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, 12-16 octobre 2020



Objet ordonné N ~ 10¹⁸ atomes



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 »





magnétiques



Relations structure-propriétés











Espace réciproque



Symétrie Distances de liaison Angles de liaison Désordre Agitation thermique

à l'équilibre thermodynamique ou hors équilibre



Modèle structural







- 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, ...



Objet ordonné N ~ 10¹⁸ atomes



1. Unité asymétrique = motif de base











Principe de la diffraction x monocristal



Diffusion élastique Thomson Processus radial

$$\lambda \left[\text{\AA} \right] = \frac{12.398}{\varepsilon \left[\text{keV} \right]} \qquad k_i = k_d \left(\lambda_i = \lambda_d \right)$$

Diffraction

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



système périodique

Le facteur de structure de la maille



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



$$\rho_{maille}(\vec{r}) = \sum_{j}^{maille} \rho_{j}(\vec{r})$$

$$F_{maille}\left(\vec{H}\right) = \sum_{j}^{maille} f_{j} e^{2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_{j0}}$$

 f_j : facteur de diffusion atomique

Le facteur de structure et la fonction d'interférence









Fonction d'interférence



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 :

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

$$TF \int_{Cristal}(\vec{H}) = \Gamma(\vec{H}) \cdot F_{maille}(\vec{H}) * B(\vec{H})$$

$$B(\vec{H}) = \frac{\sin(\pi L_a q_x)}{\pi L_a q_x} \frac{\sin(\pi L_b q_y)}{\pi L_b q_y} \frac{\sin(\pi L_c q_z)}{\pi L_c q_z} \frac{500}{400}$$

$$= \frac{300}{200}$$

$$= \frac{300}{20}$$

$$= \frac{$$

Réseau réciproque associé à un monocristal

Principe d'une mesure de diffraction x monocristal

Géométrie de la diffraction, condition de Bragg

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

Enregistrement d'images de diffraction

Enregistrement d'images de diffraction

Enregistrement d'images de diffraction

Strate (0kl)

Groupe d'espace C2/c

Absences systématiques : (Okl) tel que k=2n+1 : mode de réseau C (OOl) 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 : $\vec{H} = h\vec{a} * + k\vec{b} * + l\vec{c} *$

Méthodes de résolution de structure cristalline

-8

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

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

$$\downarrow$$

$$\downarrow$$

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

Problème fondamental = perte de la phase $I(\vec{H}) \propto F(\vec{H}) \bullet F^*(\vec{H}) \propto \left|F(\vec{H})\right|^2$

Méthodes de résolution de structure cristalline

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 apériodiques, 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 $\{\phi(\mathbf{h})\}$
- 2) calcul de $\rho(\mathbf{r})$ par FFT⁻¹ de F(**h**)=F_{obs}(**h**)exp[i $\phi(\mathbf{h})$]
- 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 $F_{obs}(\mathbf{h})$ et des phases de $G(\mathbf{h})$

6) calcul de $\rho(\mathbf{r})$ par FFT⁻¹ de F(**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 apériodiques

Implémentée dans : Platon, Crystals, Jana, superflip

Amélioration (affinement) de la structure cristalline

Observables $\left\{ F_{obs}(\vec{H}) |, \sigma(F_{obs}(\vec{H})) \right\}$ Affinement moindres carrés modèle structural $\left\{F_{calc}\left(\vec{H}\right), \varphi_{calc}\left(\vec{H}\right)\right\}$ $\chi^{2} = \sum_{\tilde{H}} \left[\frac{F_{obs} - F_{calc}(\{p_{j}\})}{\sigma(F_{obs})} \right]^{2}$ $\min \chi^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \chi^2}{\partial p_i} = -2\sum_{\bar{H}} \frac{F_{obs} - F_{calc}}{\sigma^2(F_{obs})} \frac{\partial F_{calc}}{\partial p_j} = 0, \quad j = 1, 2, ..., m$ $F_{calc}(\vec{H}) = \sum_{i=1}^{Nat} f_{j}occ_{j} \exp\left[2i\pi\vec{H}.\vec{r}_{j}\right] \exp\left[-2\pi^{2}\vec{H}^{T}.\vec{U}.\vec{H}\right]$ $\left\{ \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, B_{iso}, \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{21} & U_{22} & U_{13} \\ U_{21} & U_{22} & U_{23} \end{pmatrix}, occ \right\}$

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

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

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

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

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

Dans l'approximation harmonique isotrope :

$$T(\vec{H}) = \exp\left(-2\pi^2 U H^2\right) = \exp\left(-8\pi^2 U \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$
$$= \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \qquad B \sim 3-10 \text{ Å}^2 (U \sim 0.02 - 0.12 \text{ Å}^2)$$

Dans l'approximation harmonique anisotrope :

$$T\left(\vec{H}\right) = \exp\left(-2\pi^{2}\vec{H}^{T}\cdot\vec{U}\cdot\vec{H}\right) = \exp\left(-\sum_{i,j}2\pi^{2}h_{i}h_{j}a_{i}^{*}a_{j}^{*}\left(U_{ij}\right)\right)$$

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

Désordre structurale

Structures absolues

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

En <u>l'absence de dispersion anomale</u>, le diagramme de diffraction est centrosymétrique : deux structures cristallines contenant deux énantiomères différents ne sont pas distinguables

En <u>présence de dispersion anomale</u> : Phénomène de résonnance (EXAFS, XANES)

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

Wang et al. Chem. Commun., (2009), 6940

Polymorphisme

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

displex

Soufflette He

10K < T < 70K

300K < T < 1000K

Dilatation isobare

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

Structure moyenne et structure locale

Brisure de symétrie : développement d'une surstructure

Brisure de symétrie : développement d'une surstructure

Brisure de symétrie : développement d'une surstructure

Désordre et diffusion diffuse

Photo-cristallographie: principe de la technique

Photo-chromisme

Dérivés de diaryléthène

Diffraction x monocristal sous pression

Diffraction x monocristal sous pression

P. Guionneau et al., Phys. Rev. (2005) B72, 214408

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

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 restreinte 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

Facteur de structure normalisé :
$$E(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{Nat} \frac{f_j}{\sqrt{\sum f_j^2}} \exp\left[2i\pi \vec{H}.\vec{r}_j\right] = \frac{F(\vec{H})}{\sqrt{\left\langle F^2(\vec{H}) \right\rangle_{tranche}}}$$

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

Pour des valeurs élevées de $|F(\vec{H})|$, $|F(\vec{H})|^2$ 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 $F(\vec{K})$ et $F(\vec{H} - \vec{K})$ ont également des modules élevés,

Méthodes directes : formule de la tangente

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

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

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

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

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

Formule de la tangente

$$\tan\varphi(\vec{H}) = \frac{\sum_{\vec{K}} \left| F(\vec{K})F(\vec{H}-\vec{K}) \sin(\varphi(\vec{K})+\varphi(\vec{H}-\vec{K})) \right|}{\sum_{\vec{K}} \left| F(\vec{K})F(\vec{H}-\vec{K}) \cos(\varphi(\vec{K})+\varphi(\vec{H}-\vec{K})) \right|}$$

Méthodes directes : formule de la tangente

Formule de la tangente

$$\tan \varphi \left(\vec{H} \right) = \frac{\sum_{\vec{K}} \left| F\left(\vec{K} \right) F\left(\vec{H} - \vec{K} \right) \right| \sin \left(\varphi \left(\vec{K} \right) + \varphi \left(\vec{H} - \vec{K} \right) \right)}{\sum_{\vec{K}} \left| F\left(\vec{K} \right) F\left(\vec{H} - \vec{K} \right) \right| \cos \left(\varphi \left(\vec{K} \right) + \varphi \left(\vec{H} - \vec{K} \right) \right)}$$

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

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

Facteur de Polarisation

Klug & Alexander, « x-ray diffraction procedures »

$$I = I_{\sigma} + I_{\pi} \propto E_{\sigma}^{2} + E_{\pi}^{2} \propto \left(\sqrt{2}/2\right)^{2} + \left(\sqrt{2}/2\right)^{2} \cos^{2}(2\theta)$$
$$I \propto \frac{1}{2} \left(1 + \cos^{2}(2\theta)\right)$$

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

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-Maugin : C2/c

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

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.

