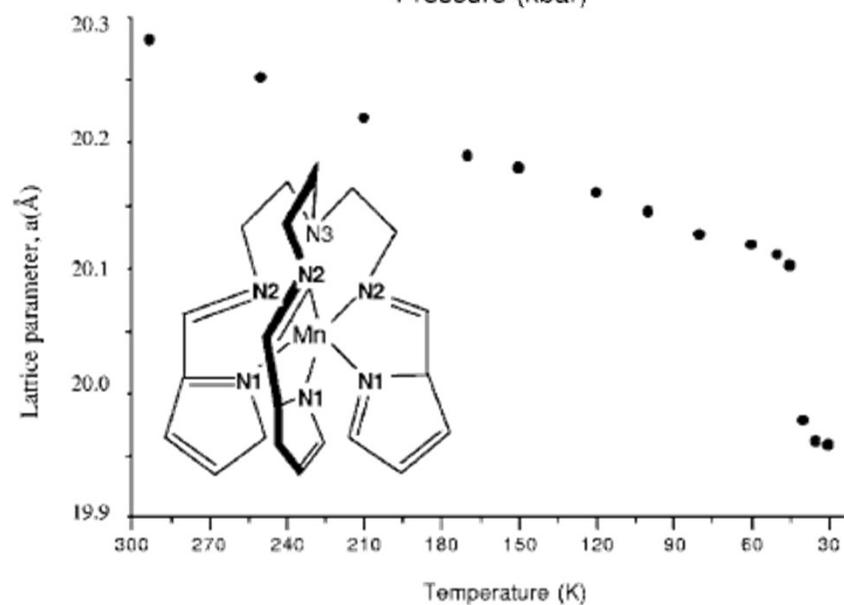
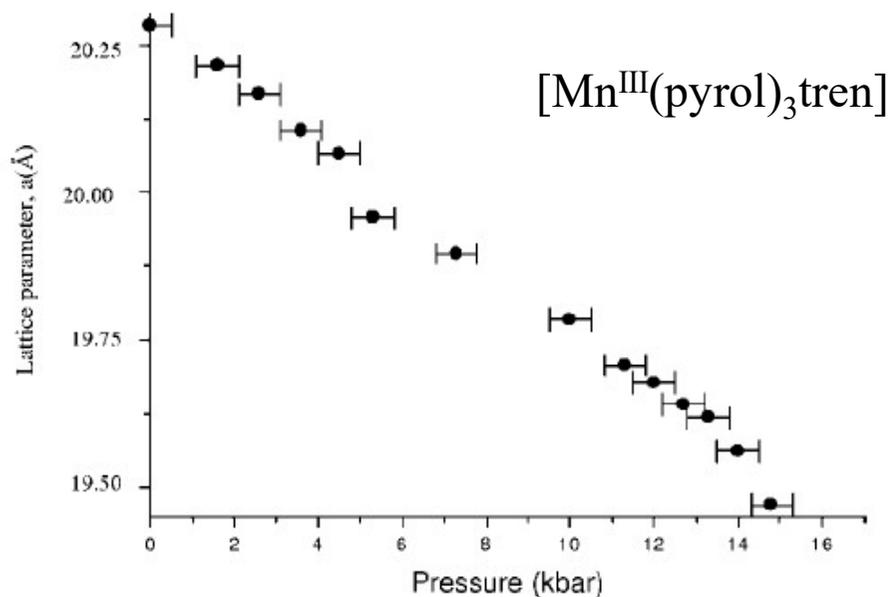
Side view



Diffraction x monocristal sous pression



Diffraction x monocristal sous pression



Références

- Géométrie de la diffraction, goniomètre 4 cercles, indexation

W. A. Paciorek, M. Meyer and G. Chapuis, (1999), *Acta Cryst.* A55, 543

W. Kabsch, *J. Appl. Cryst.* (1988), 21, 67-71

- Intégration des données

W. Kabsch, *J. Appl. Cryst.* (1988), 21, 916-924

Z. Otwinowski & W. Minor, (1997), *Methods in Enzymology*, Vol. 276, pp. 307-326

A. G. W. Leslie, *Acta Cryst.* (1999), D55, 1696-1702

R. Diamond, (1969), *Acta Cryst.*, A25, 43-55

- Remise à l'échelle

W. Hamilton, J.S. Rollet, and R.A. Sparks (1965). *Acta Cryst.* **18**, 129-130

- Correction de TDS

M. J. Cooper, K. D. Rouse, *Acta Cryst.* (1968), A24, 405

- Correction de polarisation

L. V. Azaroff, *Acta Cryst.* (1955), 8, 701-704

R. Kahn et al. *J. Appl. Cryst.* (1982), 15, 330

- Corrections d'absorption

Semi empirique

R.H. Blessing (1995). *Acta Cryst.* **A51**, 33-38

A. C. T. North, D. C. Phillips and F. S. Mathews (1968), *Acta Cryst.* A24, 351

N. Walker and D. Stuart (1983), *Acta Cryst.* A39, 158

Analytique et numérique

P. Coppens, L. Leiserowitz & D. Rabinovich, (1965), *Acta Cryst.*, 1035-1038

Références

- Moyenne et traitement des réflexions discordantes

R.H. Blessing (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 421-426

R.H. Blessing and D.A. Langs (1987). *J. Appl. Cryst.* **20**, 427-428

- Analyse de variance

R.H. Blessing (1987). *Crystallogr. Rev.* **1**, 3-58

R.H. Blessing (1989). *J. Appl. Cryst.* **22**, 396-397

- Normal probability plot

S. C. Abrahams & E. T. Keve (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 157.

- Traitement bayésien des réflexions faibles

S. French and K. Wilson (1979). *Acta Cryst.* **A34**, 517-525.

- Méthodes directes

D. Harker & J. S. Kasper (1948), *Acta Cryst.* **1**, 70

J. Karle & H. Hauptman (1950), *Acta Cryst.* **3**, 181

H. Hauptman & J. Karle (1956), *Acta Cryst.* **9**, 45

H. Hauptman & J. Karle (1959), *Acta Cryst.* **12**, 93

D. Sayre (1952), *Acta Cryst.* **5**, 60

- Résolution de structures par charge flipping

G. Oszlanyi & A. Süto, *Acta Cryst* (2008), **A64**, 123-134

G. Oszlanyi & A. Süto, *Acta Cryst* (2004), **A60**, 134-141

G. Oszlanyi & A. Süto, *Acta Cryst* (2005), **A61**, 147-152

G. Oszlanyi & A. Süto, *Acta Cryst* (2007), **A63**, 156-163

présentation

sebastien.pillet@univ-lorraine.fr

Méthodes directes

Détermination directe des phases des facteurs de structure à partir des modules des facteurs de structures en utilisant des relations mathématiques et probabilistes

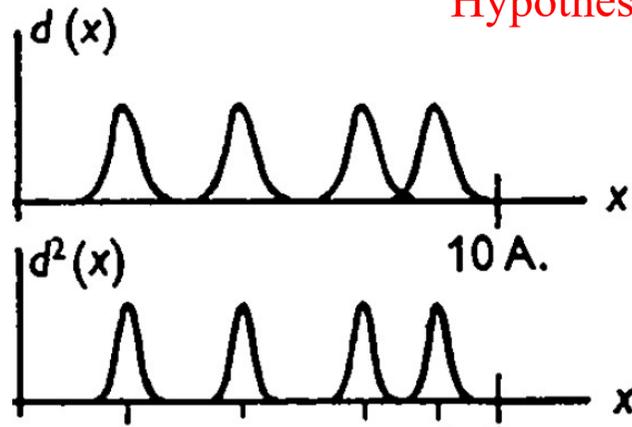
- **positivité** de la densité électronique $\rho(\mathbf{r}) > 0$ (Hauptman & Karle, 1953) : apporte une restriction sur les sets de phase physiquement acceptables (Déterminant de Hauptman ≥ 0)
- **atomicité** de la densité électronique (Sayre, 1951)
- **symétrie** de la structure cristalline (origine)
- **composition chimique** de la maille cristalline

$$\text{Facteur de structure normalisé : } E(\overset{\rho}{H}) = \sum_{j=1}^{Nat} \frac{f_j}{\sqrt{\sum f_j^2}} \exp[2i\pi \overset{\rho}{H} \cdot \overset{\rho}{r}_j] = \frac{F(\overset{\rho}{H})}{\sqrt{\langle F^2(\overset{\rho}{H}) \rangle_{\text{tranche de résolution}}}}$$

permet de s'affranchir de l'agitation thermique, et de considérer des atomes ponctuels

$P(E)$ permet de distinguer une structure centrosymétrique d'une structure non centrosymétrique

Méthodes directes : équation de Sayre



Hypothèse atomique

$$\rho(r^0) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l=-\infty}^{+\infty} F(\check{H}) \exp[-2i\pi\check{H}.r^0]$$

$$\rho^2(r^0) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l=-\infty}^{+\infty} G(\check{H}) \exp[-2i\pi\check{H}.r^0]$$

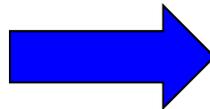
Equation de Sayre : $F(\check{H}) = \frac{\gamma(\check{H})}{V} \sum_{\check{K}} F(\check{K}) F(\check{H} - \check{K})$
 auto-convolution
 $\times F(-\check{H})$

$$|F(\check{H})|^2 = \frac{\gamma(\check{H})}{V} \sum_{\check{K}} |F(-\check{H}) F(\check{K}) F(\check{H} - \check{K}) \exp[i(\varphi(-\check{H}) + \varphi(\check{K}) + \varphi(\check{H} - \check{K}))]|$$

Pour des valeurs élevées de $|F(\check{H})|$, $|F(\check{H})|^2$ est aussi élevée, réel et positif. Donc il est fort **probable** que les termes les plus importants de la somme de Fourier soient aussi réels et positifs.

Donc si $F(\check{K})$ et $F(\check{H} - \check{K})$ ont également des modules élevés,

$$\varphi(-\check{H}) + \varphi(\check{K}) + \varphi(\check{H} - \check{K}) \approx 0$$



$$P(\varphi(-\check{H}) | \varphi(\check{K}), \varphi(\check{H} - \check{K}))$$

Méthodes directes : formule de la tangente

Si on réécrit l'équation de Sayre $F(\overset{\circ}{H}) = \frac{\gamma(\overset{\circ}{H})}{V} \sum_{\overset{\circ}{K}} F(\overset{\circ}{K}) F(\overset{\circ}{H} - \overset{\circ}{K})$

$$|F(\overset{\circ}{H})| \exp[i\varphi(\overset{\circ}{H})] = \frac{\gamma(\overset{\circ}{H})}{V} \sum_{\overset{\circ}{K}} |F(\overset{\circ}{K}) F(\overset{\circ}{H} - \overset{\circ}{K})| \exp[i(\varphi(\overset{\circ}{K}) + \varphi(\overset{\circ}{H} - \overset{\circ}{K}))]$$

$$|F(\overset{\circ}{H})| \exp[i\varphi(\overset{\circ}{H})] = A(\overset{\circ}{H}) + iB(\overset{\circ}{H})$$

$$A(\overset{\circ}{H}) = \frac{\gamma(\overset{\circ}{H})}{V} \sum_{\overset{\circ}{K}} |F(\overset{\circ}{K}) F(\overset{\circ}{H} - \overset{\circ}{K})| \cos(\varphi(\overset{\circ}{K}) + \varphi(\overset{\circ}{H} - \overset{\circ}{K}))$$

$$B(\overset{\circ}{H}) = \frac{\gamma(\overset{\circ}{H})}{V} \sum_{\overset{\circ}{K}} |F(\overset{\circ}{K}) F(\overset{\circ}{H} - \overset{\circ}{K})| \sin(\varphi(\overset{\circ}{K}) + \varphi(\overset{\circ}{H} - \overset{\circ}{K}))$$

**Formule de la
tangente**

$$\tan \varphi(\overset{\circ}{H}) = \frac{\sum_{\overset{\circ}{K}} |F(\overset{\circ}{K}) F(\overset{\circ}{H} - \overset{\circ}{K})| \sin(\varphi(\overset{\circ}{K}) + \varphi(\overset{\circ}{H} - \overset{\circ}{K}))}{\sum_{\overset{\circ}{K}} |F(\overset{\circ}{K}) F(\overset{\circ}{H} - \overset{\circ}{K})| \cos(\varphi(\overset{\circ}{K}) + \varphi(\overset{\circ}{H} - \overset{\circ}{K}))}$$

Méthodes directes : formule de la tangente

**Formule de la
tangente**

$$\tan \varphi(H) = \frac{\sum_K |F(K)F(H-K)| \sin(\varphi(K) + \varphi(H-K))}{\sum_K |F(K)F(H-K)| \cos(\varphi(K) + \varphi(H-K))}$$

Permet d'explorer l'espace des phases en corrélant des phases largement distribuées : méthode itérative d'affinement et d'extension des phases

Méthodes directes : espace réciproque



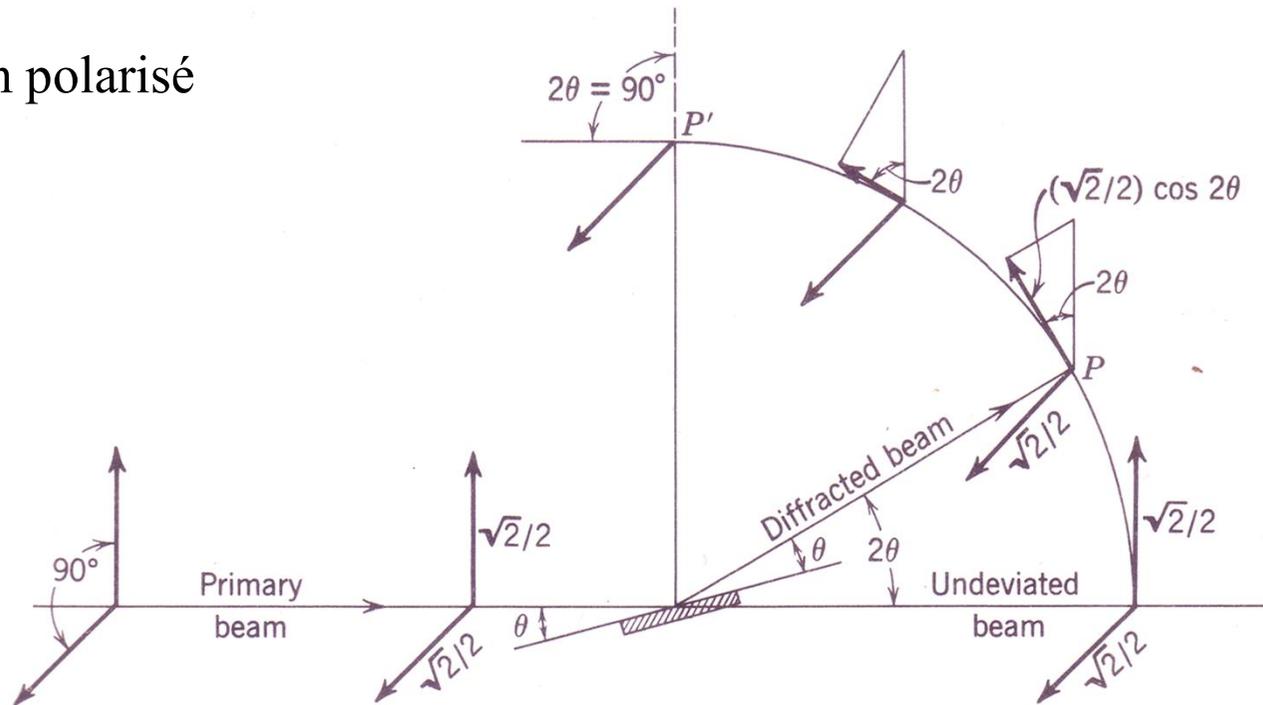
Cyclisation dans l'espace dual

(SnB, SHELXD)

- Phases affinées dans l'espace réciproque
- Espace réel impose une forte contrainte d'atomicité sur les phases

Facteur de Polarisation

Faisceau non polarisé



Klug & Alexander, « x-ray diffraction procedures »

$$I = I_\sigma + I_\pi \propto E_\sigma^2 + E_\pi^2 \propto \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 \cos^2(2\theta)$$

$$I \propto \frac{1}{2}(1 + \cos^2(2\theta))$$

Symétrie cristalline

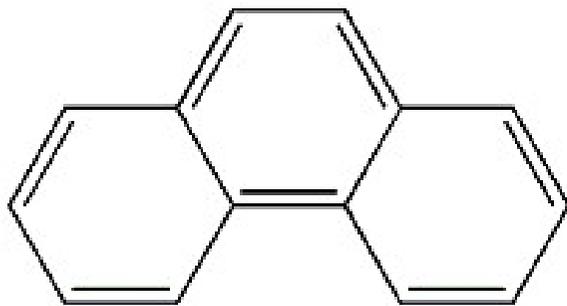
Eléments de symétrie cristallographique : inversion, rotation, translation, rotoinversion, rototranslation, réflexion, réflexion-translation

Groupe ponctuel : groupe de symétrie qui laisse invariant un point du réseau : **32**

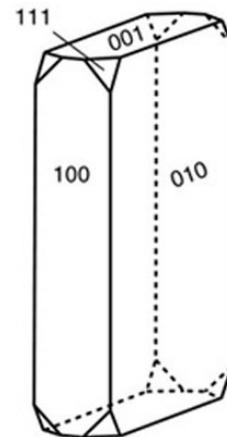
L'ensemble des cristaux présentant le même groupe ponctuel appartiennent à la même **classe cristalline**

Principe de Neumann : les éléments de symétrie d'une propriété physique doivent inclure tous les éléments de symétrie du groupe ponctuel du cristal (la symétrie des propriétés physiques doit être au moins celle du groupe ponctuel du cristal)

La morphologie extérieure d'un cristal se conforme en général à sa symétrie ponctuelle



$mm2$



mmm

Groupes d'espace

Un groupe d'espace est un ensemble d'opérations de symétrie qui laissent invariant un cristal.

230 groupes d'espace résultent de la combinaison des 32 groupes ponctuels avec les 14 réseaux de Bravais.

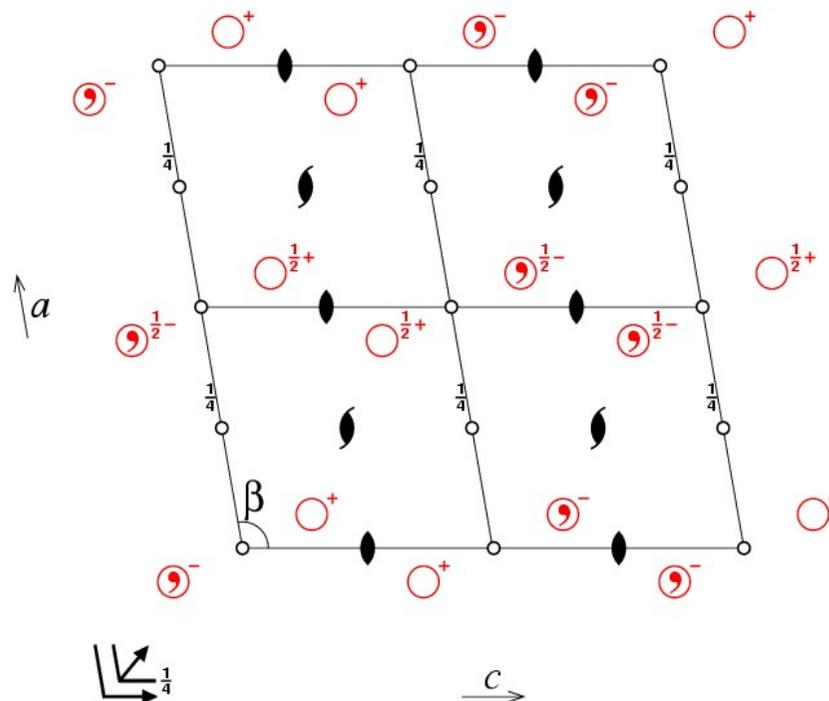
En cristallographie, on les représente suivant la notation de Hermann-Mauguin : $C2/c$

$C2/c$

$C 1 2/c 1$

$2/m$

No. 15



1 x, y, z

2 $x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$

3 $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$

4 $\bar{x}, y, \frac{1}{2} - z$

+ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$

Symétrie cristalline

La présence des éléments de symétrie impose certaines restrictions sur la géométrie du réseau cristallin : **7 systèmes cristallins** dans lesquels on rassemble les groupes ponctuels

Triclinique : $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$

Monoclinique : $\alpha = \gamma = 90^\circ$

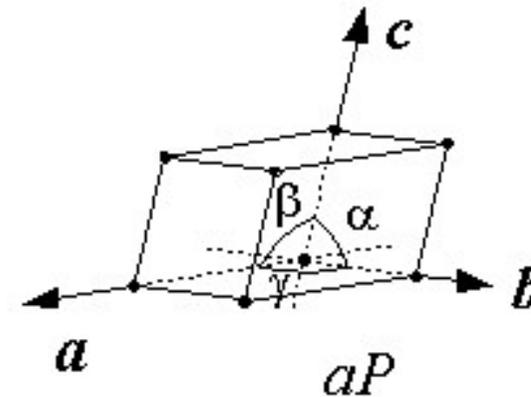
Orthorhombique : $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Quadratique : $a = b, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

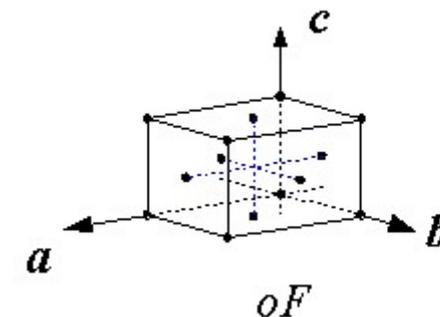
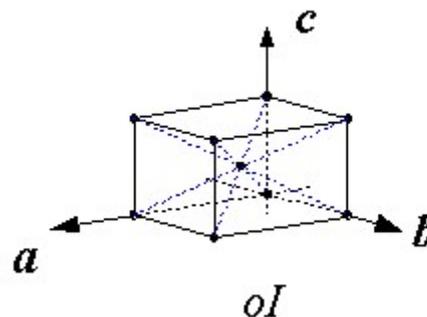
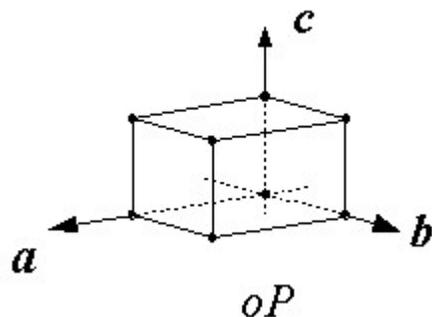
Trigonal : $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma$

Hexagonal : $a = b, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Cubique : $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



La maille élémentaire peut être **primitive** ou **non primitive**, selon qu'elle contient un ou plusieurs nœud du réseau



Symétrie cristalline

Il existe **14** réseaux d'espace basés sur des mailles primitives et non primitives que l'on appelle des **réseaux de Bravais**.

