

Résolution de structures à partir de diagrammes de diffraction de poudres.

Erik Elkaïm

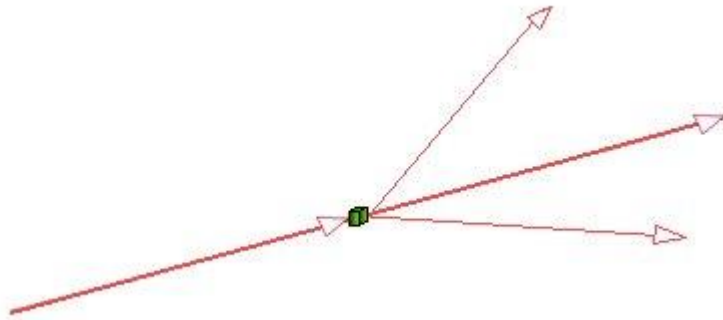
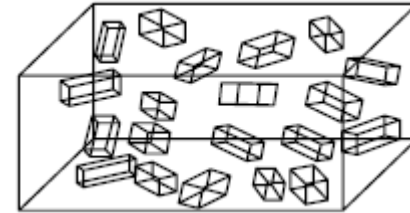


Ecole de Cristallographie CGE 12-16 Octobre 2020

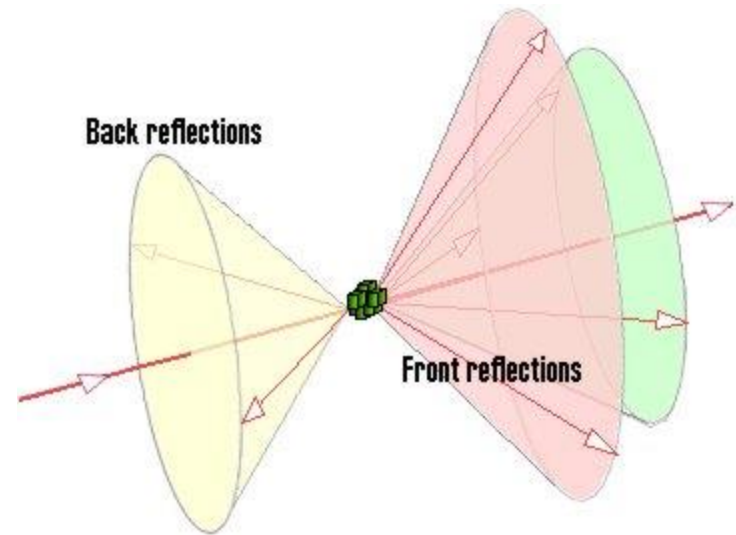
Les principales étapes

- Enregistrement du diagramme
- Indexation
- Détermination du groupe d'espace
- Extraction des intensités de Bragg
- Recherche de la structure
- Affinement
- Description de la structure

Diffraction Poudres -Monocristal

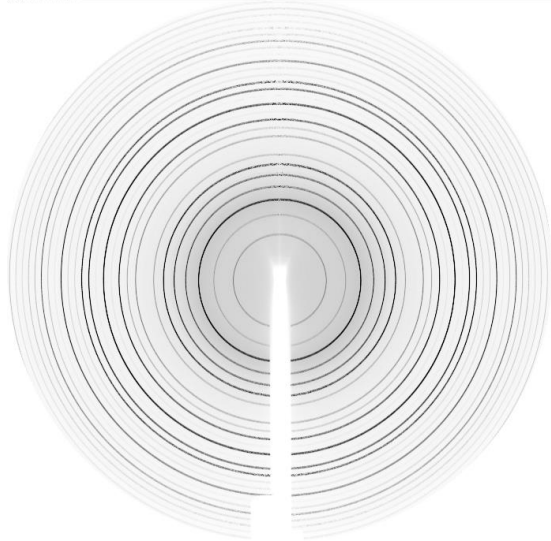


1 Cristal orienté

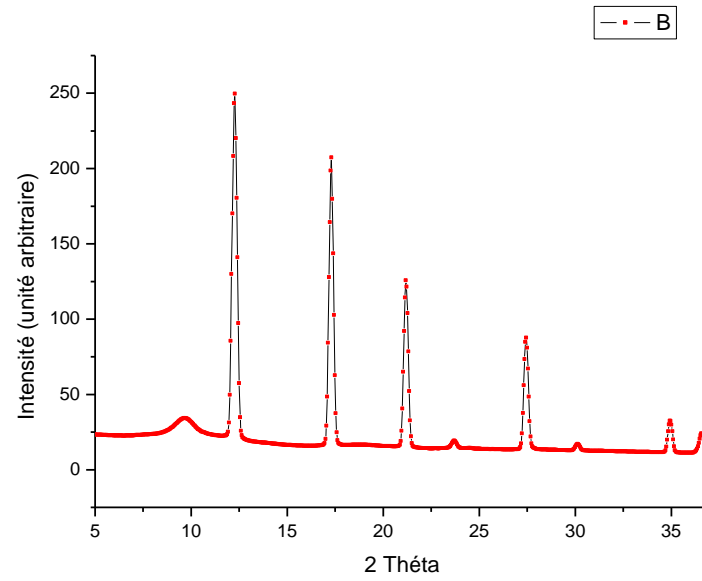


Poudre

Détecteur 2D



Diagramme

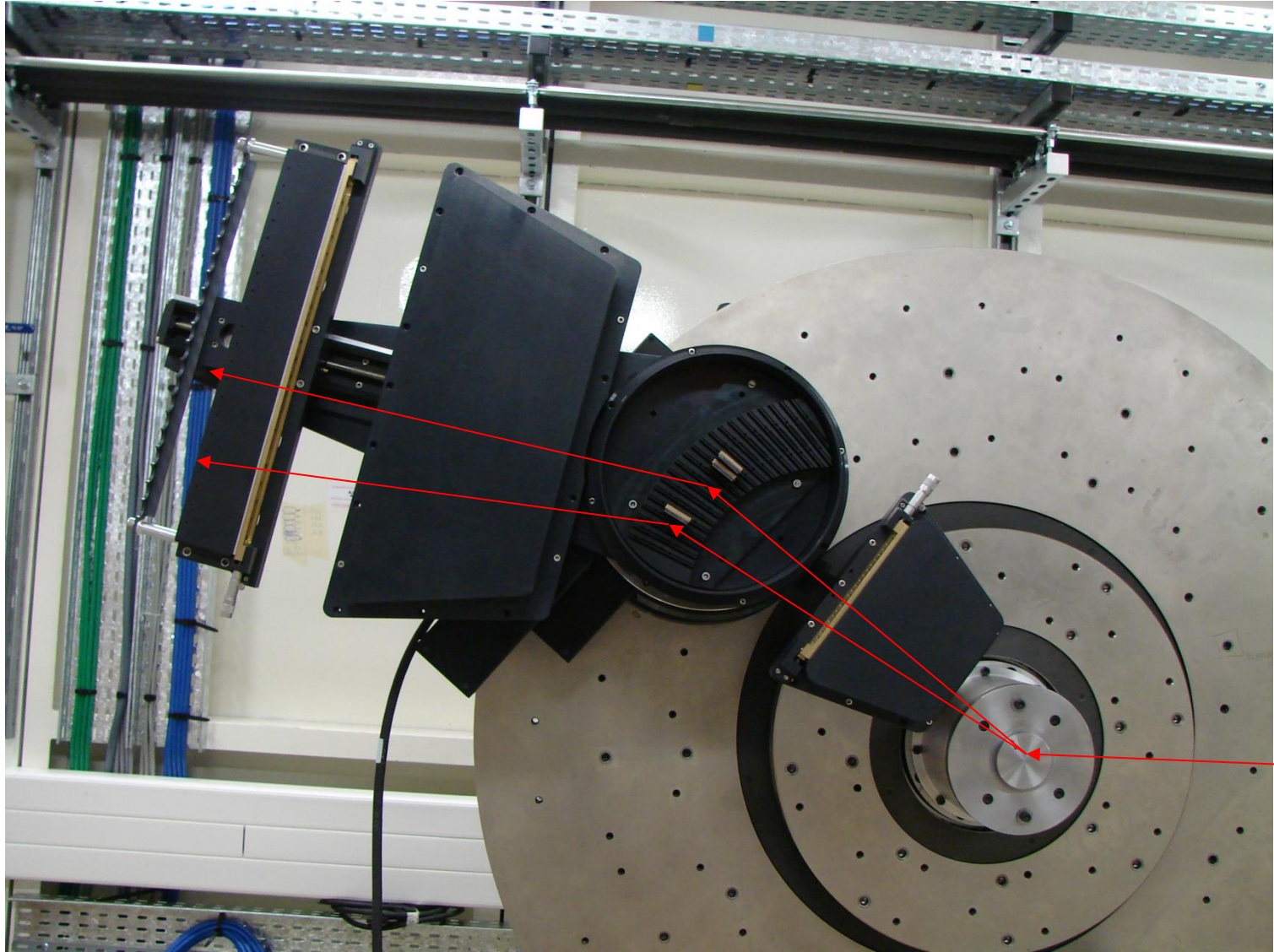


Résolution de structures

- Si possible, diffraction de monocristaux car données expérimentales plus complètes.
- Si pas de monocristaux, poudre est la seule solution.
- Méthodes utilisées au départ très similaires à celle utilisées pour monocristaux.
- Méthodes mieux adaptées ont été développées
- Parallèlement, progrès des mesures
 - Détecteurs et sources.

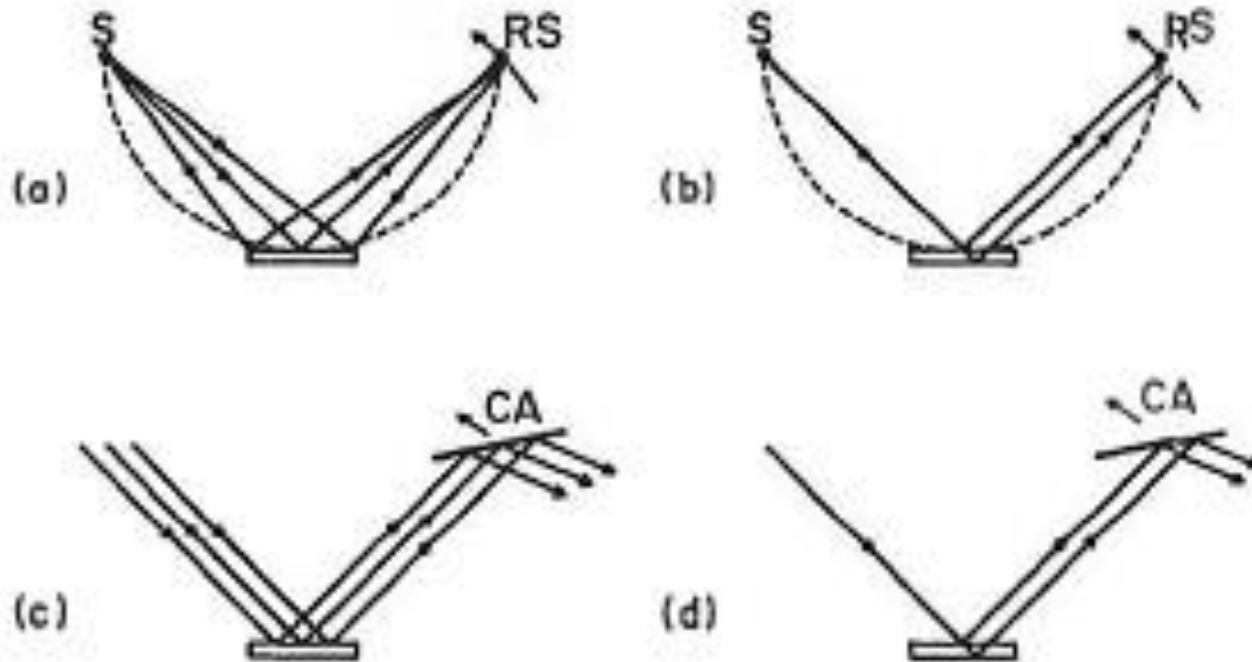
Enregistrement du diagramme

- Choix de la source
 - Source de laboratoire
 - Compétitive grâce aux nouveaux détecteurs
 - Ne suffit pas si trop de raies en « overlap » ou absorption forte...
 - Synchrotron
 - Bien adapté, si raies fines, petite quantité de poudre
 - Choix de l'énergie
 - Montage « faisceau parallèle » avec analyseur
 - Neutrons
 - Position d'atomes légers/lourds (Hydrogènes)
 - Agitation thermique, taux d'occupation
- La collecte
 - Grands $\sin\theta/\lambda$
 - Statistique à grands angles
 - Rotation rapide de l'échantillon
 - Réduit l'orientation préférentielle
 - Plus de « grains » en position de diffraction



X rays

Montage en faisceau parallèle



Avantages:

Analyse angulaire: moins sensible

Elimine fluorescences → meilleur rapport Signal/Bruit

Utilisation de la haute résolution

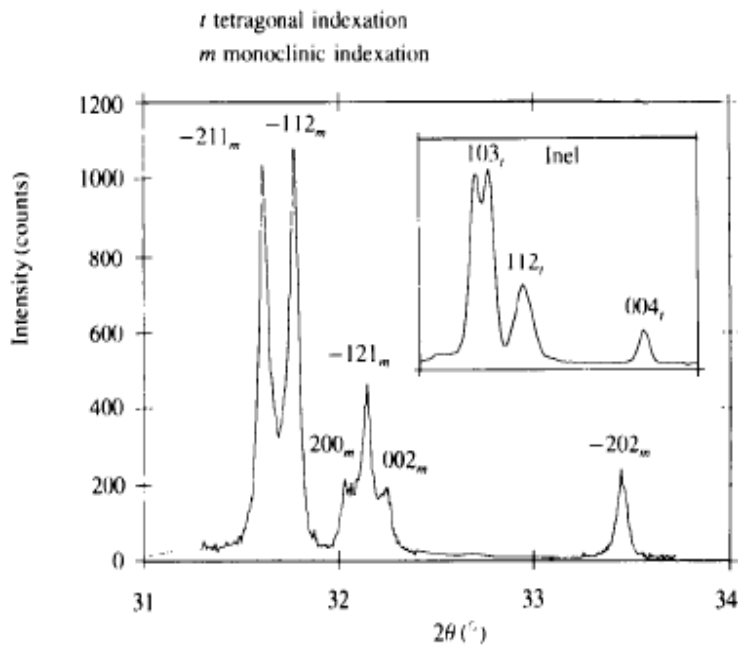


Fig. 1. Synchrotron and conventional X-ray diffraction profiles of selected peaks.

- Comparaison montage conventionnel vs montage haute résolution avec analyseur arrière
- Augmente la quantité d'informations disponibles et facilite l'indexation

Autres géométries/montages

From Bob He (Fundamentals of 2D X-ray diffraction)

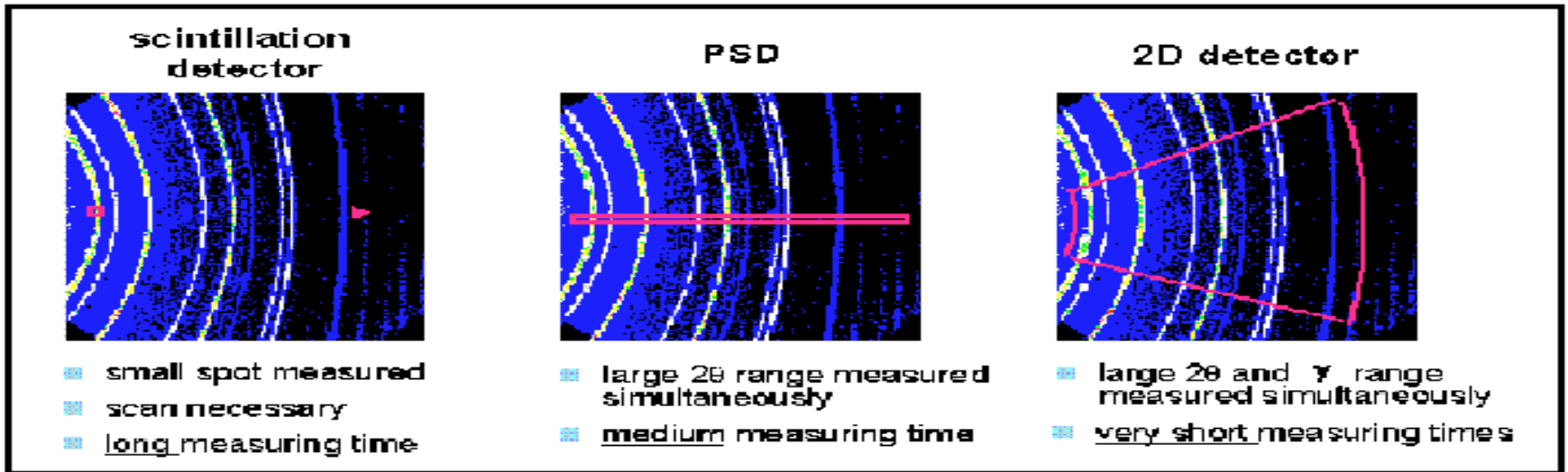


Figure 4. Comparison of diffraction pattern coverage between point (0D), linear PSD (1D), and area (2D) detectors.

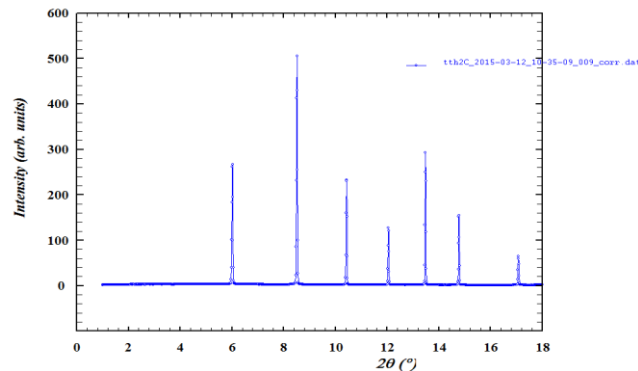


Diagramme de diffraction de poudre : Intensité = $f(2\theta)$

diagramme à partir du scan d'un détecteur 2D

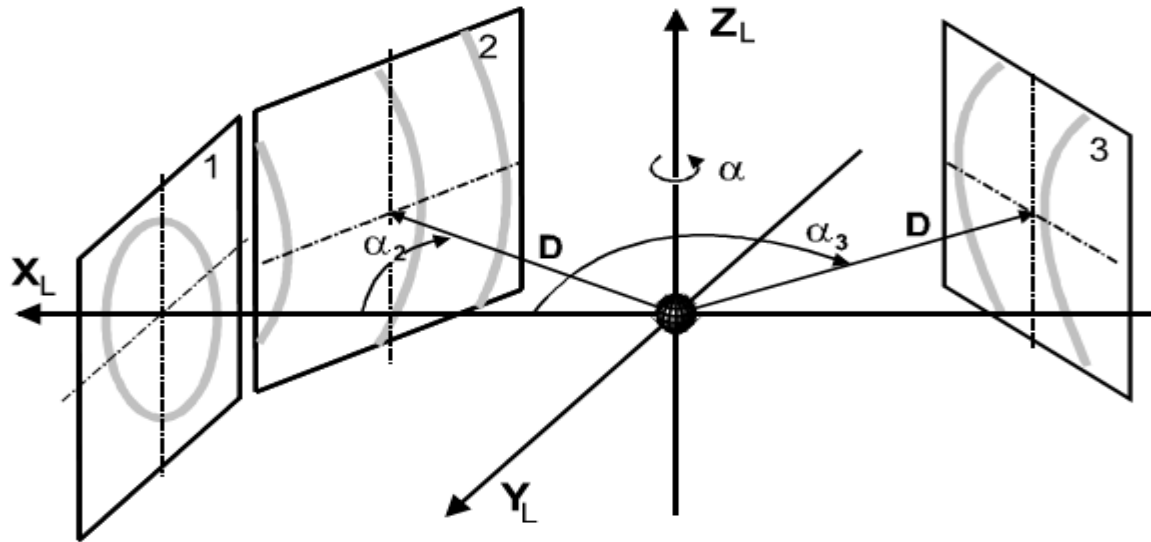
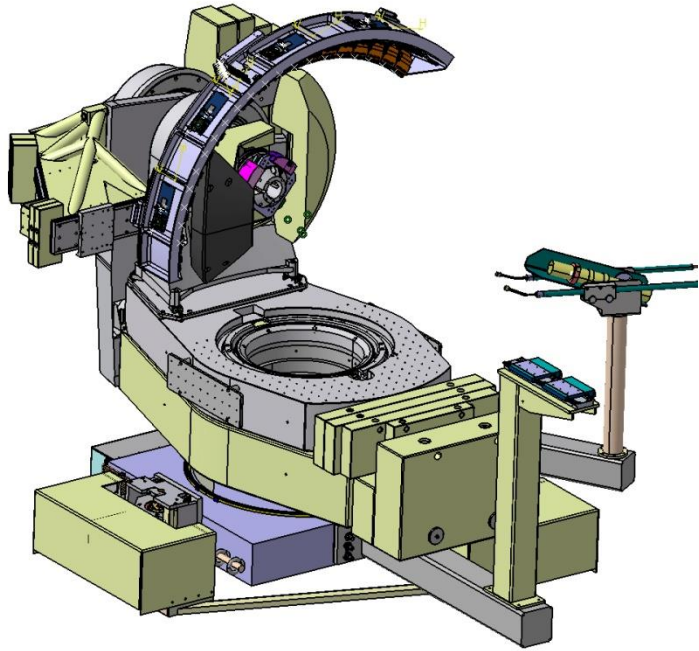
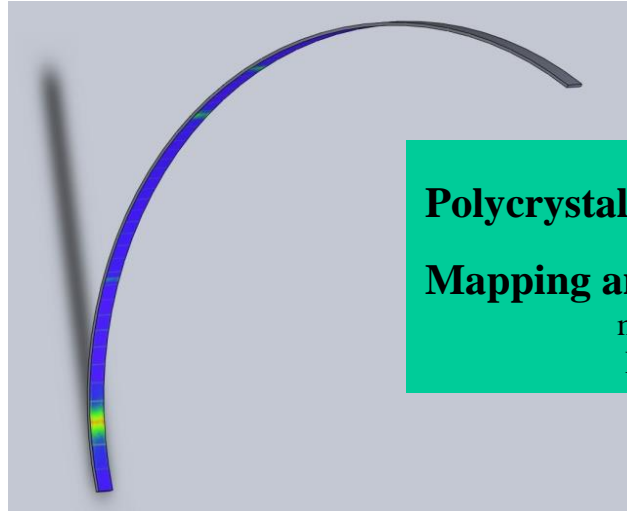


Figure 8. Detector position in the laboratory system $X_L Y_L Z_L$: D is the sample-to-detector distance; α is the swing angle of the detector.



Static mode



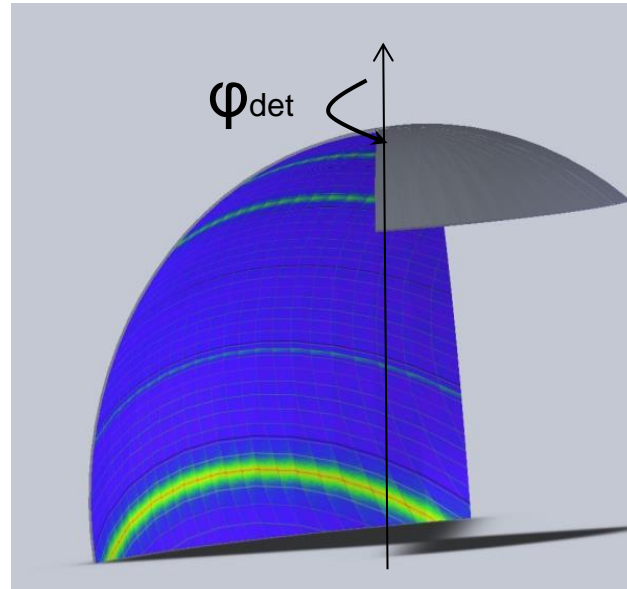
Polycrystalline & desorded materials

Mapping and kinetics

minimum acquisition time : ~ 2 msec

Readout time : ~ 1 msec

Scanning mode



Textured materials

Fast pole figures

$\sin^2(\psi)$ method

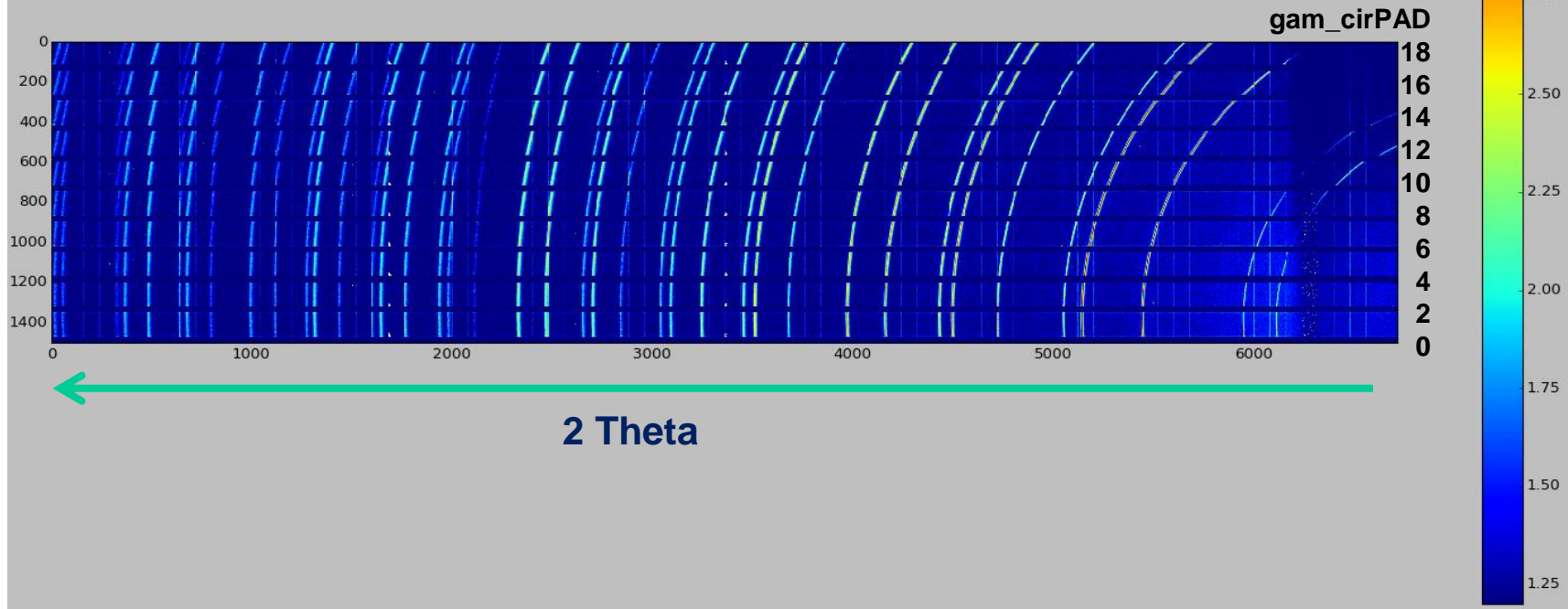


Tests à 18keV sur une poudre de CeO_2

20 modules : 11200 × 120 pixels (H × V), 1 module = 560



Representation des 12 premiers modules, coordonnées en pixels
(i.e. 2th max $\sim 81^\circ$, pour différentes positions en gamma (pas de 2°))

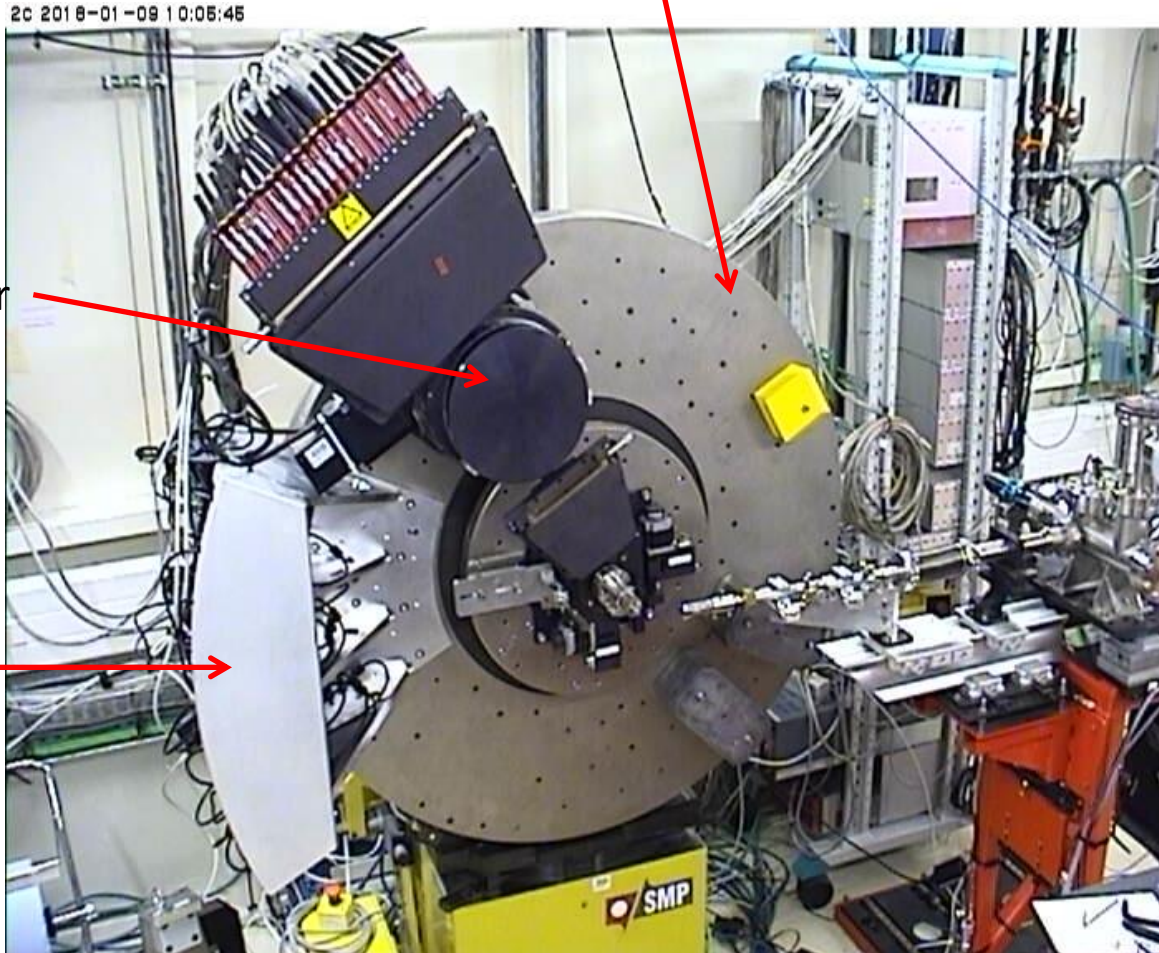


Ligne CRISTAL: 2 détecteurs montés sur disque 2théta du diffractomètre 2C

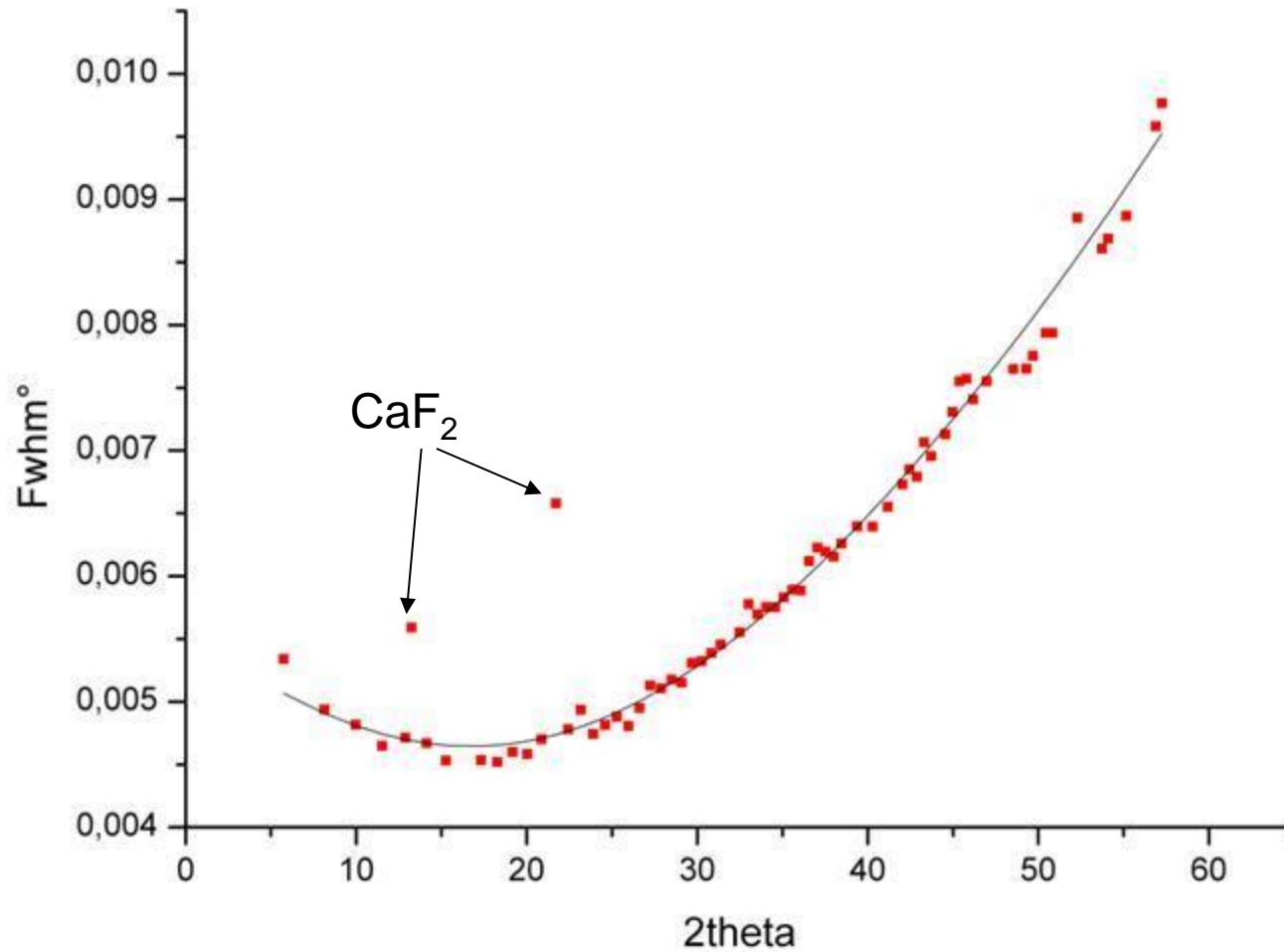
Disque 2Θ

Multianalyseur

Mythen



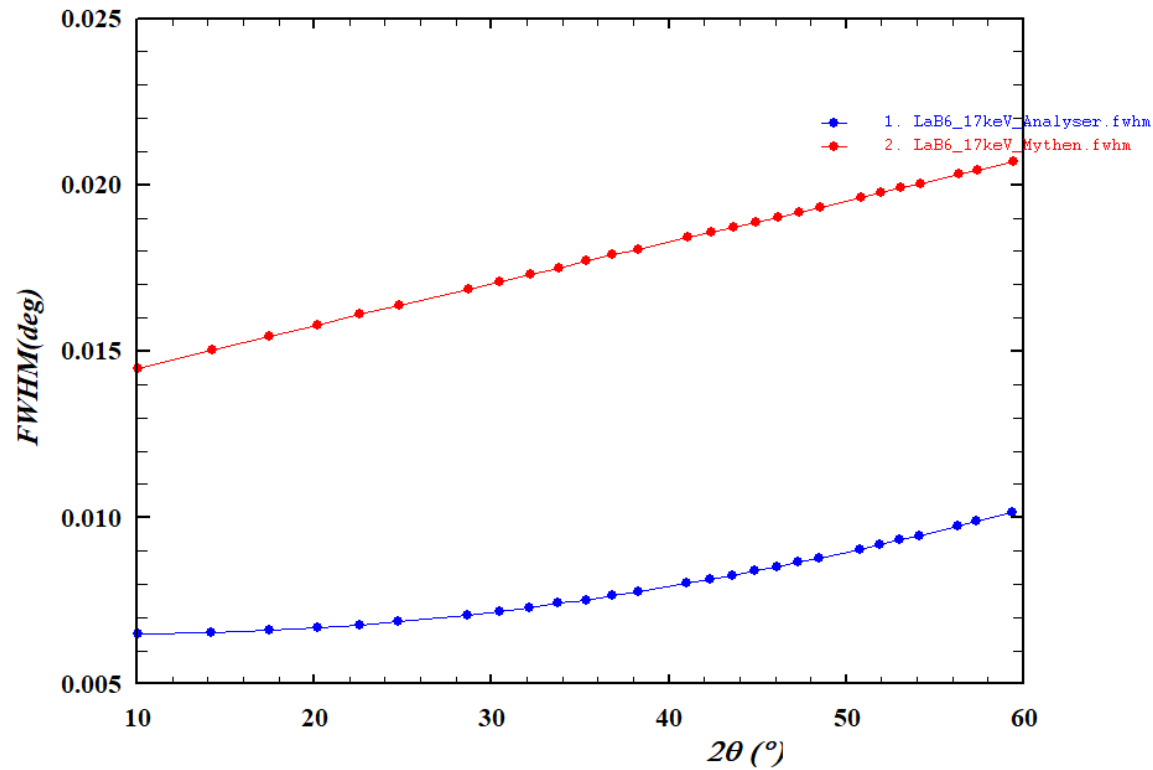
$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ à 17keV



Fonction de résolution instrumentale (IRF)

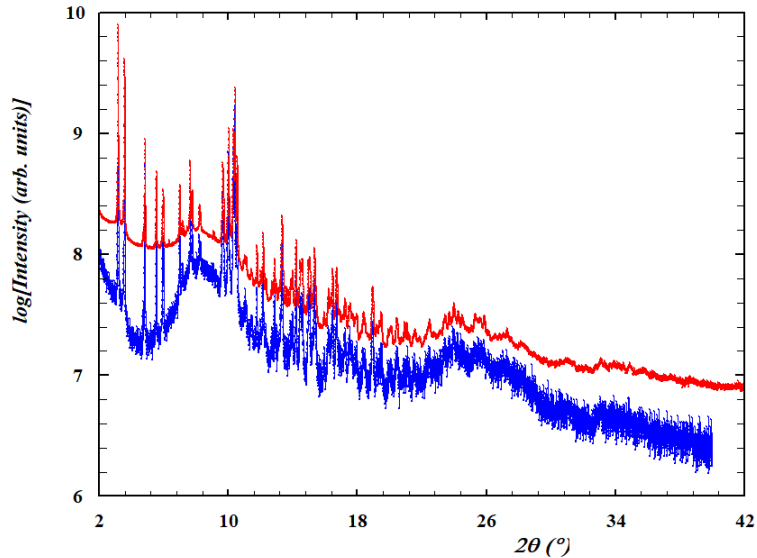
Instrumental Resolution Function

Instrument Resolution Function (LaB6@17keV)

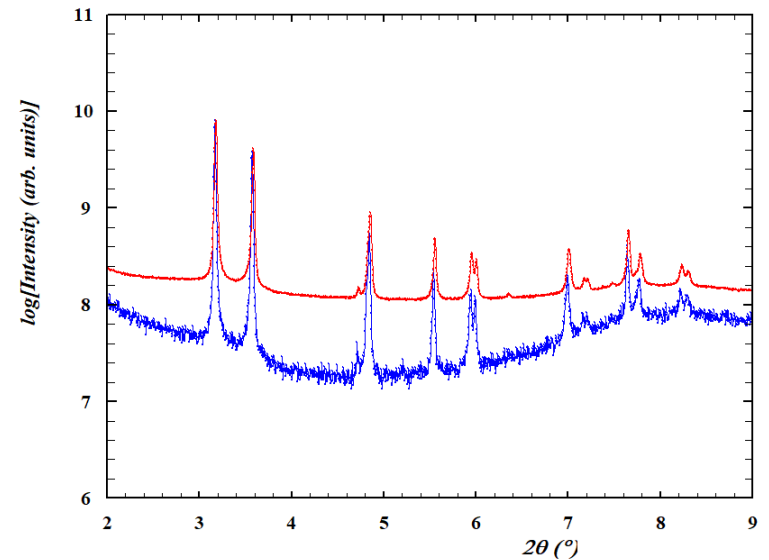


Comparaison intensités

Analyser (1h) and Mythen (5mn)



Analyser (1h) and Mythen (5mn)



Programmes de Traitement des données (Images → Diagrammes)

- Géométrie (détecteur, position, angle)
- Masques (pixels défectueux, beamstop etc..)
 - Fit2D (Hammersley, ESRF)
 - ImageReducer ou Foxtrot (Girardot, Ounsy, Perez, Viguier, SOLEIL)
 - PyFAI (Kieffer et al., ESRF)
 - Autres..

ImageReducer ou Foxtrot (Soleil)

Logiciel pour traitement d'images de différents
détecteurs 2D

Lecture des fichiers nexus (pile d'images)

Insertion de masques

Définition de Régions d'intérêt (ROI)

Superposition de raies calculées sur images(simulation)

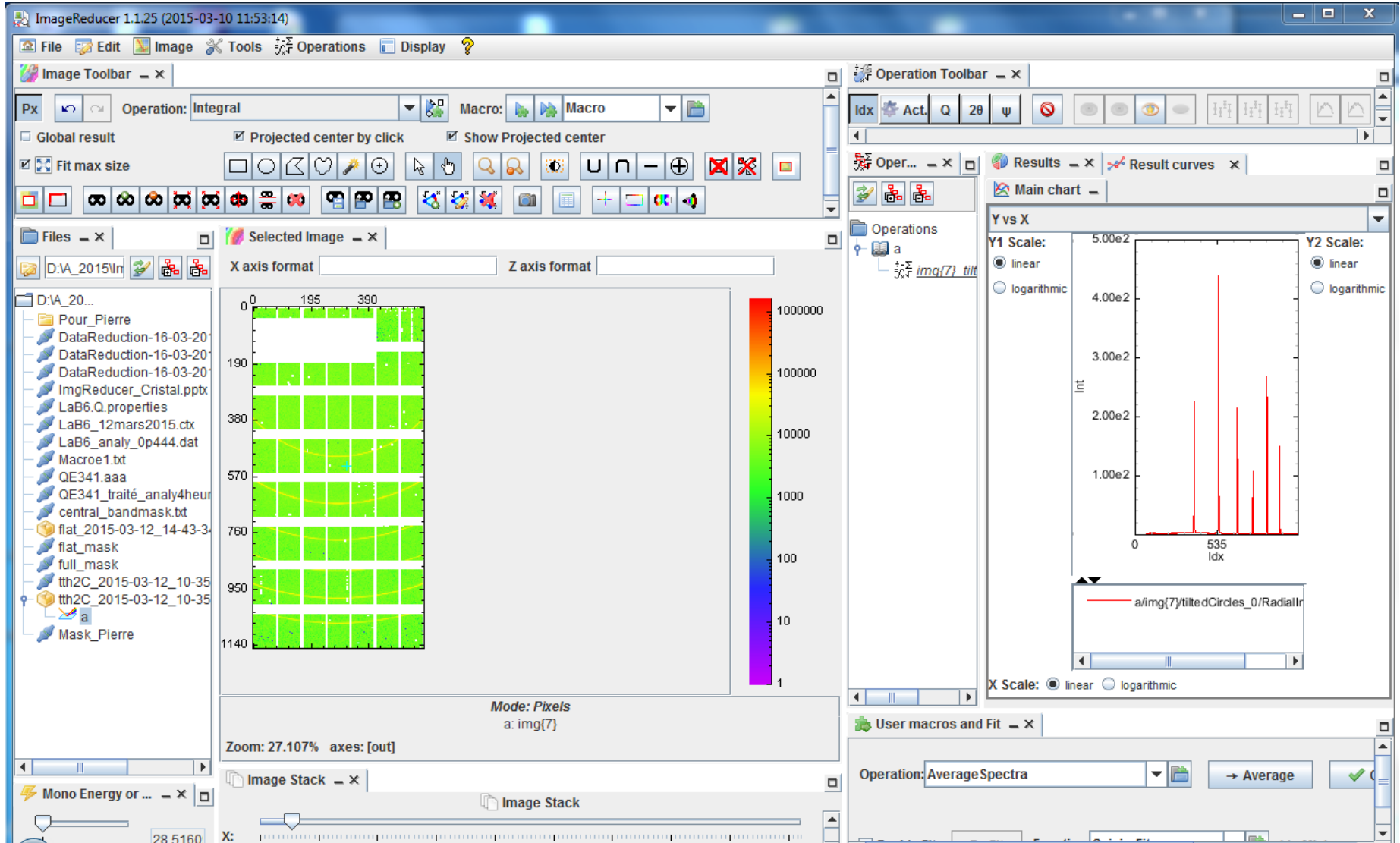
Calibration de la géométrie à partir d'un standard

Orientation et distance du détecteur

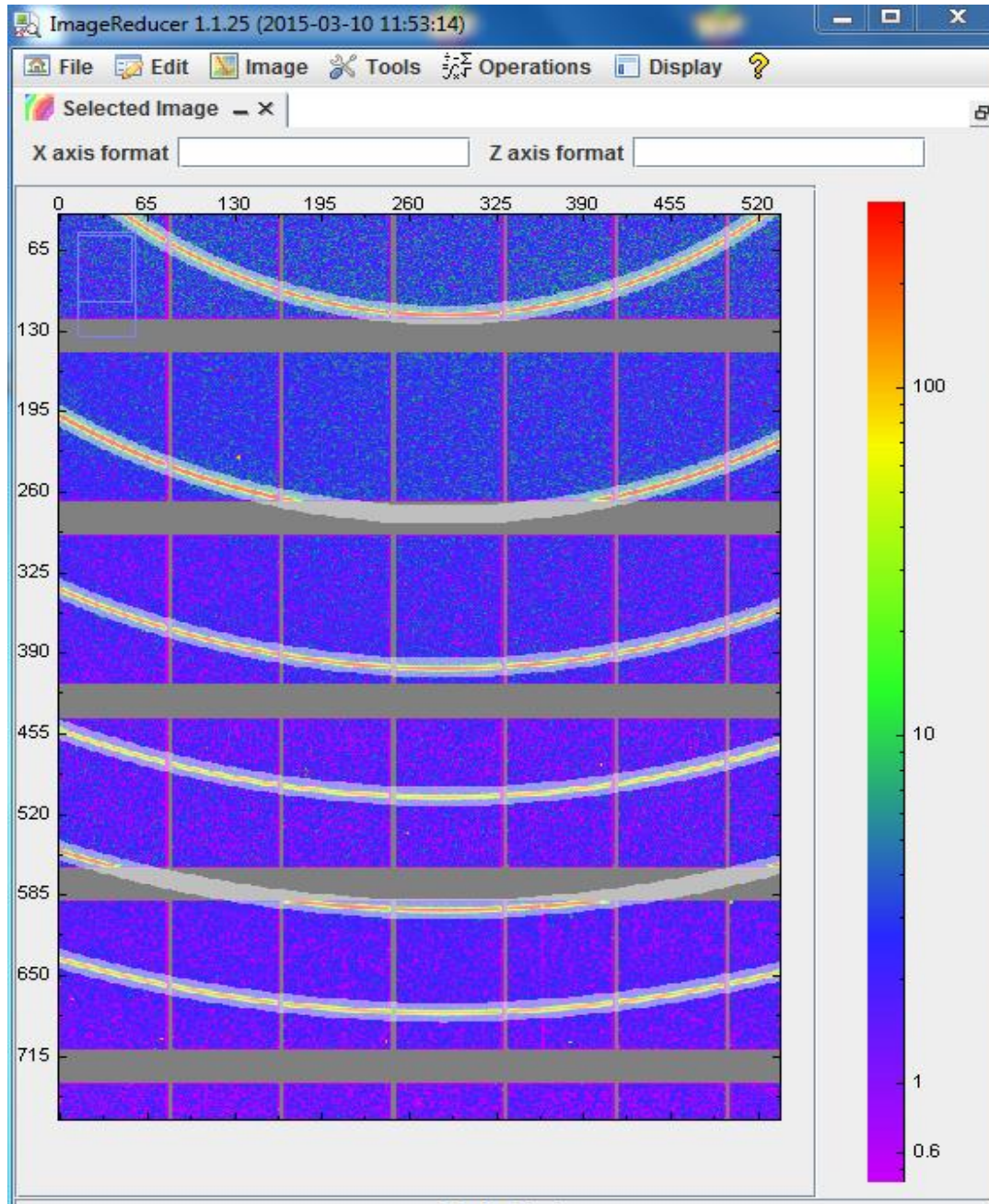
Intégration radiale, azimutale

Exportation de diagrammes

Intégration radiale (ellipse)



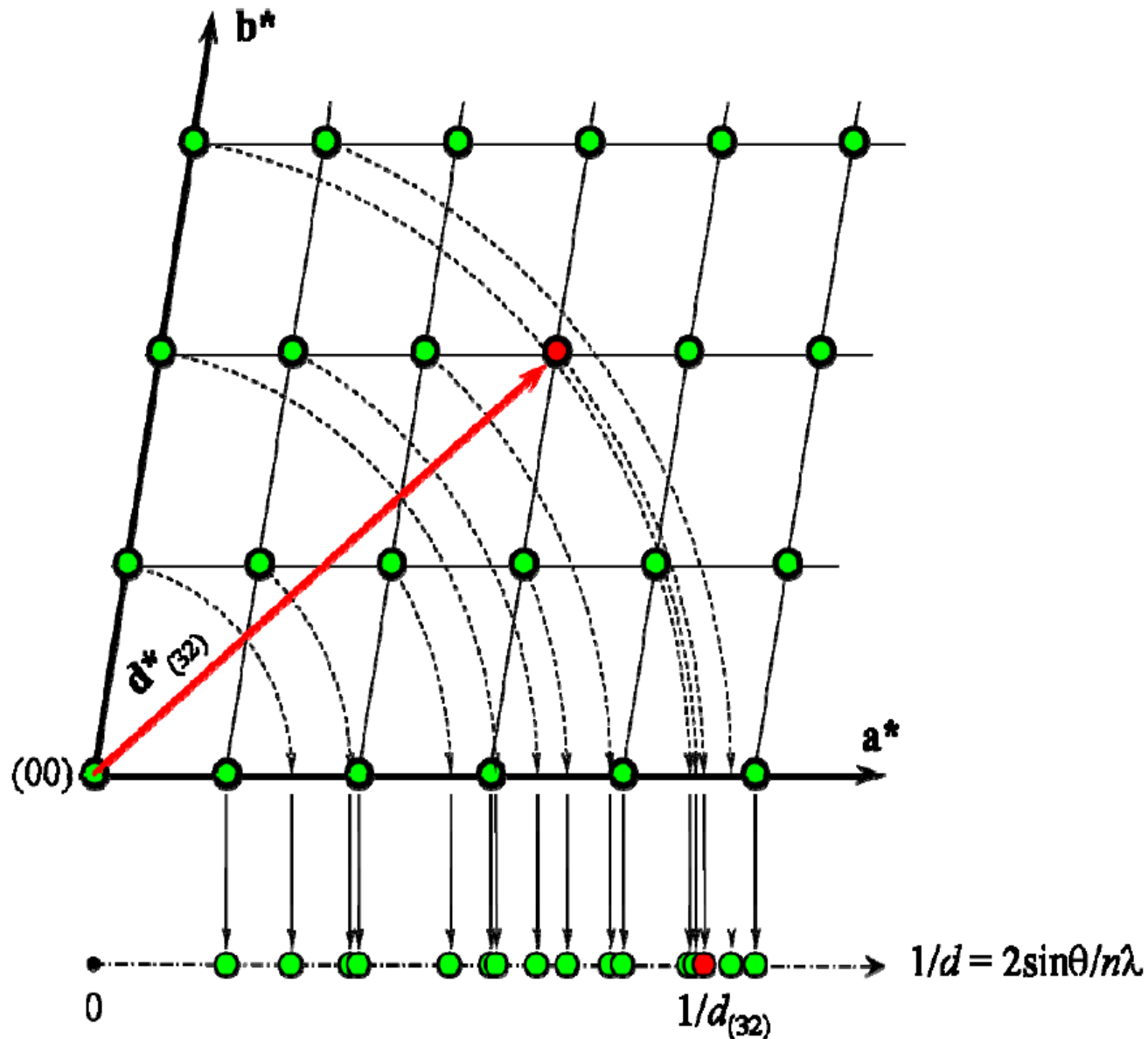
Simulation



L'indexation

- Trouver le réseau
- Problème difficile surtout pour les réseaux non orthogonaux:
 - Dans le passé méthodes intuitives: actuellement nombreux programmes existent.
- Difficulté supplémentaire si impuretés ou raies absentes

Why Powders more difficult than Single Crystal?



L'indexation

- Détermination de la position des raies de Bragg: d_{hkl}
- $n_{hkl}^{*2} = 1/d_{hkl}^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + 2hla^*c^* \cos \beta^*$
- $Q_{hkl} = h^2 A + k^2 B + l^2 C + 2hkD + 2klE + 2hlF$
- Simplifications
 - Cubique: $Q_{hkl} = (h^2 + k^2 + l^2)A$
 - Tetragonal: $Q_{hkl} = (h^2 + k^2)A + l^2C$
 - Hexagonal: $Q_{hkl} = (h^2 + hk + k^2)A + l^2C$
 - Orthorombique: $Q_{hkl} = h^2 A + k^2 B + l^2 C$
 - Monoclinique: $Q_{hkl} = h^2 A + k^2 B + l^2 C + 2hlF$
 - Rhomboédrique: $Q_{hkl} = (h^2 + k^2 + l^2)A + 2(hk + kl + hl)D$
- Indexation consiste à trouver A, B, C...F et h, k, l
- Résolution d'équations linéaires en A, B, C..F

Méthodes d'indexation et facteurs de confiance

- **Essais et erreurs:** Treor (Werner), puis N-Treor (Altomare et al)
 - Attribution d'indices (petits) aux quelques premières réflexions puis résolution d'équations linéaires avec inconnues A,B,C,..F
 - Test si ces paramètres permettent l'indexation des raies suivantes. Méthode sensible à la présence d'impuretés
- **Monte Carlo:** (MacMaille: A. LeBail)
 - Génération aléatoire de mailles, calcul de Q_{hkl} et comparaison avec la position des raies observées. Intensités observées peuvent aussi être utilisées.
- **Dichotomie:**(Dicvol: Boultif et Louer)
 - Variation des constantes de mailles (a,b,c, α ..) entre des valeurs min et max par pas constant. Un domaine est retenu si pour chaque raie observée il existe un hkl tel que Q_{hkl} min et max entourent Q_{obs} . Ce domaine est à son tour divisé en sous domaines etc...jusqu'à obtenir une maille candidate.
- **Figures de mérite** permettent de comparer les différentes solutions trouvées: M_N (De Wolff) et F_N (Smith et Snyder)
 - $M_{20} = Q_{20} / (2 \langle \Delta Q \rangle N_{20})$
 - $F_N = (1 / \langle \Delta 2\theta \rangle) (N / N_{calc})$

Détermination du groupe d'espace

- Manuellement après l'indexation
 - Raies absentes à bas angles
 - Ambiguïté
 - Superposition
- Durant l'extraction ou même au cours de la résolution de structure

Extraction des intensités

- Essentiellement par méthode de LeBail (voir affinement de Rietveld):
 - Ajustement global des profils sans modèle de structure. (Full pattern matching).
 - Les positions des raies sont contraintes par les paramètres de maille.
 - Une fonction d'élargissement des profils est déterminée/affinée
 - L'intensité de chaque massif de raies superposées est répartie entre ses composantes (raies hkl) point de départ de la recherche de la structure.

Rappels

- $F_{hkl} = \int_{\text{maille}} \rho(\mathbf{u}) e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}} d\mathbf{u} = \sum_i f_i e^{2\pi i (hx_i + ky_i + lz_i)} e^{-T}$ avec
 $T = B_i^2 / (\sin\theta/\lambda)^2$
→ $F_{hkl} = |F| e^{i\Phi}$
- $\rho(x, y, z) = 1/V \sum_H F_{hkl} e^{-2\pi i (hx + ky + lz)}$
- Pour une poudre
 - $I_{hkl} = k L_P m_{hkl} A |F|^2$
- Structure $\approx \rho(x, y, z)$ dans la maille
- Il faut donc retrouver les F avec leurs phases

La résolution de structure: différentes méthodes

- Méthodes directes
 - Détermination directe de la phase des facteurs de structures puis densité électronique obtenue par TF
- Méthode de Patterson
- Méthodes dans l'espace direct
 - Surtout si connaissance de fragments
 - Déplacement aléatoires de fragments dans la maille, calcul du diagramme et comparaison avec les observations (MonteCarlo, Recuit simulé..)

Méthodes directes

- A partir d'une bonne estimation des $|F_{hkl}|$
- Facteurs de structure normalisés
- Méthodes statistiques de détermination de la phase à partir de la distribution des intensités:
 - Mais intensités évaluées ne sont pas aussi fiables que pour monocristaux
 - Méthodes adaptées pour diagrammes de poudres (Programme EXPO2014: A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni et al. *J. Appl. Cryst.* **46**, 1231-1235)
- Relations entre phases de Fs proviennent de l'atomicité et de la positivité de la densité électronique
 - par exemple relations entre phases de triplets de réflexions

Méthodes directes: statistique des intensités

- Facteurs de structures normalisés E ou unitaires U:
 - $|E_{\mathbf{h}}| = |F_{\mathbf{h}}|/\sqrt{\varepsilon \sum f_j^2}$ et $|U_{\mathbf{h}}| = |F_{\mathbf{h}}|/\sum f_j$, $|U_{\mathbf{h}}| \leq 1$
- Distribution et moyennes

	Centrosymétrique	Non-centrosymétrique
$\langle E^2 \rangle$	1.00	1.00
$\langle E^2-1 \rangle$	0.968	0.736
$\langle E \rangle$	0.798	0.886
% $ E > 1.0$	31.7	36.8
% $ E > 2.0$	4.6	1.8
% $ E > 3.0$	0.3	0.01

Méthodes directes

- Facteurs de structure normalisés E , unitaires U :
 - $|E_h|^2 = |F_h|^2 / \sum f_j^2$
 - $U_h = F_h / \sum f_j \quad |U_h| \leq 1$
- Relations entre phases:
 - Pour raies fortes
 - Triplets: $\Phi_h + \Phi_k + \Phi_{-h-k} \approx 0$ (probabilité forte)
 - Quartets: $\Phi_h + \Phi_k + \Phi_l + \Phi_{-h-k-l} \approx 0$
 - pour structure centrosymétriques, inégalités telles que:
 - $|U_h|^2 \leq 0.5 (1 + U_{2h})$
 - Propagation des phases = formule de la tangente (Karle et Hauptman) puis évaluation
 - $\tan(\Phi_h) = \frac{\sum_k |E_k E_{h-k}| \sin(\phi_k + \phi_{h-k})}{\sum_k |E_k E_{h-k}| \cos(\phi_k + \phi_{h-k})}$

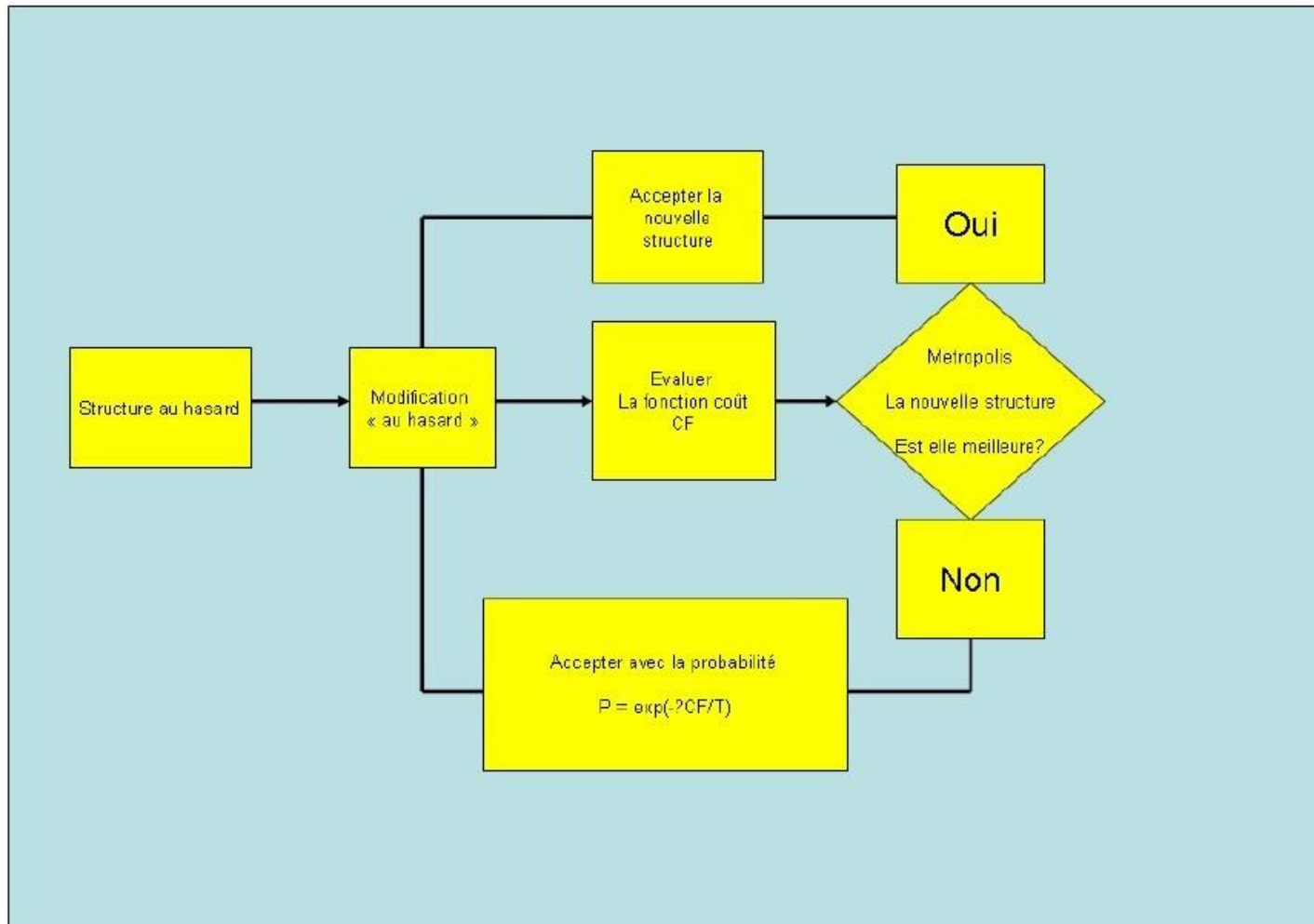
Méthode de Patterson

- $P(\mathbf{u}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r} + \mathbf{u}) d\mathbf{u}$ fonction d'autocorrélation de la densité
- On montre que $P(\mathbf{u}) = (1/V) \sum_h |F_{hkl}|^2 e^{-2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}}$
- Position des max de $P(\mathbf{u})$ correspondent à vecteurs interatomiques
- Intensité des max $\sim Z_i * Z_j$
- Si atomes lourds, pics les plus forts permettent de placer ces atomes.
- Ensuite utilisation de **cartes de Fourier-différence** pour compléter la structure.

Résolution dans l'espace direct

- Méthodes Monte-Carlo ou recuit simulé
 - Modèle de la molécule déplacé dans la maille
 - Peuvent fonctionner aussi ab-initio
 - Uniquement contenu de la maille
 - Programme FOX (R. Cerny, V. Favre-Nicolin)

Résolution dans l'espace direct



Algorithme pour la méthode d'optimisation par 'recuit simulé':

En gal plus lent que méthodes directes

Résolution dans l'espace direct

- Informations provenant d'autres techniques d'analyse
 - EXAFS : environnement d'un atome, nombre de voisins..
 - RMN
 - Infrarouge
 -
- Calculs
 - Fragments

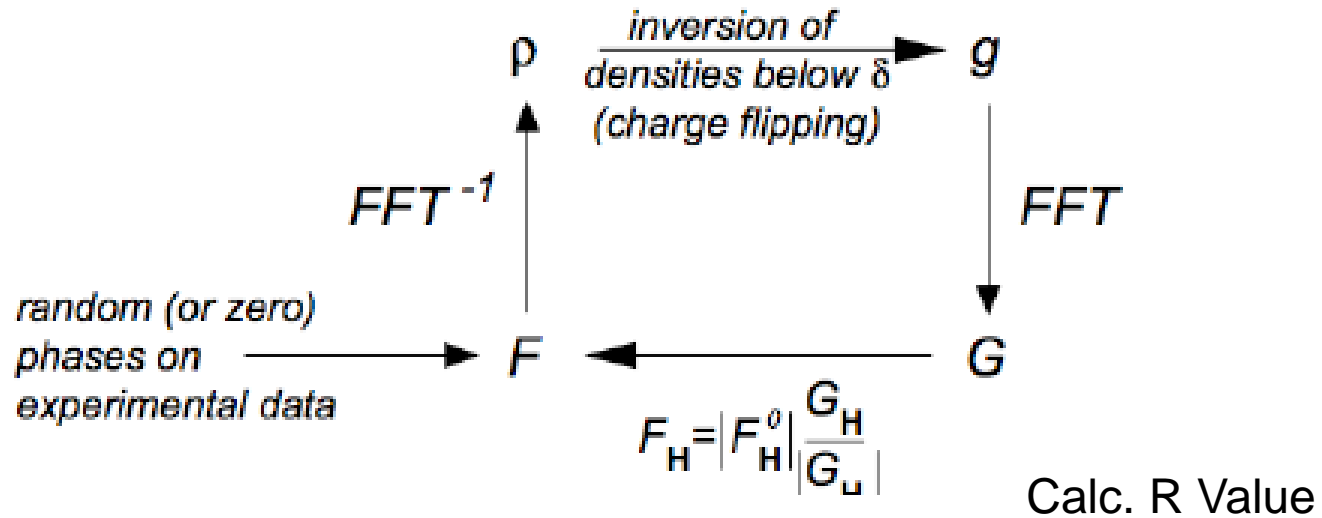
Charge flipping

Oszlanyi et al. (Acta.Cryst. A60 p.134, **2004**)

L. Palatinus (Acta.Cryst. B p.1, **2013**)

- Méthode hybride (dans espaces direct et réciproque)
- Assigner phases aux $|F_{obs}|$ (espace réciproque)
- Par TF obtenir une carte de densité (Espace direct)
- Changer les signes (flipping) si $\rho < \delta$ ($\delta > 0$, faible)
- Par TF calculer les F avec nouvelles phases
- Remplacer les $|F|$ par $|F_{obs}|$ avec phases obtenues
- Cycler jusqu'à convergence (phases n'évoluent plus)

Charge flipping



- Voir demo (N.Schoeni et G.Chapuis) à <http://escher.epfl.ch/flip/>

Charge flipping

- **Avantages**
 - En principe, résolution ab-initio
 - Pas besoin de la composition ni du groupe spatial
 - Détermination du groupe d'espace à postériori
- **Inconvénients**
 - Besoin de mesures à haute résolution (haut $\sin\Theta/\lambda$)
 - Peu de pics superposés

Cartes de Fourier

- $F_{hkl} = \int_{\text{maille}} \rho(\mathbf{u}) e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}} d\mathbf{u} = \sum_i f_i e^{2\pi i (hx_i + ky_i + lz_i)} e^{-T}$
- $\rho(x, y, z) = 1/V \sum_H F_{hkl} e^{-2\pi i (hx + ky + lz)}$
- $\Delta\rho(x, y, z) = 1/V \sum_H (F_{hkl}(\text{obs}) - F_{hkl}(\text{calc})) e^{-2\pi i (hx + ky + lz)}$
- Les max de $\Delta\rho$ (cartes différences) correspondent (en principe) aux atomes manquants mais parfois difficiles...
- On attribue aux F_{obs} la phase des F_{calc} ..

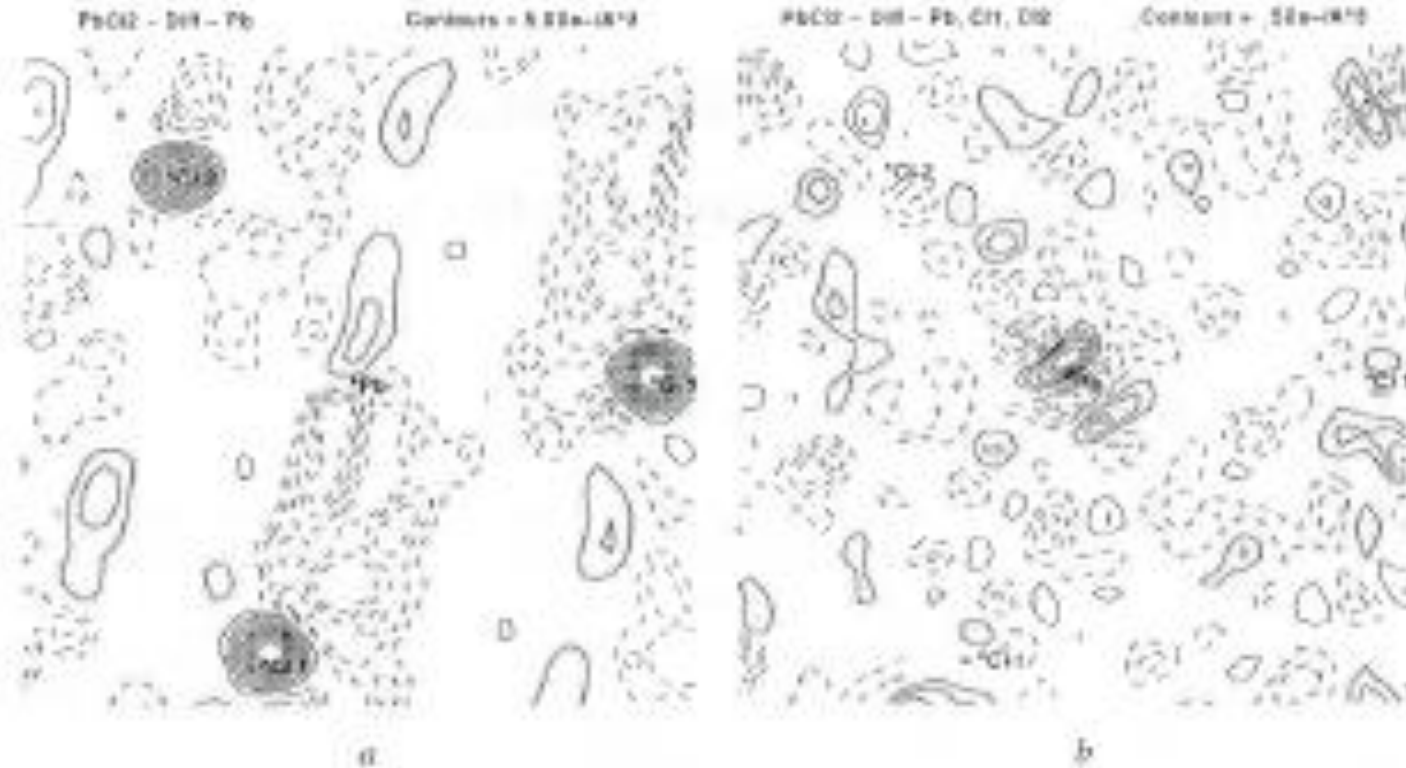


Figure 7.6 Séries de Fourier « différence » dans le composé PbCl_2 .

À gauche : Série de Fourier « différence » intermédiaire. Coefficients de la série : $x_j(\text{Pb})(\mathbf{H})|F_o(\mathbf{H})| - x_j(\text{Pb})(\mathbf{H})|F_o(\text{Pb})(\mathbf{H})|$. Contours : $5 \text{ e}/\text{\AA}^3$. À droite, série « différence » résiduelle. Coefficients de la série : $x_j(\text{Cl})|F_o(\mathbf{H})| - x_j(\text{Cl})|F_o(\text{Pb, Cl})|$. Contours : $0.5 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

L'affinement de Rietveld

- Affinement des paramètres structuraux et de profils sur le diagramme expérimental (Fullprof – J.Rodriguez-Carvajal)
- Les paramètres structuraux
 - Pour chaque atome
 - Position (x,y,z), agitation thermique(B ou Bij), taux d'occupation
- Les autres paramètres
 - Facteur d'échelle, paramètres de maille, orientation préférentielle
 - Fonction de profil , fonction d'élargissement avec 2θ , assymétrie
 - Le bruit de fond

Intensité diffractée par une poudre

- Intensité intégrée $I_h \sim (I_0 \lambda^3 / R) m_h L_p O A |F_h|^2$
 - $L = 1/(\sin\theta_B \sin 2\theta_B)$ facteur de Lorentz
 - $p = (1-t) + t \cos^2 2\theta$ facteur de polarisation $t \sim 0.05$ pour synchrotron
 - A, O facteurs d'absorption et d'orientation préférentielle
 - R distance échantillon - détecteur
 - m_h multiplicité de la raie hkl
- $I_h \sim k m_h L_p A |F_h|^2$, avec k facteur d'échelle
- Pour raie unique $y(2\theta) = y_i = I_h \Phi(2\theta - 2\theta_B, \Gamma) + b_i$
 - $\Phi(2\theta - 2\theta_B, \Gamma)$ fonction de profil normalisé de largeur Γ

L'affinement

- On cherche à minimiser $M = \sum_i w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2$
- $Y_i(\text{calc}) = \sum_{\text{hkl}} (I_{\text{hkl}} \Phi(2\theta_i - 2\theta_{\text{B,hkl}}, \Gamma) + b_i)$
 - Souvent, $\Phi = \eta L + (1 - \eta)G$ fonction pseudo-voigt
 - $\eta = \eta_0 + X \tan^2 \theta$ paramètre de forme
 - $\Gamma^2(2\theta) = W + V \tan(\theta) + U \tan^2(\theta) + Ig / \cos^2(\theta)$ fonction d'élargissement la plus simple
 - U, V, W, Ig et X paramètres affinaibles
- Remarques:
 - Autres formulations avec des paramètres plus « physiques » sont utilisées.
 - Le profil mesuré est la convolution du profil « échantillon » avec le profil instrumental.
 - Rappels:
 - Formule de Scherrer $\beta(2\theta) \sim 0.9 \lambda / L \cos \theta$
 - Microdéformation $\Delta 2\theta \sim 4\varepsilon \tan(\theta)$

Les facteurs d'accord

Pour les profils

- $R_{wp} = [\sum w_i (y_{obs,i} - y_{calc,i})^2]^{0.5} / [\sum w_i (y_{obs,i})^2]^{0.5}$
- $R_p = [\sum |y_{obs,i} - y_{calc,i}|] / [\sum |y_{obs,i}|]$
- $R_{exp} = [N - P]^{0.5} / [\sum w_i (y_{obs,i})^2]^{0.5}$
- $G.O.F = R_{wp} / R_{exp}$
- Sommes recalculées seulement sur les zones contenant des réflexions
- Sommes aussi calculées sans le bruit

Les facteurs d'accord

Pour la structure

- $R_B = [\sum_k |I_{obs,k} - I_{calc,k}|] / [\sum_k |I_{obs,k}|]$
- $R_F = [\sum_k |F_{obs,k} - F_{calc,k}|] / [\sum_k |F_{obs,k}|]$

Avec

– $I_{obs,k} = I_{calc,k} \sum_i \Phi(2\theta_i - 2\theta_{B,k})(y_{obs,i} - b_i) / (y_{calc,i} - b_i)$ pas directement mesurée.

- Ensemble des facteurs d'accord doit être considéré

Résultats

- Facteurs d'accord
- Représentation des diagrammes obs ,calc et différence
- Représentation de la structure, empilement
- Positions des atomes, distances et angles
 - Contrôle de ces distances
 - Polyèdres de coordination
- Facteurs d'agitation thermique typiques
- Eventuellement microstructure

XRD and IR structural investigations of a special breathing effect in the MOF-type gallium terephthalate MIL-53(Ga).

Christophe Volkringer, Thierry Loiseau, Nathalie Guilloua, Gérard Férey, Erik Elkaim and Alexandre Vimont
Institut Lavoisier (Versailles) and Laboratoire de catalyse et spectrochimie (Caen).

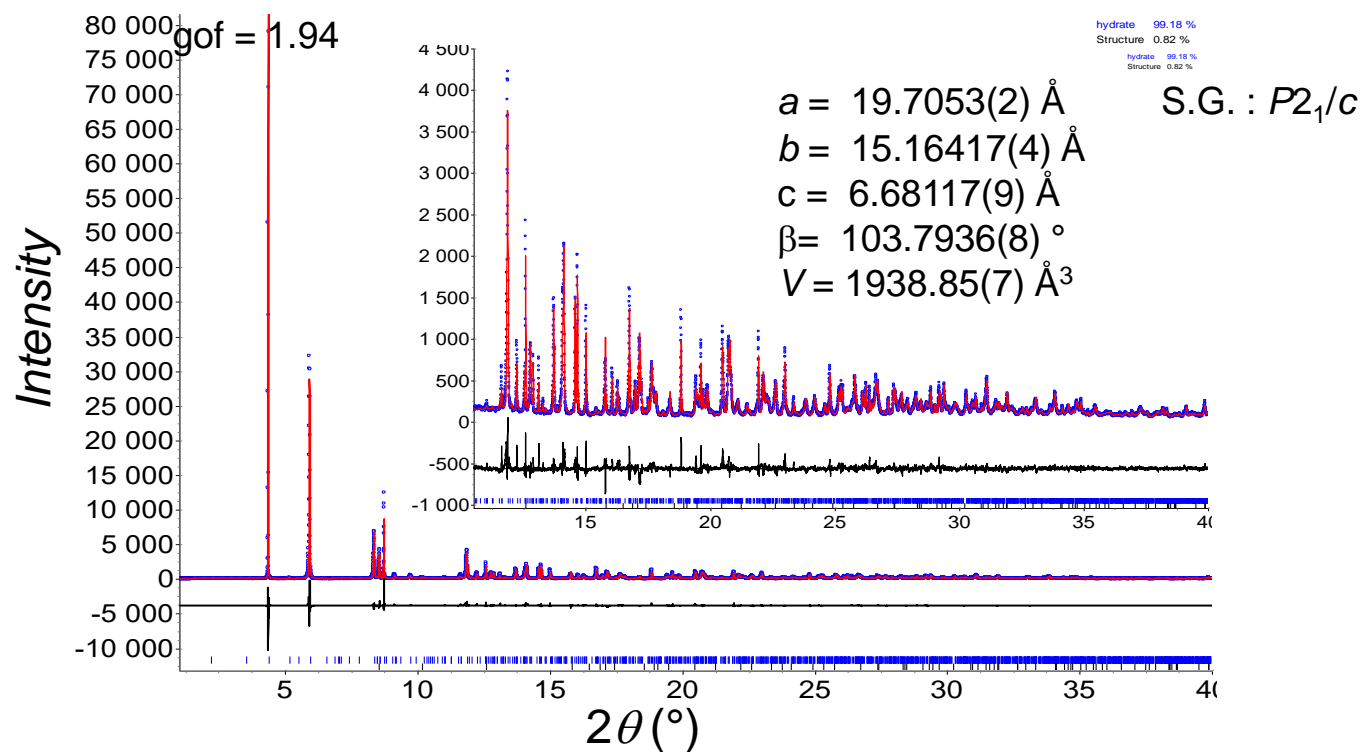
Dalton Trans., 2009, 2241–2249

$$R_B = 4.01 \%$$

31 independant non-hydrogen atoms

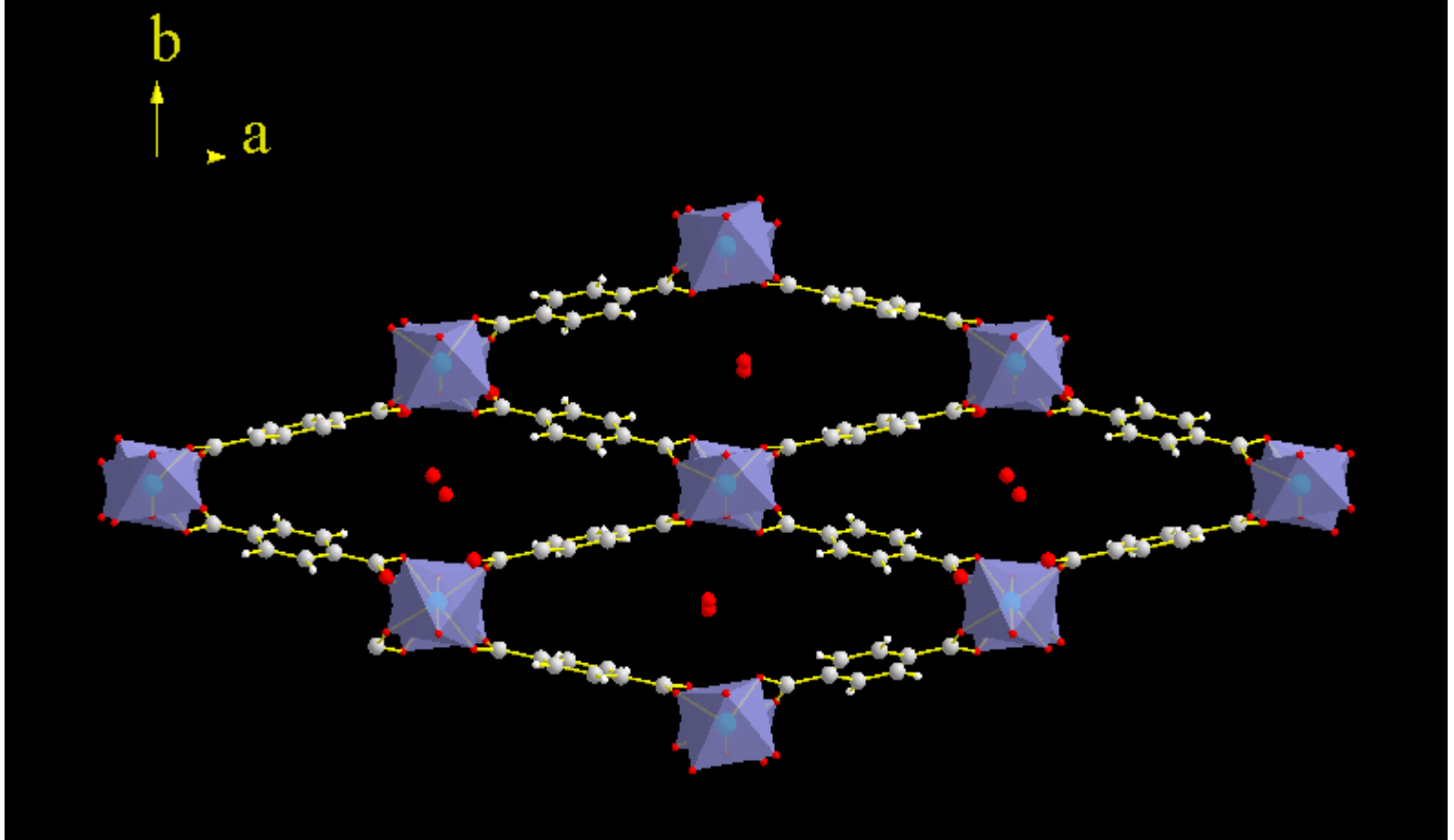
$$R_{wp} = 12.18 \%$$

treated as rigid bodies



Affinement Rietveld

Composé nano-poreux



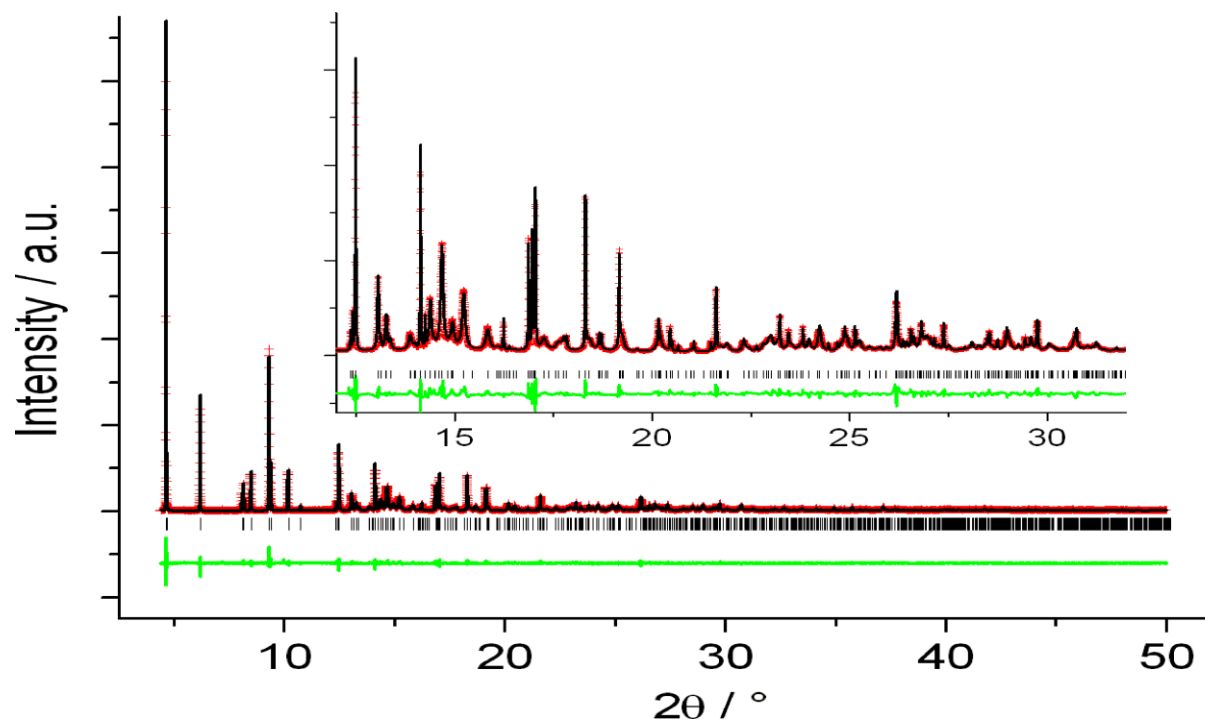
T. Loiseau et N. Guillou (Institut Lavoisier - Versailles)

Structure de $\text{Mn}_3(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_2$

Romain Sibille^{*,a}, Thomas Mazet^a, Erik Elkaim^b, Bernard Malaman^a and Michel François^a

Inorganic Chemistry, 2013, 52(2): 608–616

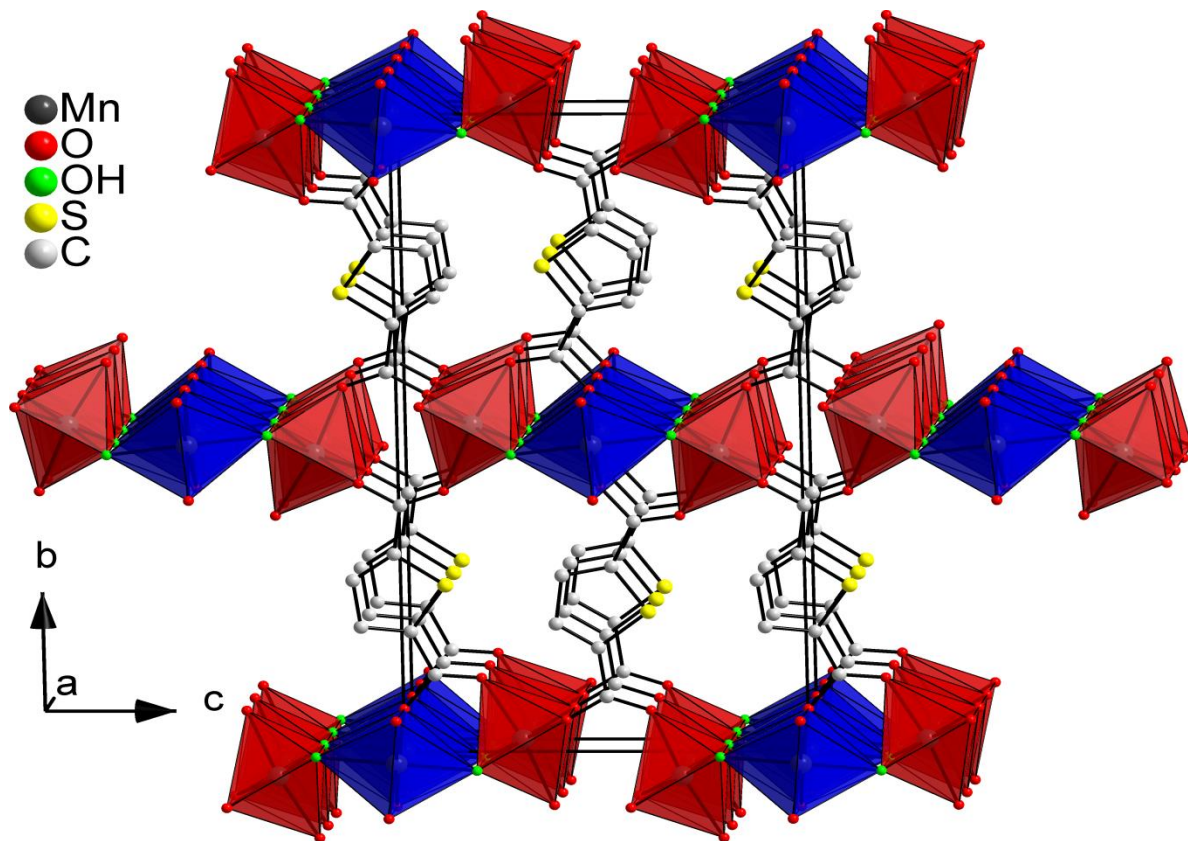
Diagramme Hte résolution enregistré sur Cristal ($\lambda = 0.7775 \text{ \AA}$)



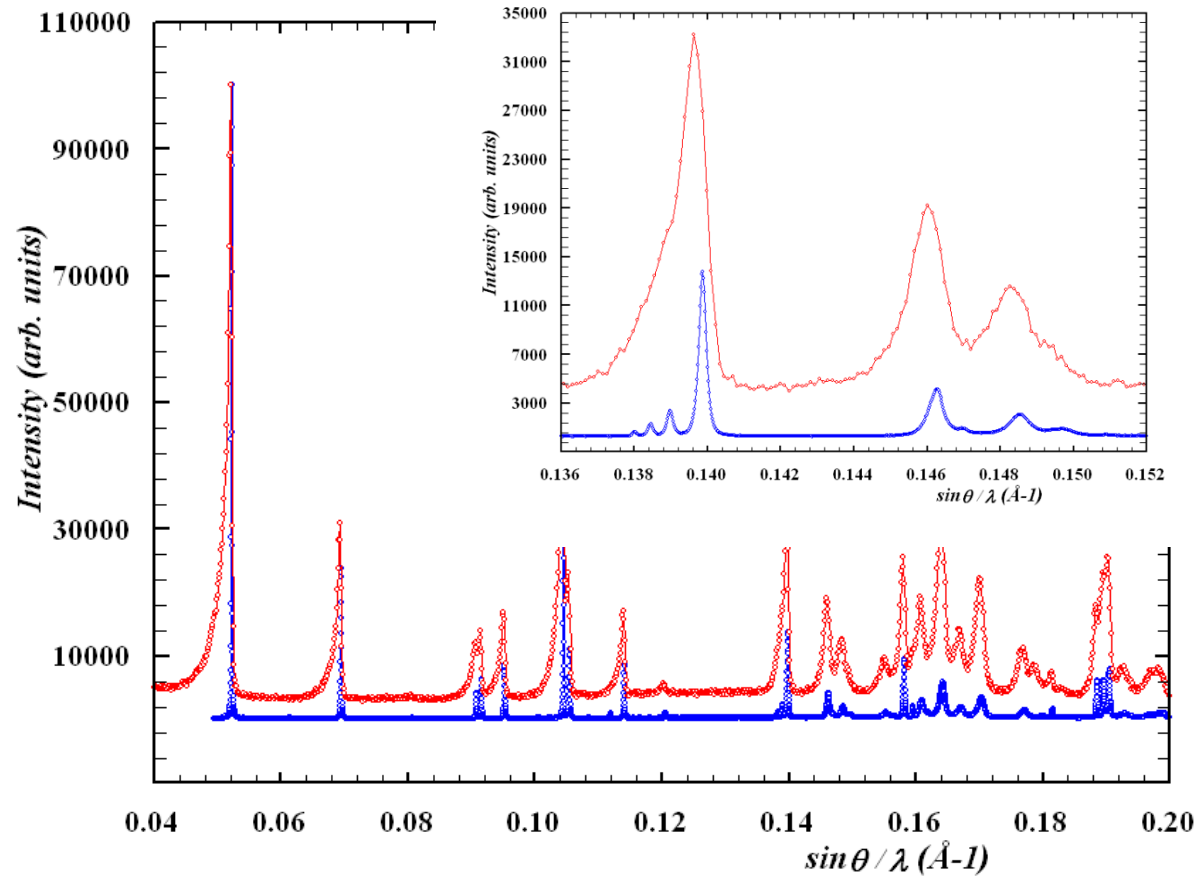
Indexation \rightarrow $P2_1/c$ $a = 3.4475 \text{ \AA}$, $b = 19.1368 \text{ \AA}$, $c = 11.0146 \text{ \AA}$ and $\beta = 97.455^\circ$

Résolution avec programme FOX (V. Favre-Nicolin)

Structure



Comparaison Labo - Synchrotron



Haute résolution permet aussi étude de la microstructure (Taille, contraintes)

Affinement multi-diagrammes

- Possibilité d'affiner sur plusieurs diagrammes
 - Neutrons et rayons X
 - Rayonnement synchrotron à plusieurs longueurs d'onde (effet anomal). $f = f_0 + f' + if''$
 - Position des hydrogènes
 - Taux d'occupations partiels de 2 éléments de numéros atomiques voisins.

Facteurs de diffusion anormale f' et f''

Values of anomalous coefficients: extracted from DABAX (ESRF Grenoble)

Two sets of data can be displayed according to Brenann and Cowan: $2 < Z < 92$, or Sasaki: $2 < Z < 83$ and $Z=92$. Energy range limited to [4 - 40 Kev]

Two elements maximum can be selected together
Click left mouse button to select

Select the author

Brenann and Cowan data

Sasaki data

Del. Selection

Draw

Mouse position

Elem.	E (Ev)	lambda (Å)	f'	f''
Fe	7100.1	1.7462	-6.221	0.469
Co	7100.1	1.7462	-2.269	0.551

Absorption edges energies (Bearden and Burr, 1967)

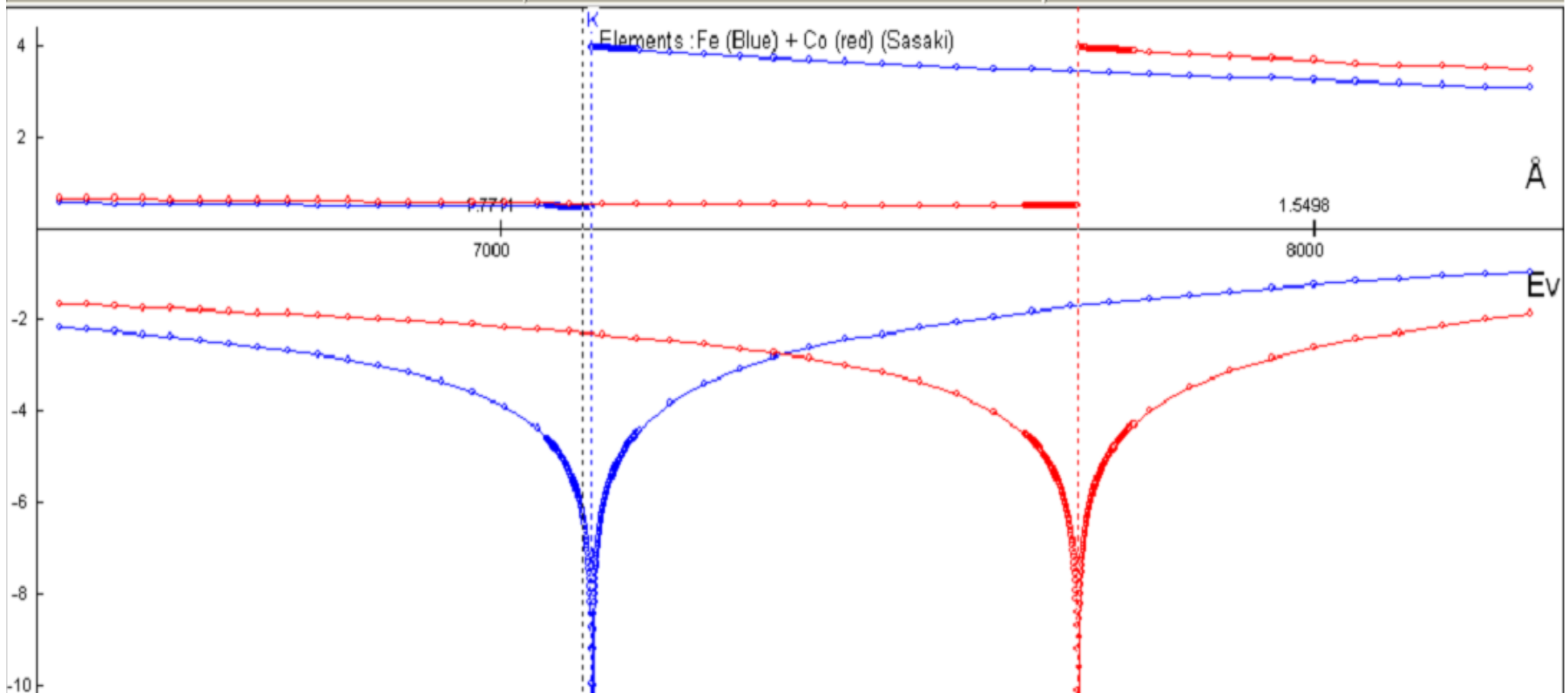
Elem.	K	L1	L2	L3	M1	M2
Fe	7112.0	846.1	721.1	708.1	91.3	0.0
Co	7708.9	925.6	793.8	778.6	101.0	0.0

Enter a value of λ : Å or energy: Ev.

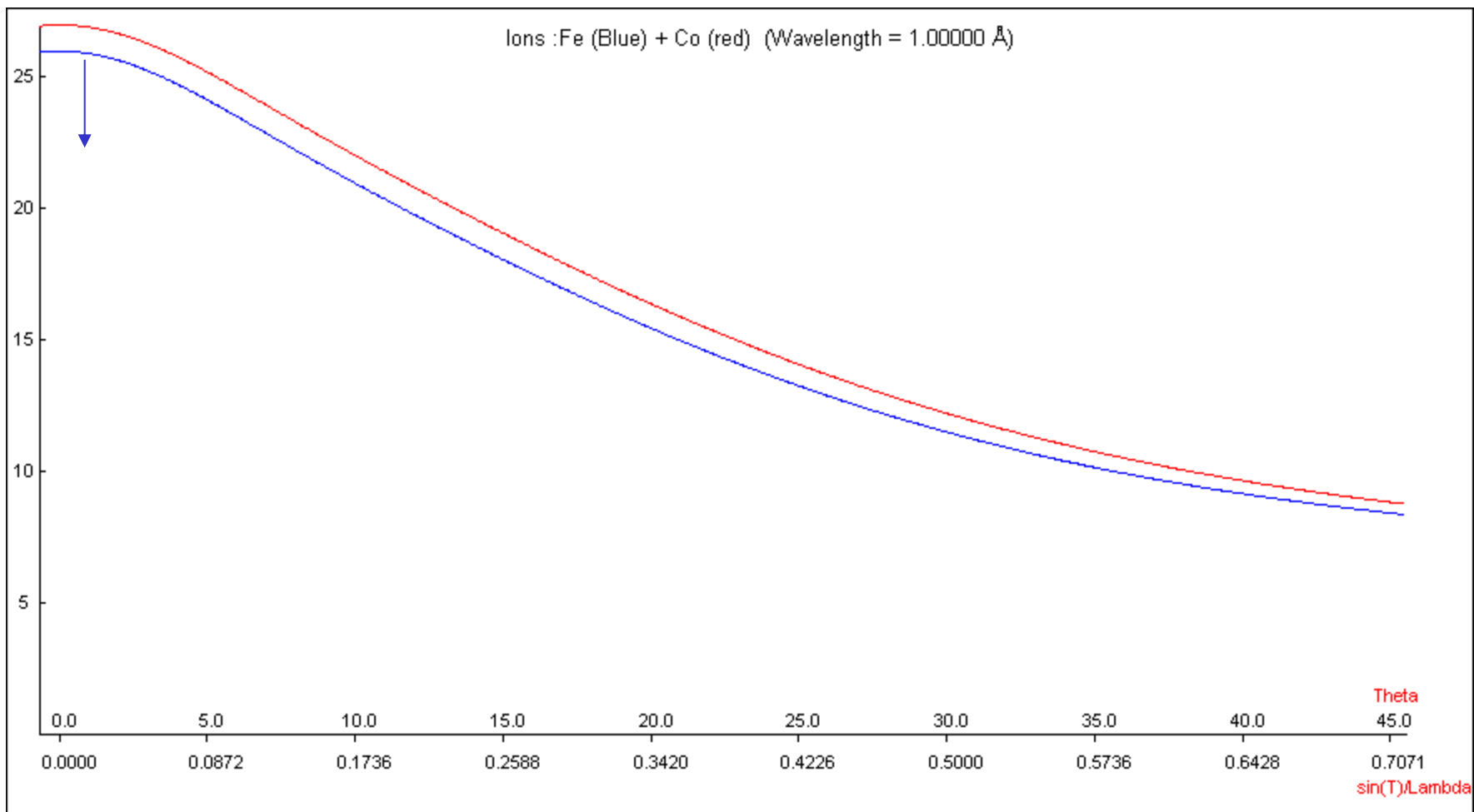
Elem.	E (Ev)	lambda (Å)	f'	f''
Fe	7125.54	1.7399	-6.148	3.937
Co	7125.5	1.7399	-2.329	0.545

To display the anomalous factors, enter the energy or the wavelength and press the "Tab" or "Enter key"

Warning:
The values of the nearest energy listed in the ".ano file are displayed (not interpolated). Edit the result file for more accurate information.

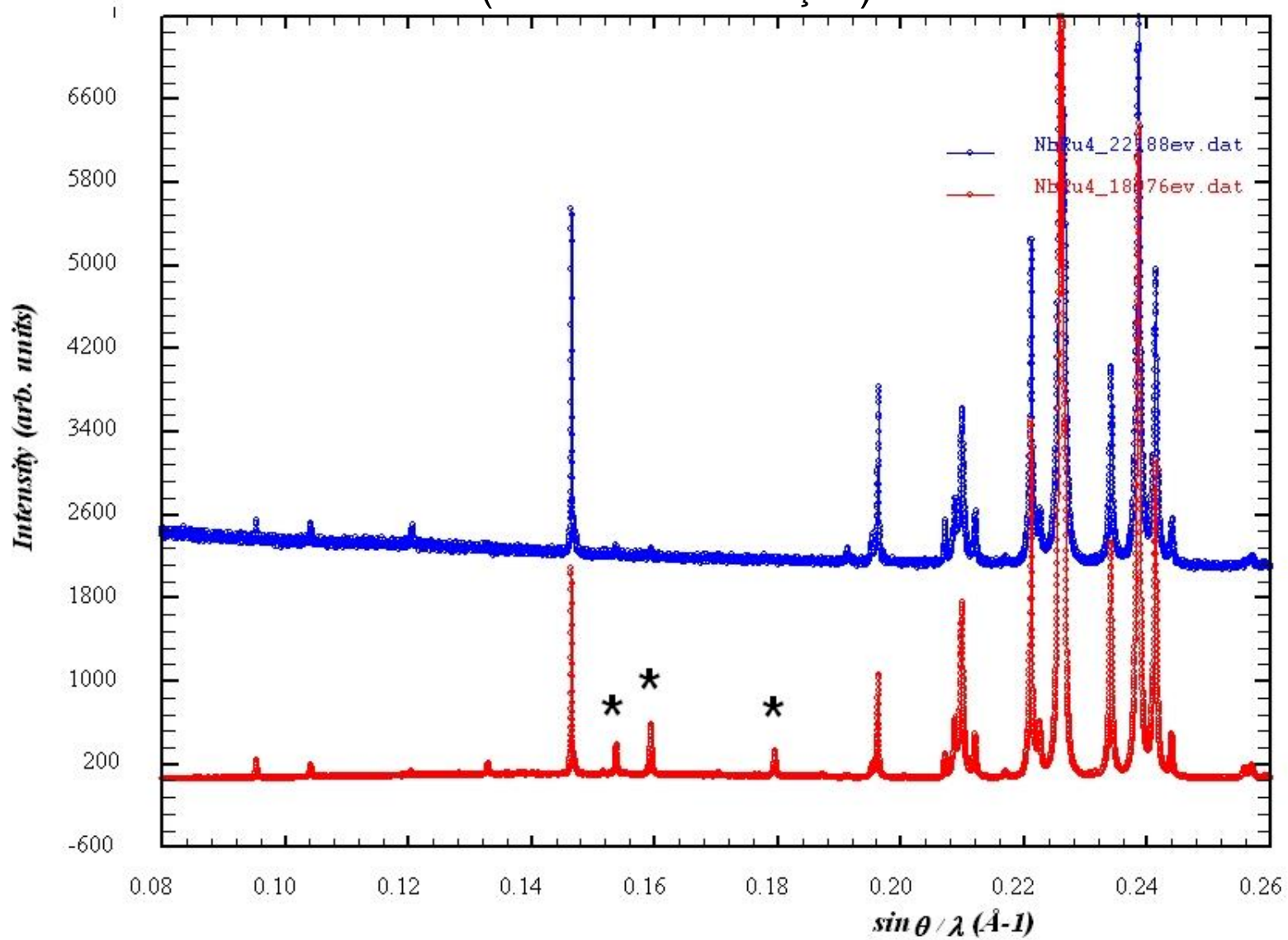


Ions : Fe (Blue) + Co (red) (Wavelength = 1.00000 Å)



Diffraction anomale d'un alliage NbRu

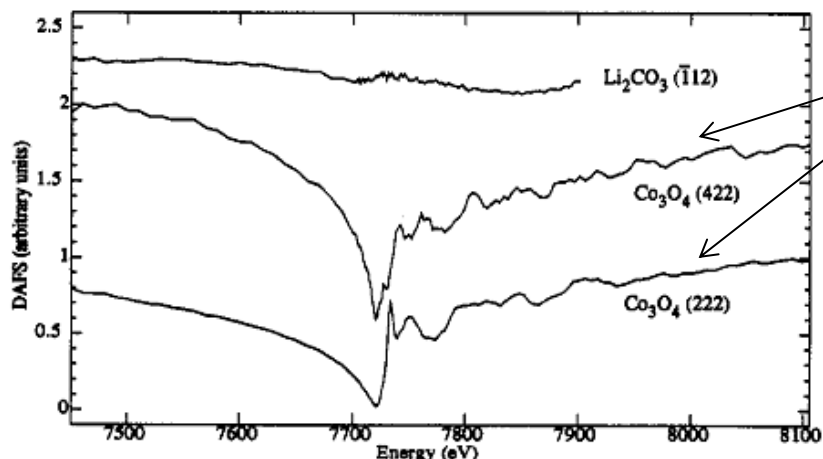
(M. Vilasi et M. François)



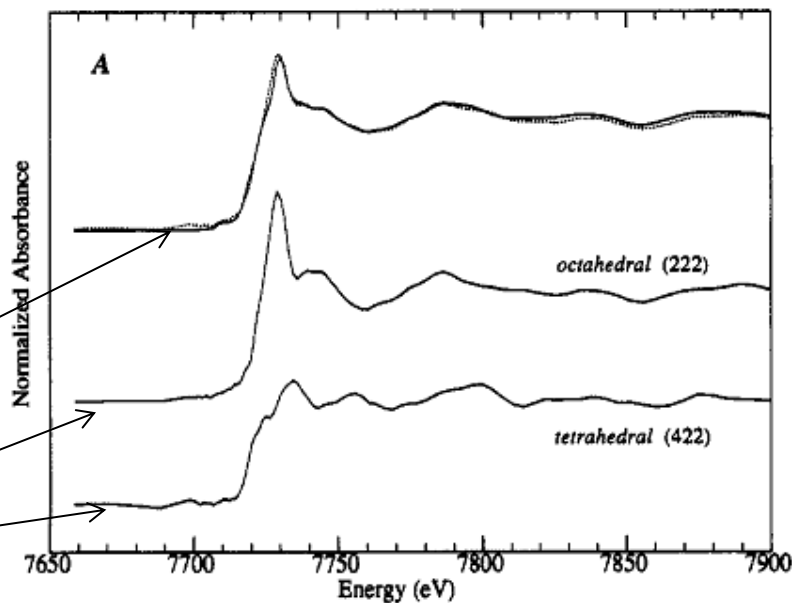
Diffraction résonnante: DAFS

Diffraction Anomalous Fine Structure= spectroscopie en condition de diffraction

Pickering et al. J. Am. Chem. SOC. 1993,115, 6302-6311



Spectres (DAFS) des reflections 422 et 222



A) Somme 2*octa+1*tétra
Spectres d'absorption extraits
des mesures DAFS

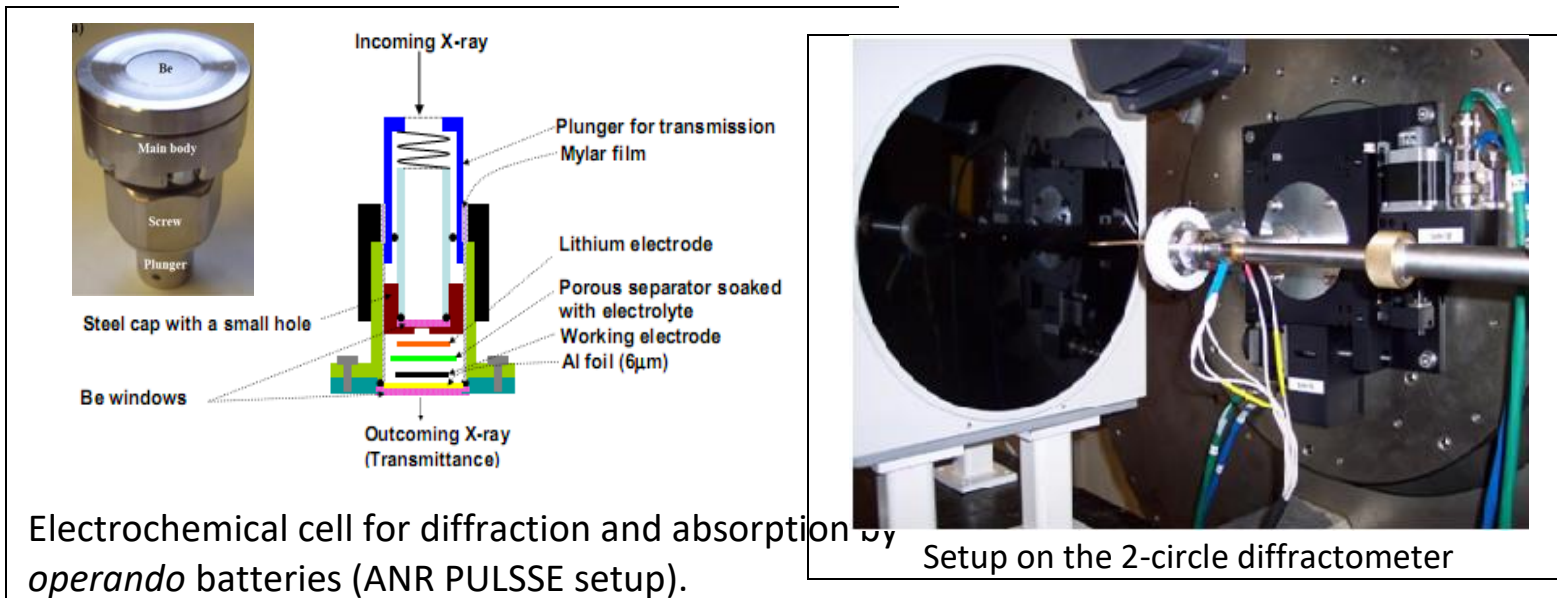
Operando studies of Lithium batteries

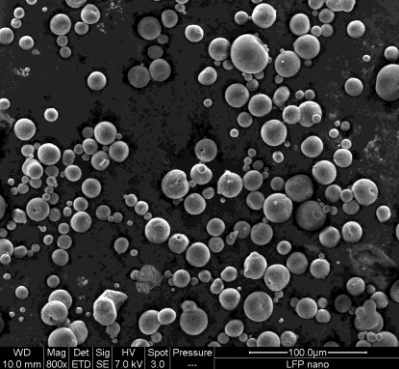
Collaboration with LRCS (Amiens) ,IMN (Nantes) and SOLEIL (XAS beamlines)

(ANR funded : PULSSE project)

Slow kinetics study to follow charge (discharge) of the battery with a time resolution of a 2-3mn

- Use of an imaging plate detector (MAR345)
- Design and construction of an electrochemical cell



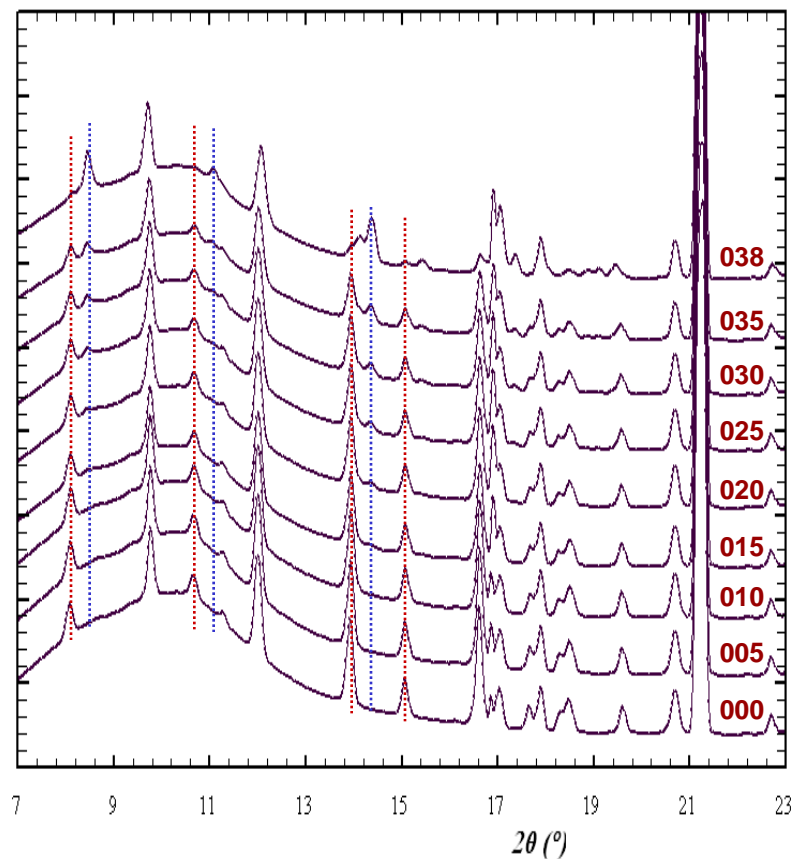
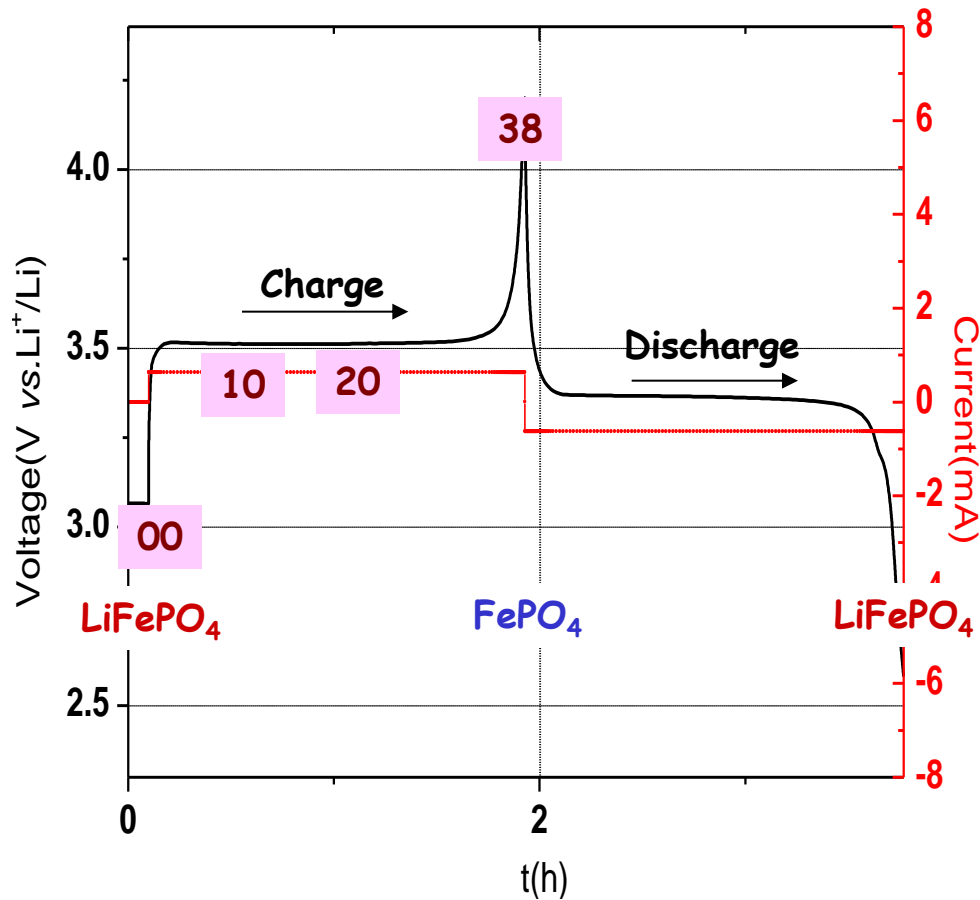


Batteries Li / Electrolyte / LiFePO₄

ANR PULSSE IMN(Nantes),LCRS(Amiens), SOLEIL

One XRD pattern (recorded within 10 sec.) every 3 min.

Wavelength : $\lambda = 0.727 \text{ \AA}$



two-phase reaction

Autres méthodes expérimentales

Cristallographie multigrains

Utilisation de détecteurs 2D et mesures type monocristaux.

Images de diffraction de seulement qq dizaines de grains (rapport taille faisceau/taille grains)

Recherches des spots individuels (position et intensité) permet de réduire overlaps

Comptage du nbre de pics et de leur somme pour chaque 2θ

Histogramme $\text{nbre_pics} = f(2\theta)$ informations sur la multiplicité.

Meilleur cas : on obtient l'orientation des différents cristaux ensuite traitement pour monocristal.

Sinon reconstruction d'un diagramme de poudres à haute résolution

Voir: serial crystallography: Beyerlein et al Powder Diffr., vol30 (s25)

J. Wright (ID11, ESRF)

Bibliographie générale

- Crystal Structure Analysis (W. Clegg et al., Oxford University Press)
- Diffraction des rayonnements (J. Protas, Dunod)
- Fundamentals of Crystallography (C. Giacovazzo)

Résolution et affinement de structure par diffraction de neutrons et rayons X

E.Elkaim et H. Chevreau

- Echantillon: Oxalate de Strontium
- Indexation diagramme synchrotron
- Gpe d'espace
- Résolution de la structure par recuit simulé (FOX)
- Affinement X
- Affinement neutrons
- Gfourier: placer les H (Deuterium)
- Fullprof Studio

Du diagramme de diffraction de poudre à la résolution de structure: principales étapes

Erik Elkaim

- Enregistrement du diagramme
- Indexation
- Détermination du groupe d'espace
- Extraction des intensités de Bragg
- Recherche de la structure
- Affinement