

Jacques Pécaut
INAC/SCIB/RICC
89137
Mise à jour : 28 mars 2012



Planning de la 1^{ère} journée

8 h 30 : Rendez-vous en salle C5 617 : **théorie**

- Monocristaux
- Réseau direct et symétries : groupes d'espace
- RX et diffraction : loi de Bragg et facteur de structure

12 h 00 : A la soupe!!

13 h 30 : Rendez-vous en 421a : **technique**

1- L'appareil :

- Le diffractomètre
- Le montage du cristal
- La préparation de la collecte

2- Le dépouillement :

- La réduction des données
- La préparation des fichiers
- Résolution de structure

16h30 : Libération sans caution.

Si la demande est exprimée, on pourra aborder les questions qui vous tracassent, notamment les problèmes de désordres, de chiralité, d'erreurs sur les résultats, etc ... (il y en a toujours trop!)

Planning de la 2^{ème} journée

8 h 30 : Rendez-vous en C5- 536a : **Tout le monde dans le bain :**

1- Choix d'un joli cristal (sans papier) :

- montage,
- maille,
- démarrage de la collecte

2- Réponses aux questions qui vous ont empêché de dormir

3- Traitement des données ...

12 h 00 : A la soupe!!

13 h 30 : **Recherche de l'identité du cristal :** La résolution des structures.

16h30 : Distribution d'aspirine !

Service Général de rayons X

SGX vous accueille si une personne du labo est présente :

Edith BELLET-AMALRIC

Couches minces monocristallines



pièce 528, 8.46.04

Bernard MONGELLAZ

... pour tous pépins...



pièce 529, 8.37.47

Jacques PECAUT

Monocristaux



pièce 272, 8.91.37

Stéphanie POUGET

Poudres, couches minces polycristallines



pièce 530, 8.54.63



Qu'est-ce que la diffraction sur monocristaux ?

Une technique pour obtenir la structure cristalline d'un composé :

- La maille
- Le groupe d'espace
- Les coordonnées de tous les atomes dans la maille.

Que doit on en attendre (si le cristal est bon) ?

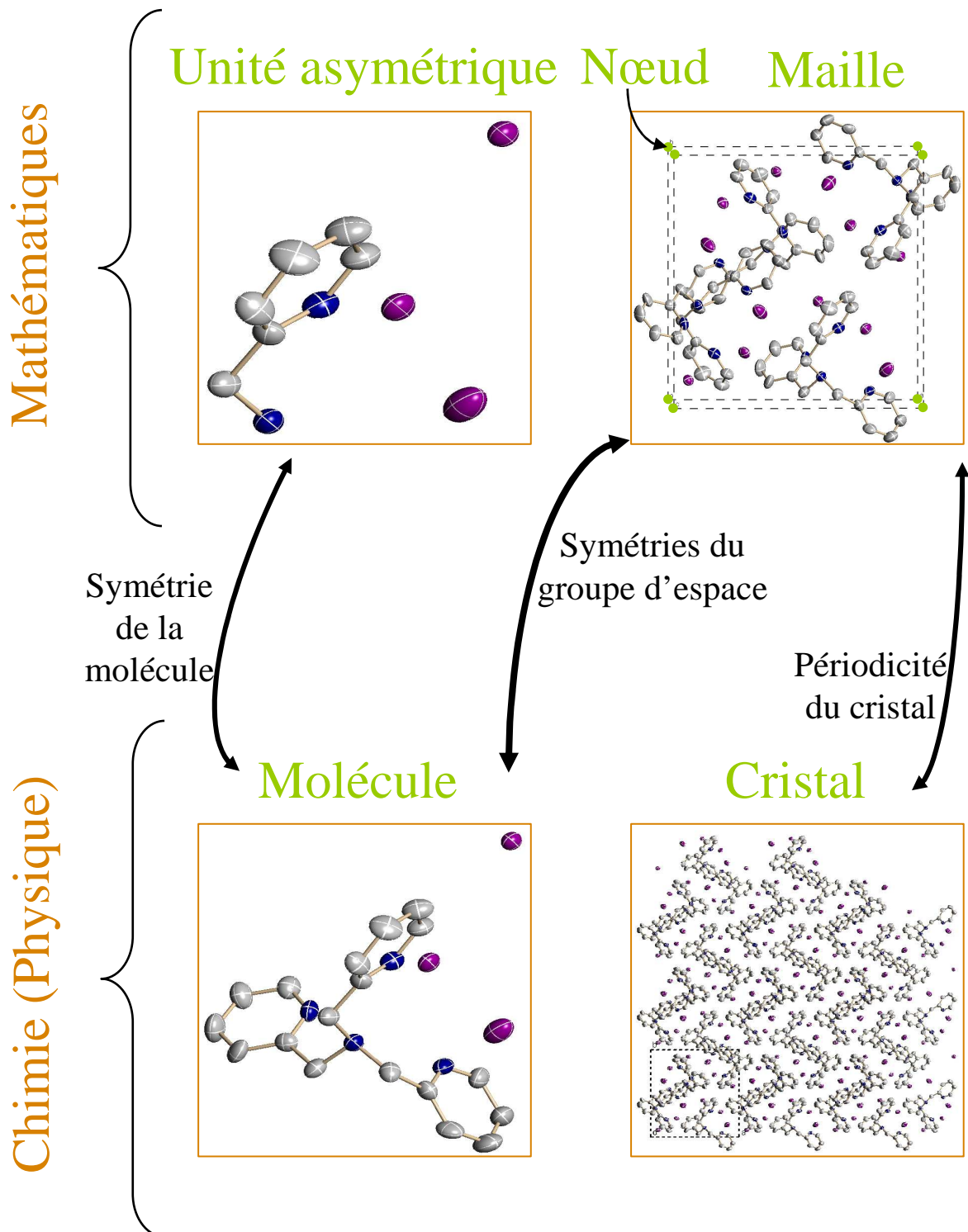
Un maille précise : 0.03% **réellement**. (erreur de 0.003\AA sur 10\AA)

Le groupe d'espace (toutes les symétries de la maille) sans équivoque.

Les coordonnées de tous les atomes, donc les distances et les angles entre atomes : La précision des coordonnées et des distances dépendent de la nature des atomes.

On ne trouvera généralement pas mieux au synchrotron : la précision est limitée le plus souvent par la qualité cristalline et non l'instrument.

Un monocristal : c'est quoi? (version cristallographie)



Un monocristal : c'est quoi? (version esthétique)

C'est sans doute :

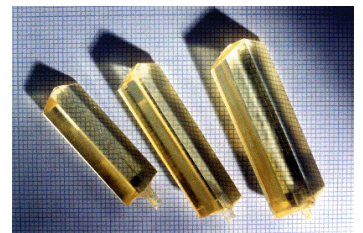
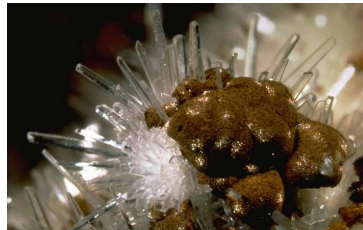


↔
0.03-0.8 mm



C'est pas gagné ...

C'est peut-être :



C'est sûrement pas :



Ce qui va suivre N'EST PAS un

Poisson



Cristaux de gypse (sélénite)

Mines de plomb, d'argent et de zinc de Naica au Mexique

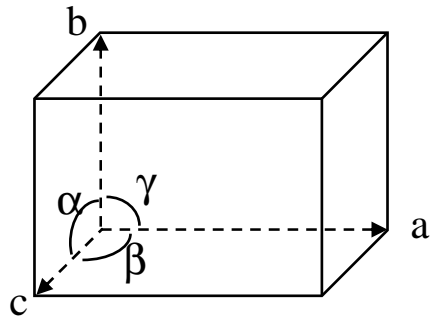
Température : 38 à 66°C suivant les salles

% humidité : 100%

<http://www.chezmaya.com/pps/2008/GrottesdeCristaldeNaica.pps>

Le réseau direct

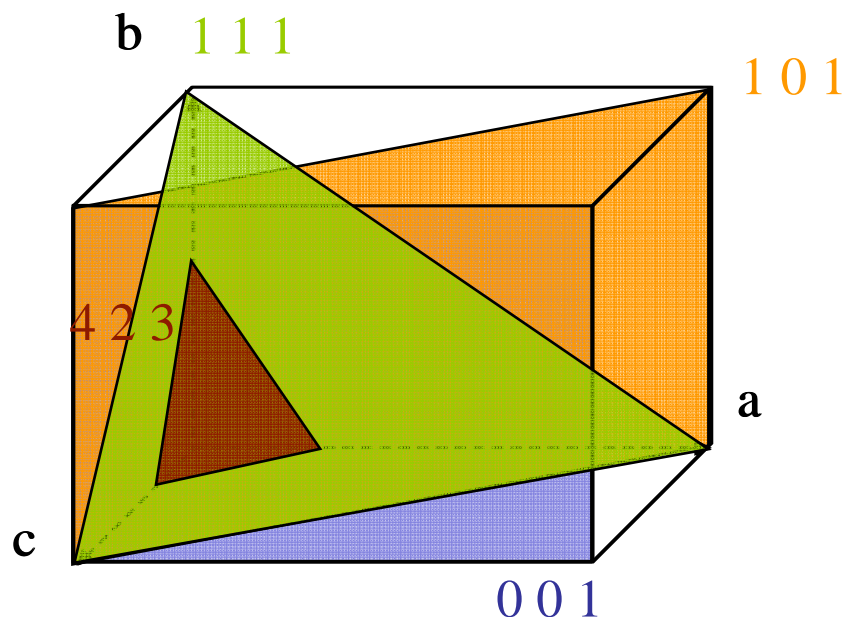
Le repère utilisé en cristallographie est le repère de la maille défini par **a, b, c, α , β , γ** .



Un plan est défini par ces indices de Miller entiers : **h, k, l**.
C'est le lieu des points dont les coordonnées vérifient l'équation :

$$h x + k y + l z = n$$
 n entier

Le premier plan ($n = 1$) coupe donc l'axe a en $1/h$, l'axe b en $1/k$ et l'axe c en $1/l$.

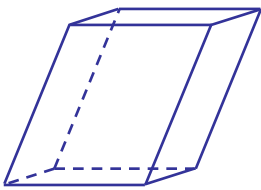


Mailles et Symétries

Différents types de mailles :

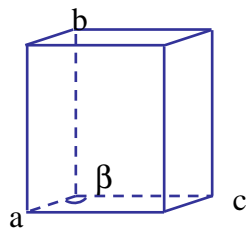
Triclinique :

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



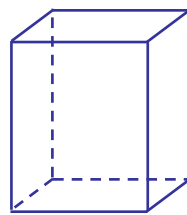
Monoclinique :

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$
$$\beta \neq 90^\circ$$



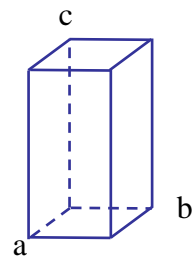
Orthorhombique :

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



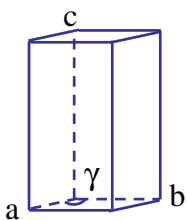
Tétragonale :

$$a = b \neq c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



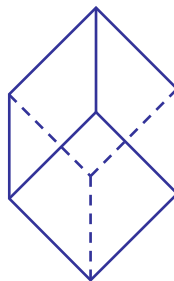
Trigonale et Hexagonale :

$$a = b \neq c$$
$$\alpha = \beta = 90^\circ$$
$$\gamma = 120^\circ$$



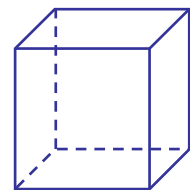
Rhomboédrique :

$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$



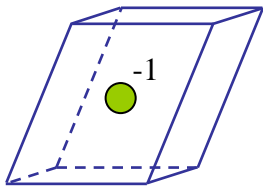
Cubique :

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

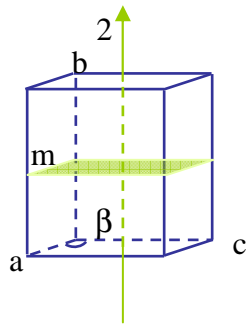


Symétries des Mailles

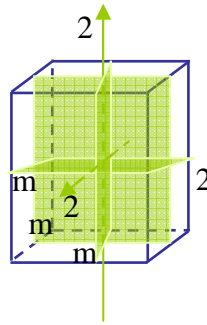
Triclinique :



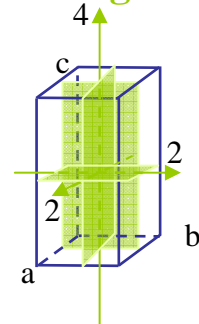
Monoclinique :



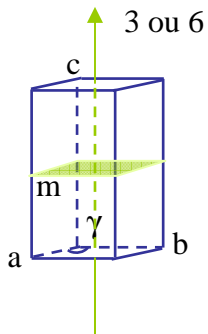
Orthorhombique :



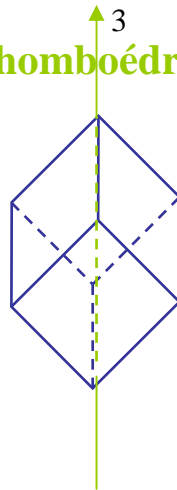
Tétragonale :



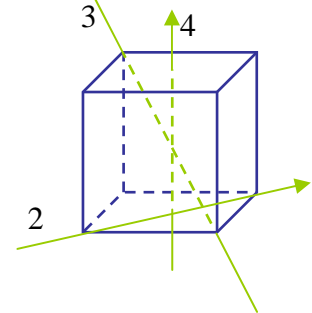
Trigonale et Hexagonale :



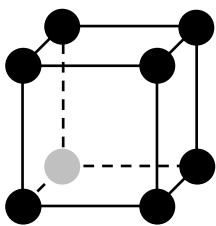
Rhomboédrique :



Cubique :

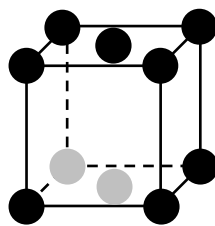


Différents types de Réseau :



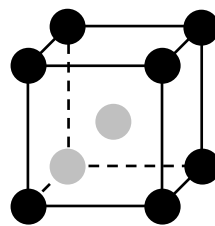
Primitif

P



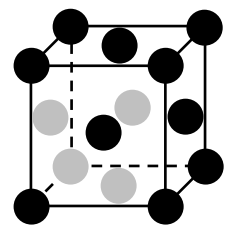
Une face centrée

A, B ou C



Maille centrée

I



Faces centrées

F

Nombre de
nœud(s) par
mailles :

1

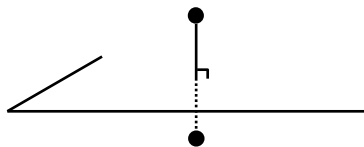
2

2

4

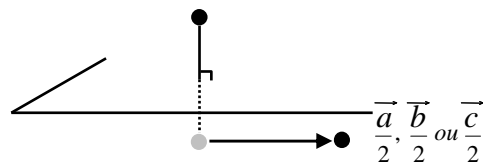
Symétries (suite)

Miroirs simples : m

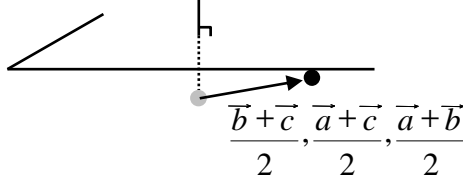


Miroirs avec glissement : n

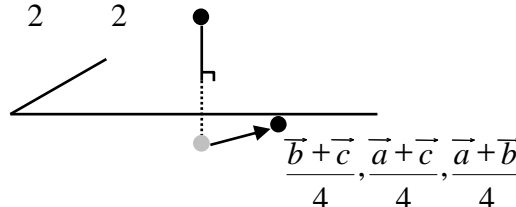
a, b ou c



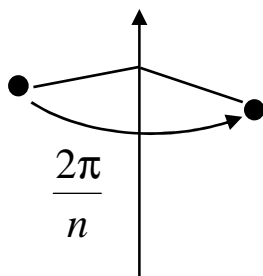
n



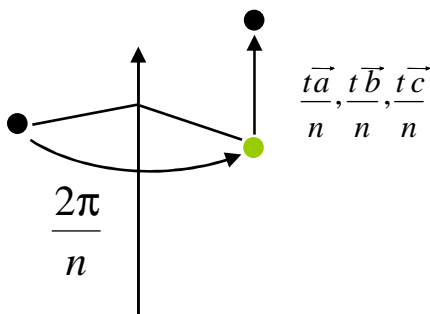
d



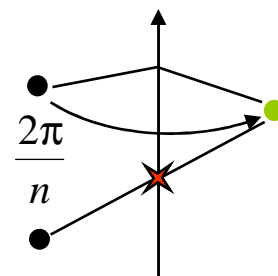
Rotations simples :



Rotations avec glissement :



Rotations impropres :



n : 2 3 4 6
Nom : 2 3 4 6

t \ n	2	3	4	6
1	2 ₁	3 ₁	4 ₁	6 ₁
2		3 ₂	4 ₂	6 ₂
3			4 ₃	6 ₃
4				6 ₄
5				6 ₅

n : 2,3,4,6
Nom : $\overline{2}, \overline{3}, \overline{4}, \overline{6}$

Centre de symétrie :



Symétrie ... suite et fin



<http://escher.epfl.ch/escher/>

Groupes d'espace

Le nom de l'élément de symétrie n'informe pas sur sa localisation dans la maille.

Triclinique :

R



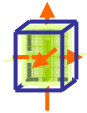
Monoclinique :

R₀₁₀



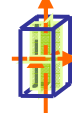
Orthorhombique :

R_{100 010 001}



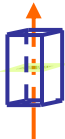
Tétragonal :

R_{001 (100 110)}



Trigonal :

R_{001 (100) (120)}



Hexagonal :

R_{001 (100 120)}



Cubique :

R_{100 111 (110)}



Exemple de
l'orthorhombique :

R_{100 010 001}

Réseau

Miroir \perp à \vec{a}
Rotation \parallel à \vec{a}

Miroir \perp à \vec{b}
Rotation \parallel à \vec{b}

Miroir \perp à \vec{c}
Rotation \parallel à \vec{c}

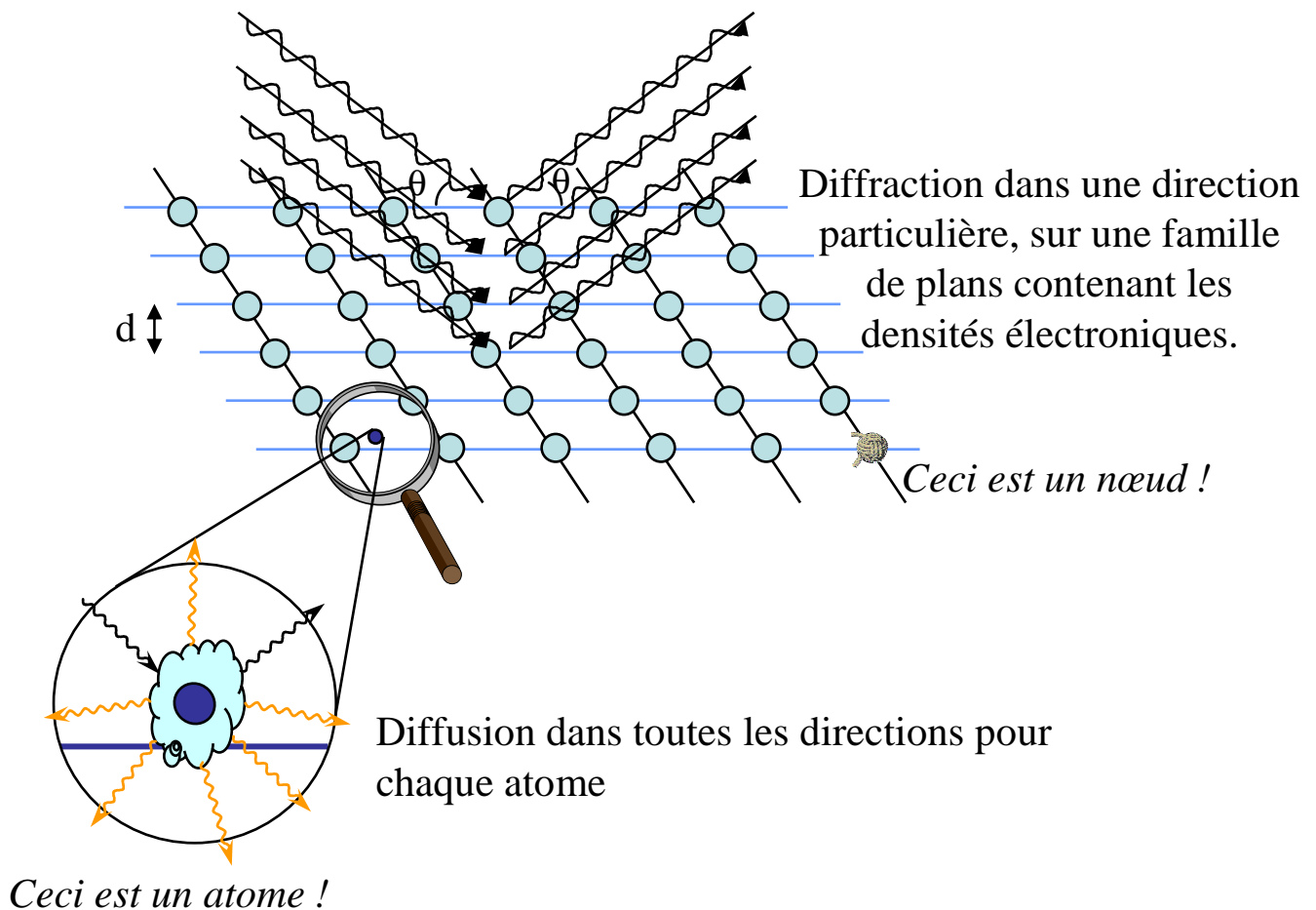
Remue-méninge :

groupe n°138

P 4₂/n c m



La diffraction : c'est quoi?



$$\lambda = 2 d \sin \theta_B$$

Équations de la diffraction

Facteur de structure (nombre complexe) : $I = F \cdot F^*$

$$F_{hkl} = \sum_{\text{atomes}} f_{\text{diff}} e^{2i\pi(hx+ky+lz)}$$

f_{diff} : facteur de diffusion atomique

h, k, l : indices de Miller du plan en position de diffraction

x, y, z : coordonnées des atomes du cristal

$$\begin{aligned} I = F \cdot F^* &\Rightarrow I_{hkl} = I_{\bar{h} \bar{k} \bar{l}} \\ &\Rightarrow I_{x y z} = I_{-x -y -z} \end{aligned}$$

$$F = \text{TF}(\rho)$$

Nous avons besoin de mesurer toutes les intensités diffractées pour espérer obtenir les coordonnées des atomes.

Application du calcul du facteur de structure :

Exemple d'un axe 2_1 parallèle à b dans la maille :

$$x, y, z \Rightarrow -x, y+0.5, -z$$

$$F_{hkl} \approx e^{2i\pi(hx + ky + lz)} + e^{2i\pi[-hx + k(y + 0.5) - lz]}$$

$$F_{0k0} \approx e^{2i\pi ky} + e^{2i\pi k(y + 0.5)}$$

$$F_{0k0} \approx e^{2i\pi ky} (1 + e^{i\pi k})$$

$$F_{0k0} = 0 \text{ (quelque soit } y) \text{ si } 1 + e^{i\pi k} = 0$$

Donc $F_{0k0} = 0$ (quelque soit y) si k est impair

Il est donc possible de **déterminer le groupe d'espace** à partir des extinctions systématiques d'une famille d'intensités (ici les $0k0$).

Ebauche du réseau réciproque

$$\mathbf{A}^* = (\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}) / V$$

$$\mathbf{B}^* = (\mathbf{a} \wedge \mathbf{c}) / V$$

$$\mathbf{C}^* = (\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}) / V$$

$$\mathbf{A}^* \perp \mathbf{b} \text{ et } \mathbf{c}$$

$$\mathbf{B}^* \perp \mathbf{a} \text{ et } \mathbf{c}$$

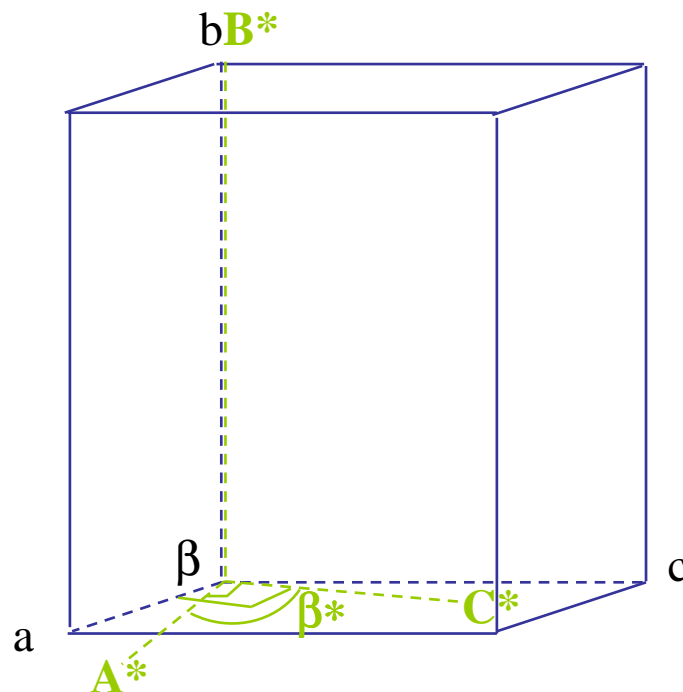
$$\mathbf{C}^* \perp \mathbf{a} \text{ et } \mathbf{b}$$

et

$$\|\mathbf{A}^*\| = 1 / \|\mathbf{a}\|$$

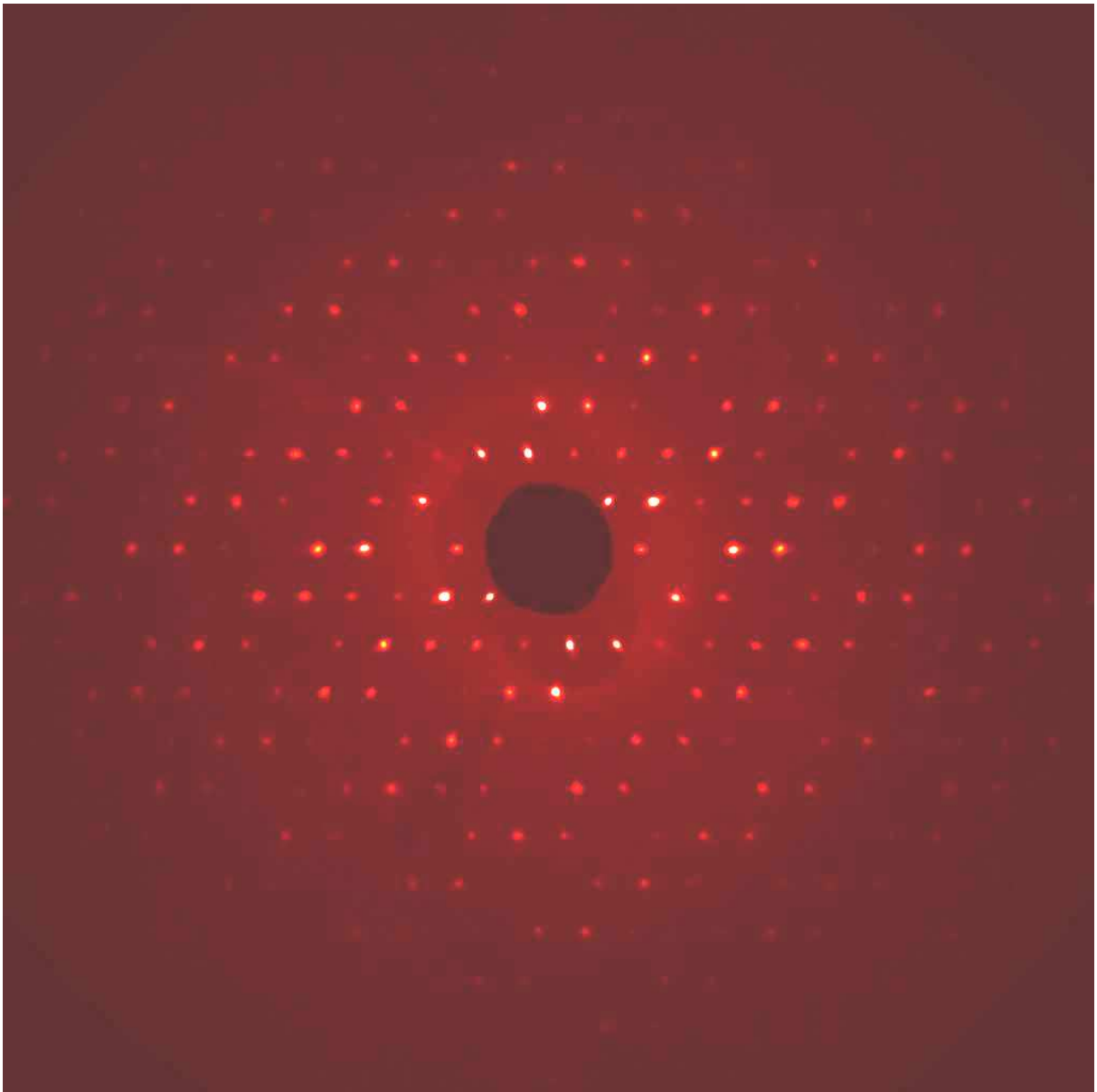
$$\|\mathbf{B}^*\| = 1 / \|\mathbf{b}\|$$

$$\|\mathbf{C}^*\| = 1 / \|\mathbf{c}\|$$



Donc $\mathbf{a} \cdot \mathbf{A}^* = 1$, $\mathbf{b} \cdot \mathbf{A}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{A}^* = 0$

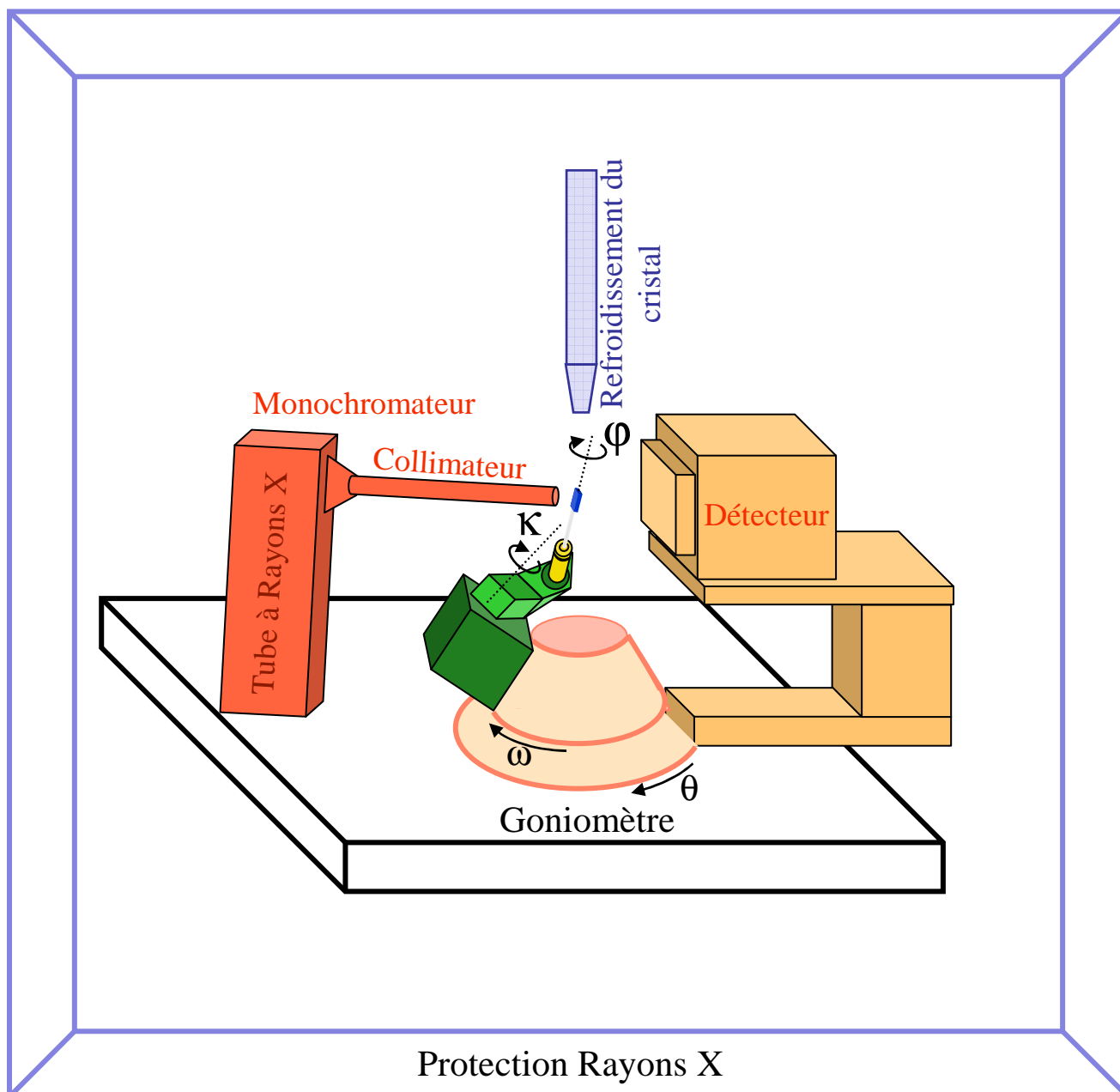
La diffraction dans l'espace réciproque



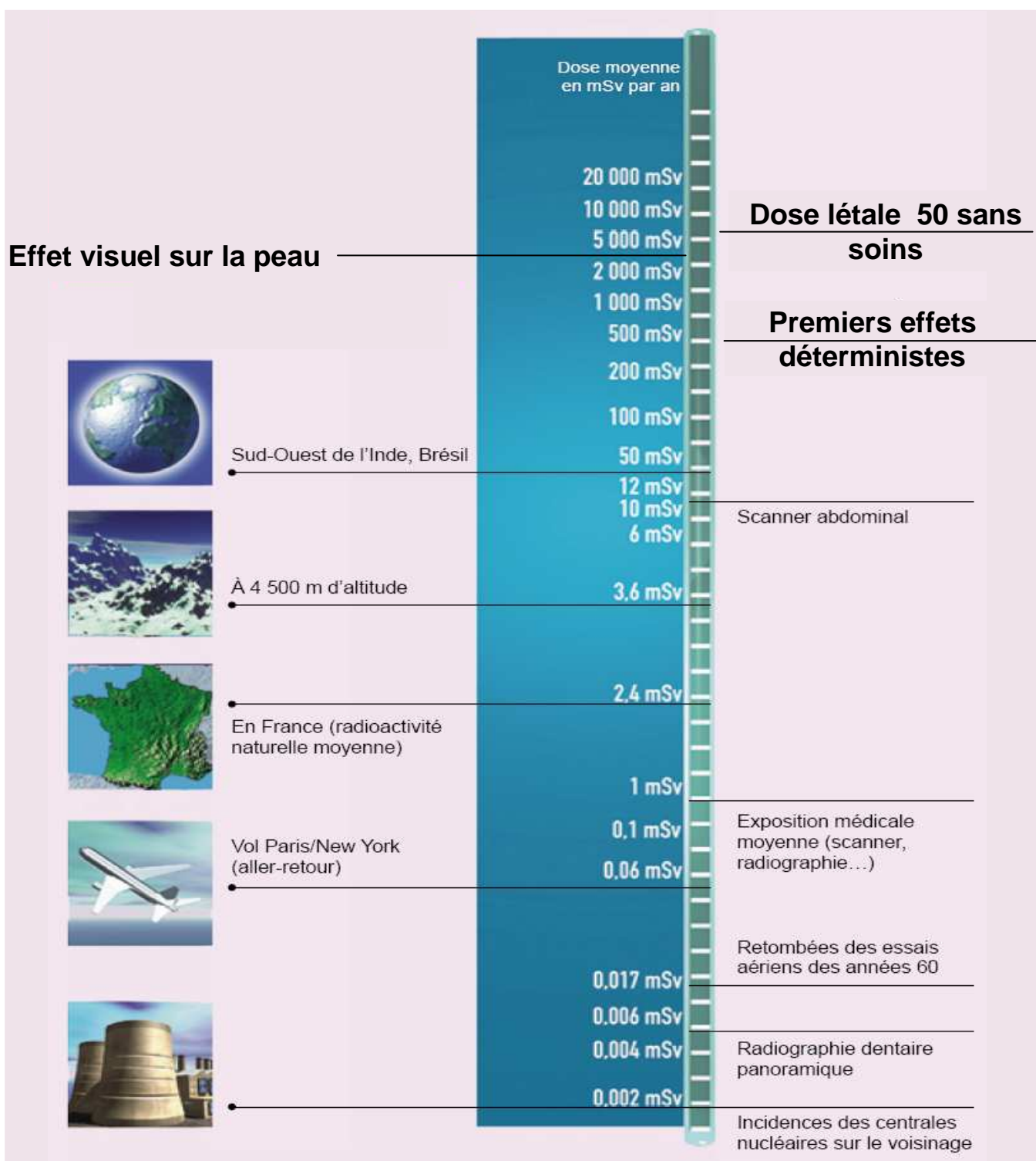
Réseau monoclinique, projection suivant la direction **b**

Reconstruction d'un cliché de précession à partir d'une collecte d'un monocristal

Le diffractomètre 4 cercles



REGLEMENTATION

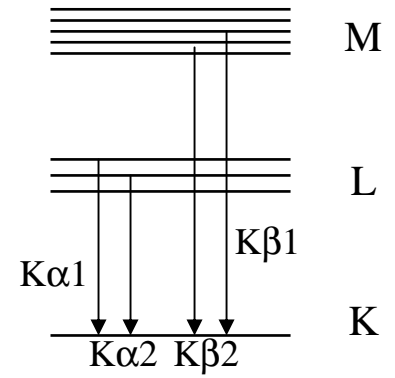
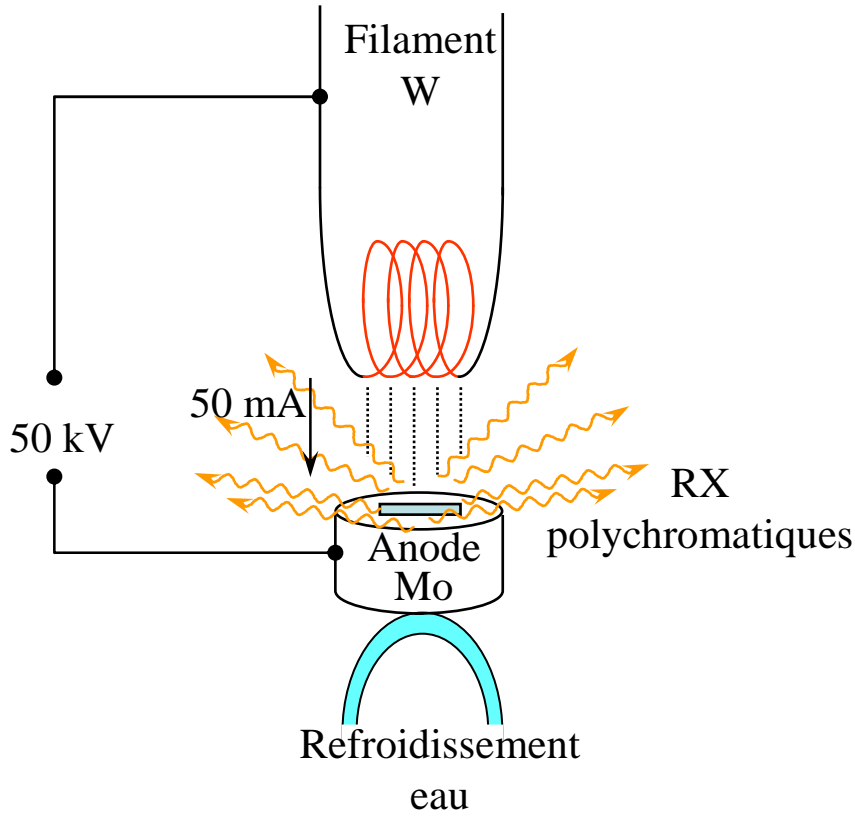


Cas d'un diffractomètre X (Co, 50kV, 40mA) :

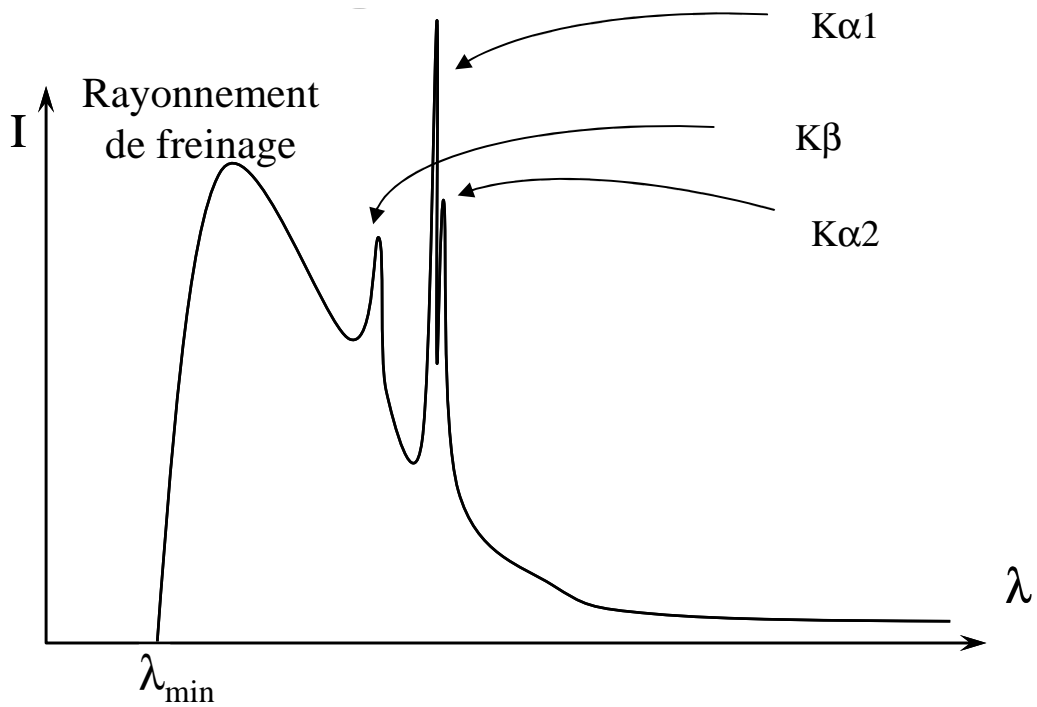
$D = 5600 \text{ mSv/h}$ à 1 m

$D = 140\,000 \text{ mSv/h}$ à 20 cm

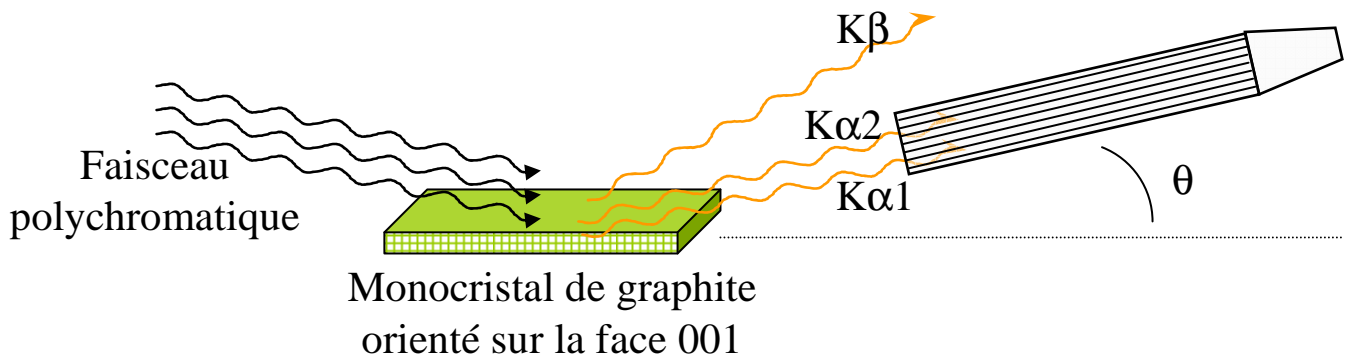
La production de RX



$$E = \frac{hc}{\lambda}$$



Monochromateur et collimateur

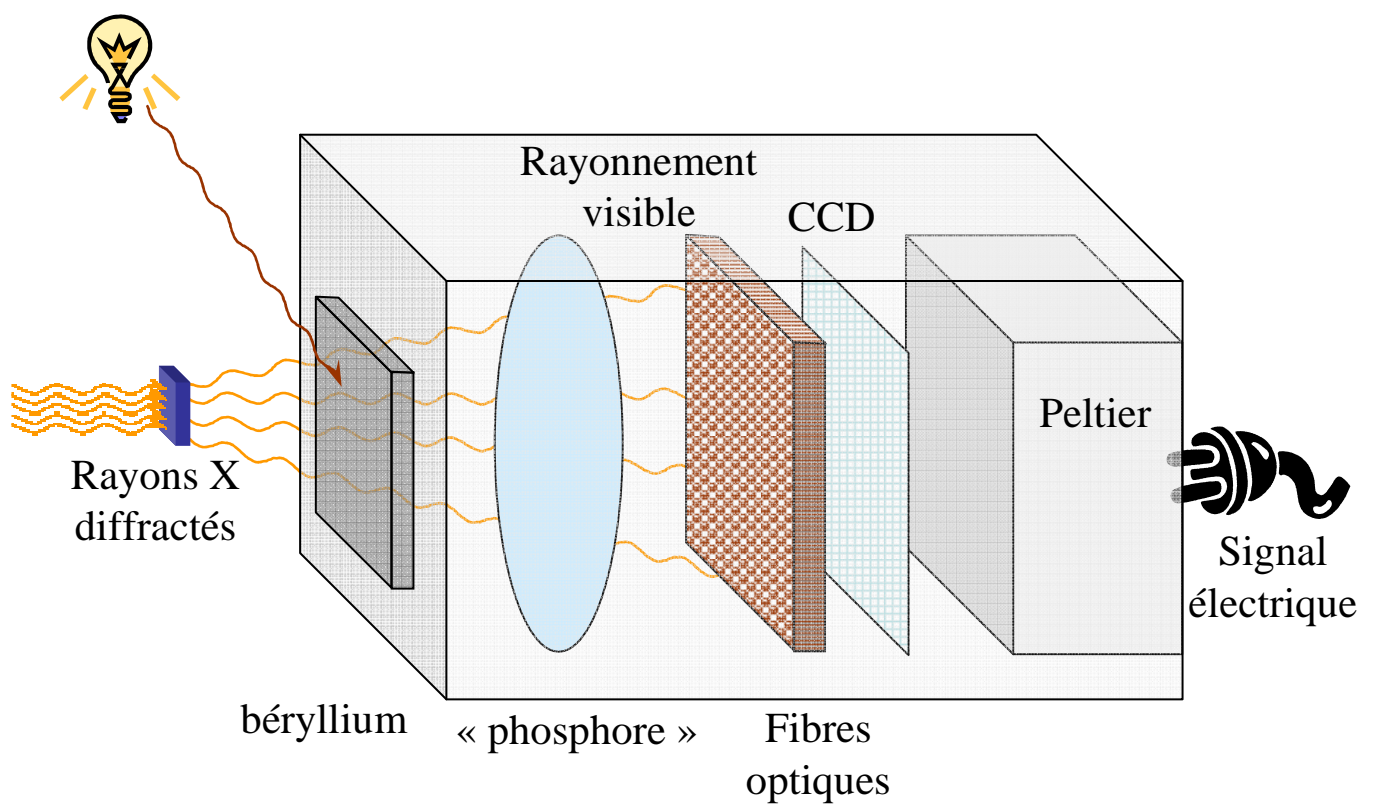


Grâce à la diffraction,
nous discriminons en angle les longueurs d'onde incidentes :

$$2d_{001} \sin \theta = \lambda_{K\bar{\alpha}} \Rightarrow \theta = \arcsin \frac{\lambda_{K\bar{\alpha}}}{2d_{001}} \approx 6^\circ$$

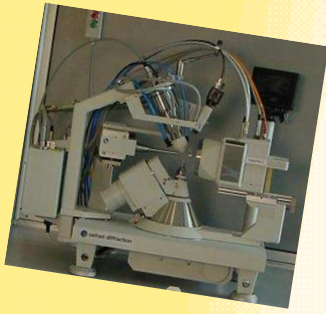
Nous obtenons donc un faisceau monochromatique ($K\bar{\alpha}$) et parallèle

Le détecteur





*Le diffractomètre
et
la collecte de données*

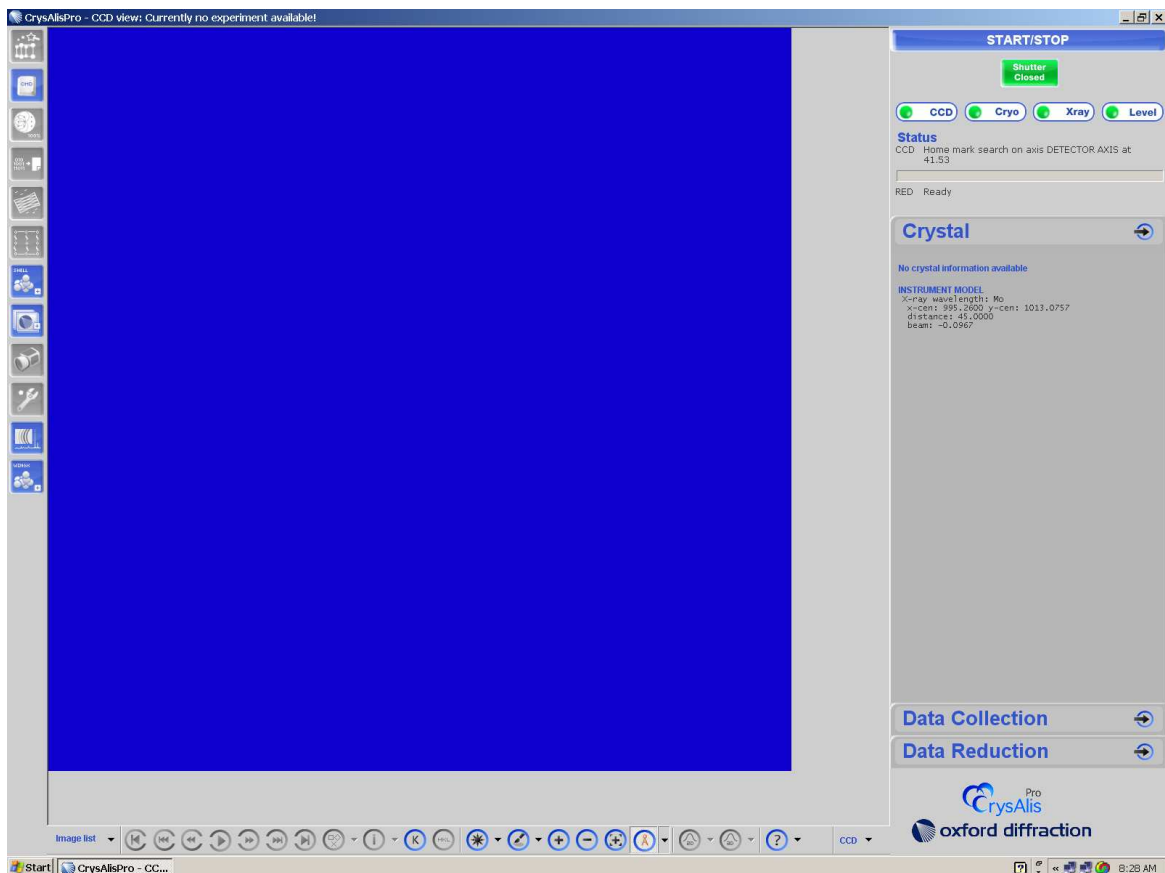


CrysAlisPro - CCD

Ce programme sert à piloter le diffractomètre, à obtenir la maille du cristal et collecter l'ensemble des données nécessaires à la résolution de la structure.

Les différentes étapes :

- 1- Réglage du cristal
- 2- Vérification fine de la qualité cristalline
- 3- Obtention de la maille
- 4- Collecte de toutes les intensités



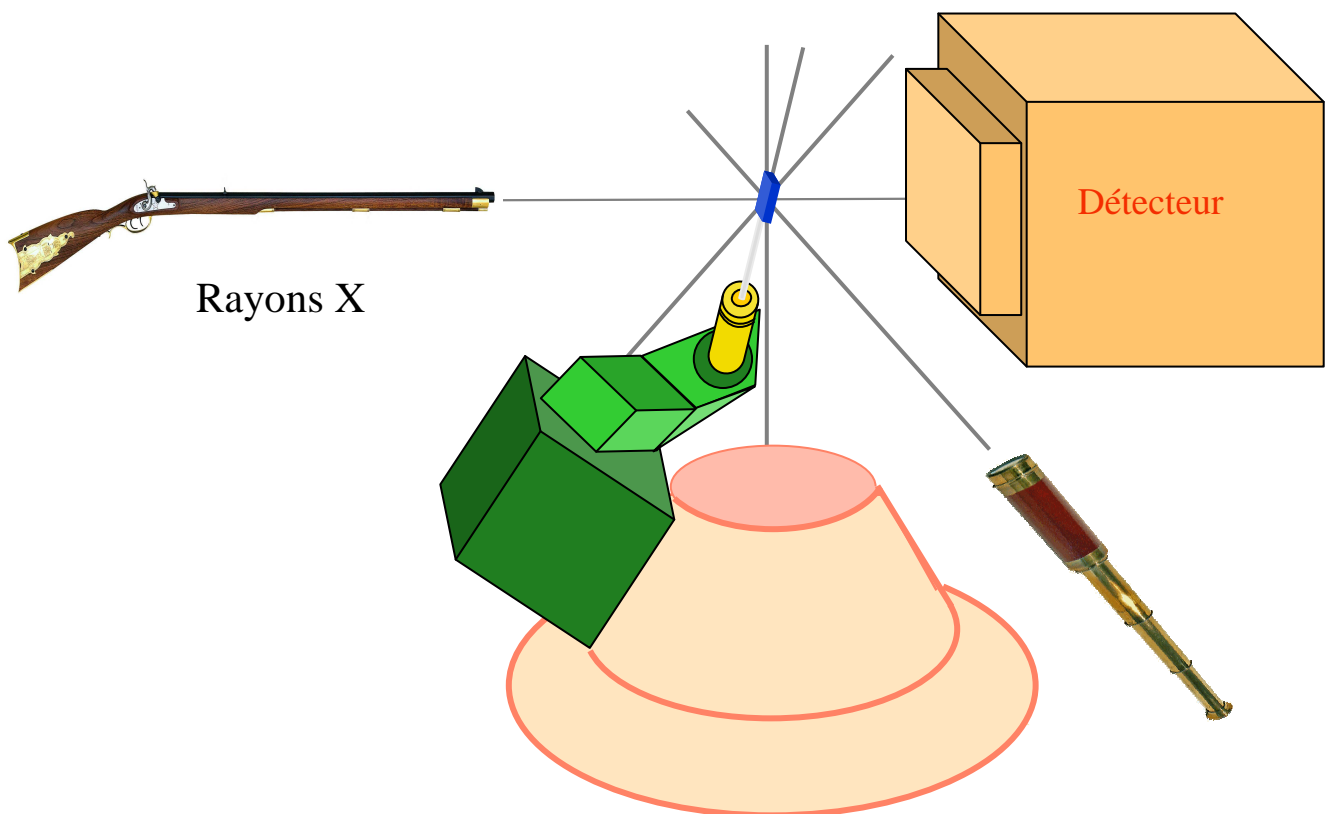
Réglage du cristal au centre du goniomètre

La taille du cristal ne doit pas excéder 0.8 mm (taille du collimateur)

Collage sur un support non diffractant et rigide : le verre



Le cristal **DOIT** être au centre des
4 cercles et du faisceau X



Pourquoi refroidir le cristal ?

Problèmes difficilement prévisibles, indépendants de notre volonté :

La maille du cristal contient un certain nombre de molécule d'un solvant très volatile.

Le composé peut s'oxyder à l'air

Le cristal est très soluble dans l'eau :
attention à l'humidité de l'air .

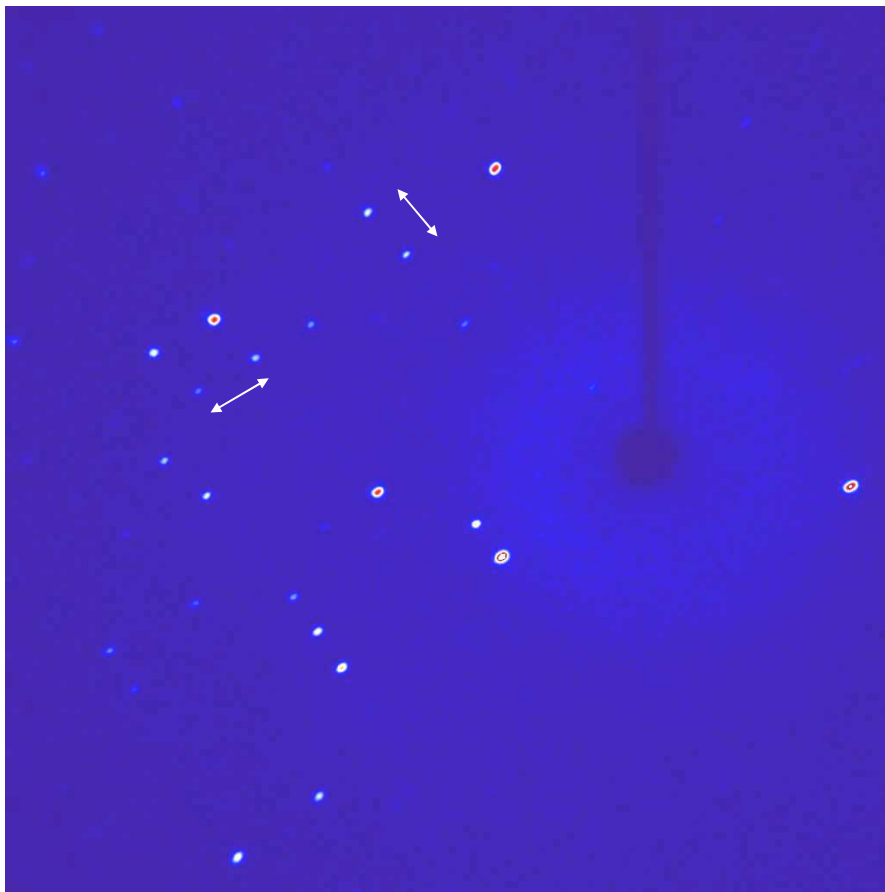
ATTENTION : si on refroidit, on gèle (givre, solvant dans un capillaire...)

« pre-experiment »

On effectue trois séries de 5 images (balayage de 1°).

On vérifie la qualité cristalline du composé

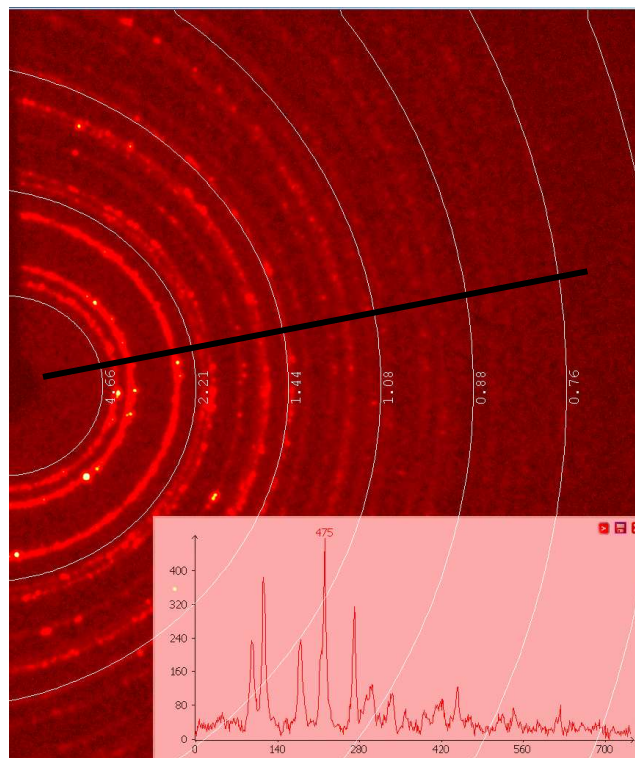
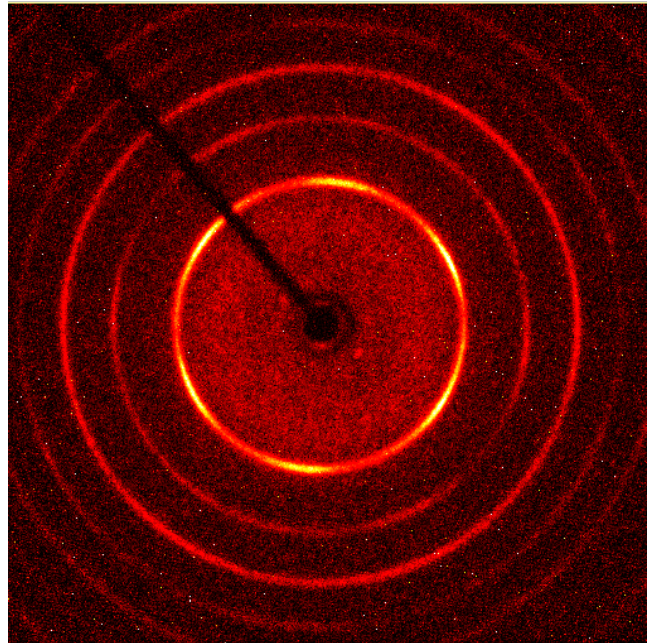
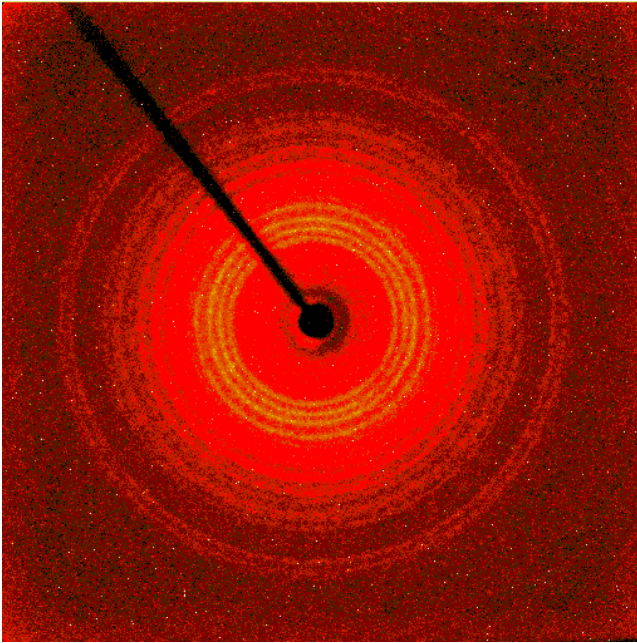
Les vecteurs les plus fréquents et les plus petits reliant deux tâches doivent correspondre aux grandeurs de la maille du réseau réciproque.



On obtient la maille à la fin du programme avec :

les e.s.d. sur les a , b , c , α , β , γ .

C'est pas un cristal!!



La collecte de toutes les intensités

Le domaine de collecte dépend de la symétrie de la maille :

1- Un diagramme de diffraction est (presque) toujours centrosymétrique :

$$I_{hkl} = I_{\bar{h} \bar{k} \bar{l}}$$

2- La symétrie du motif induit des symétries dans les intensités diffractées et donc réduit le domaine de collecte.

3- Le programme propose une collecte en tenant compte de

- De la symétrie de la maille, obtenue avec la pré-expérience.
- La résolution voulue (0.8Å)
- La complétude voulue (98.5% ou 100%)
- la redondance espérée (2)
- le temps de collecte pour obtenir $I/\sigma > 10$

Tous ces paramètres (et d'autres) peuvent être modifiés !

CrysAlisPro-Red

Permet, à partir de la collecte de :

- mesurer les profils de raies et affiner la maille
- conduire la correction d'absorption
- trouver le groupe d'espace et créer le fichier de résolution de structure

The screenshot displays the CrysAlisPro-Red software interface. The main window shows a dark red diffraction image with a central beam stop and several bright spots. A vertical scale bar is visible on the right side of the image. On the right side of the interface, there is a 'Crystal' data panel with the following information:

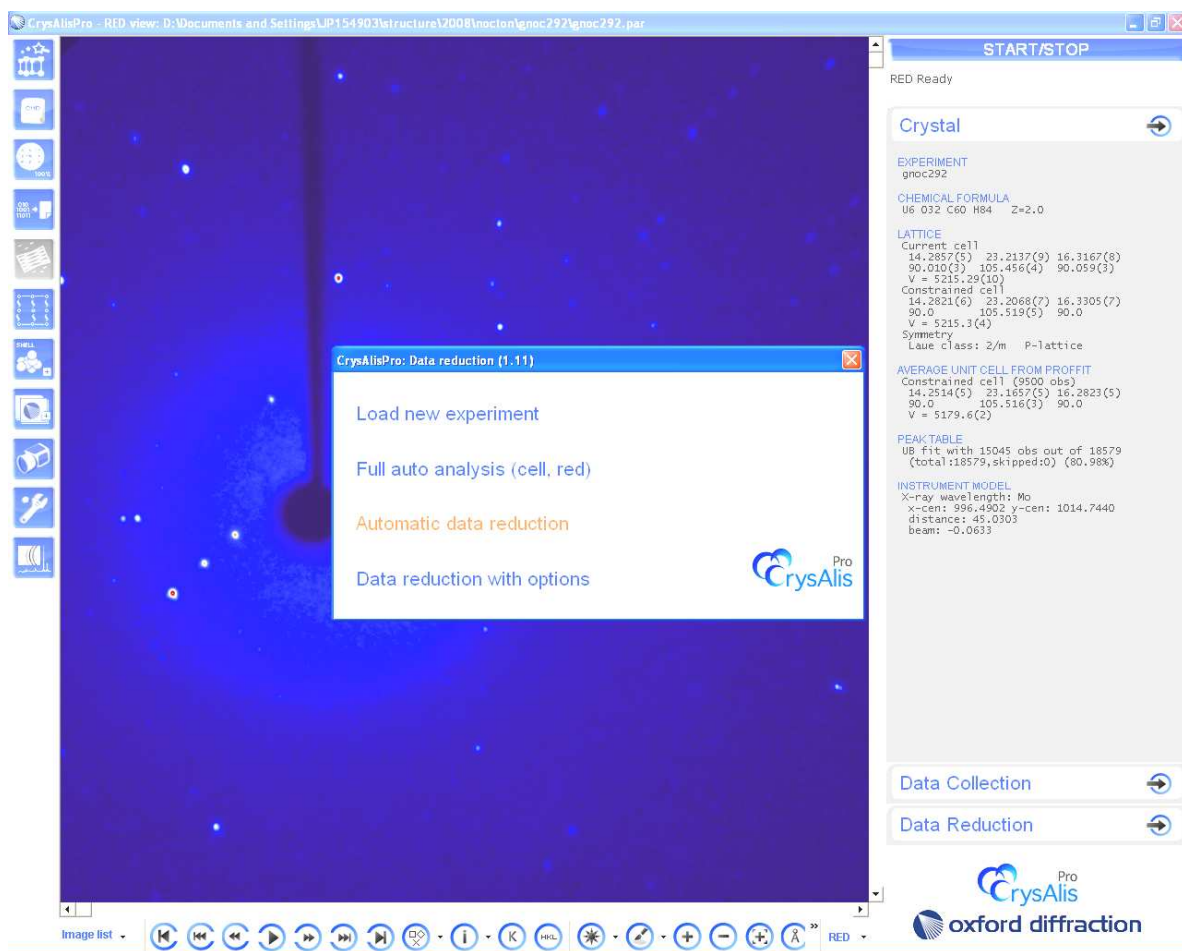
- EXPERIMENT**
ac75
- CHEMICAL FORMULA**
N C20 H20 Z=1.0
- LATTICE**
Current cell
9.070(4) 14.752(11) 15.392(13)
90.06(6) 93.04(5) 89.88(5)
V = 2056.68(10)
Constrained cell
9.0767(18) 14.784(5) 15.345(17)
90.0 92.81(5) 90.0
V = 2057(3)
Symmetry
Laue class: 2/m P-lattice
- AVERAGE UNIT CELL FROM PROFIT**
Constrained cell (4298 obs)
9.0552(2) 14.7207(4) 15.3563(5)
90.0 92.926(2) 90.0
V = 2044.31(16)
- PEAK TABLE**
UB fit with 271 obs out of 329
(total:329,skipped:0) (82.37%)
- INSTRUMENT MODEL**
X-ray wavelength: Mo
x-cen: 993.4034 y-cen: 1014.9892
distance: 45.0067
beam: -0.1022

Below the 'Crystal' panel is a 'Data Reduction' panel. The bottom of the interface features a toolbar with various icons for image manipulation and a status bar at the very bottom showing the taskbar and system clock (8:29 AM).

Réduction des données

À partir de la maille et des images, ce programme

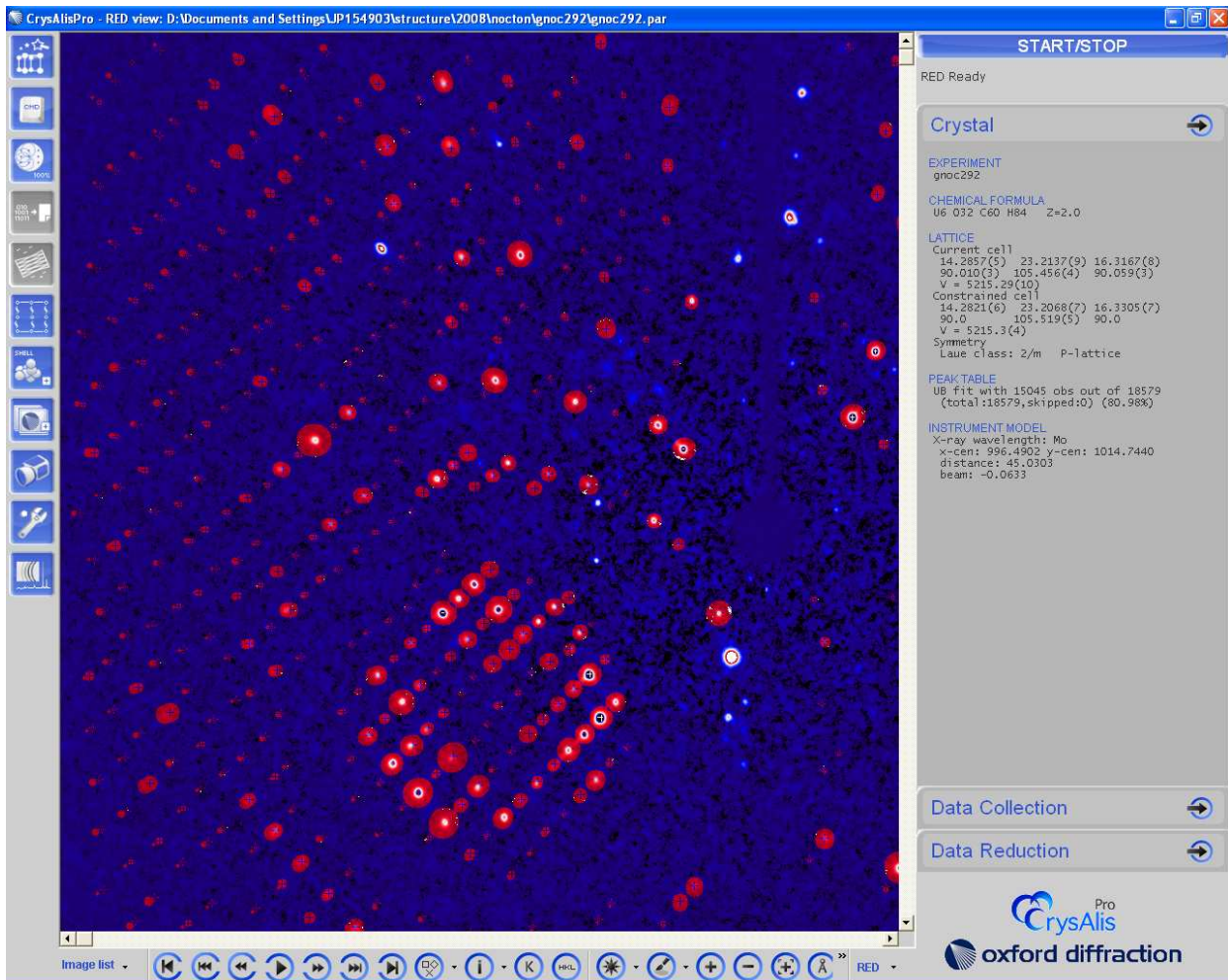
- mesure les profils de raies
- affine la maille
- donne des statistiques sur la qualité de la collecte.



Résultat : un fichier contenant

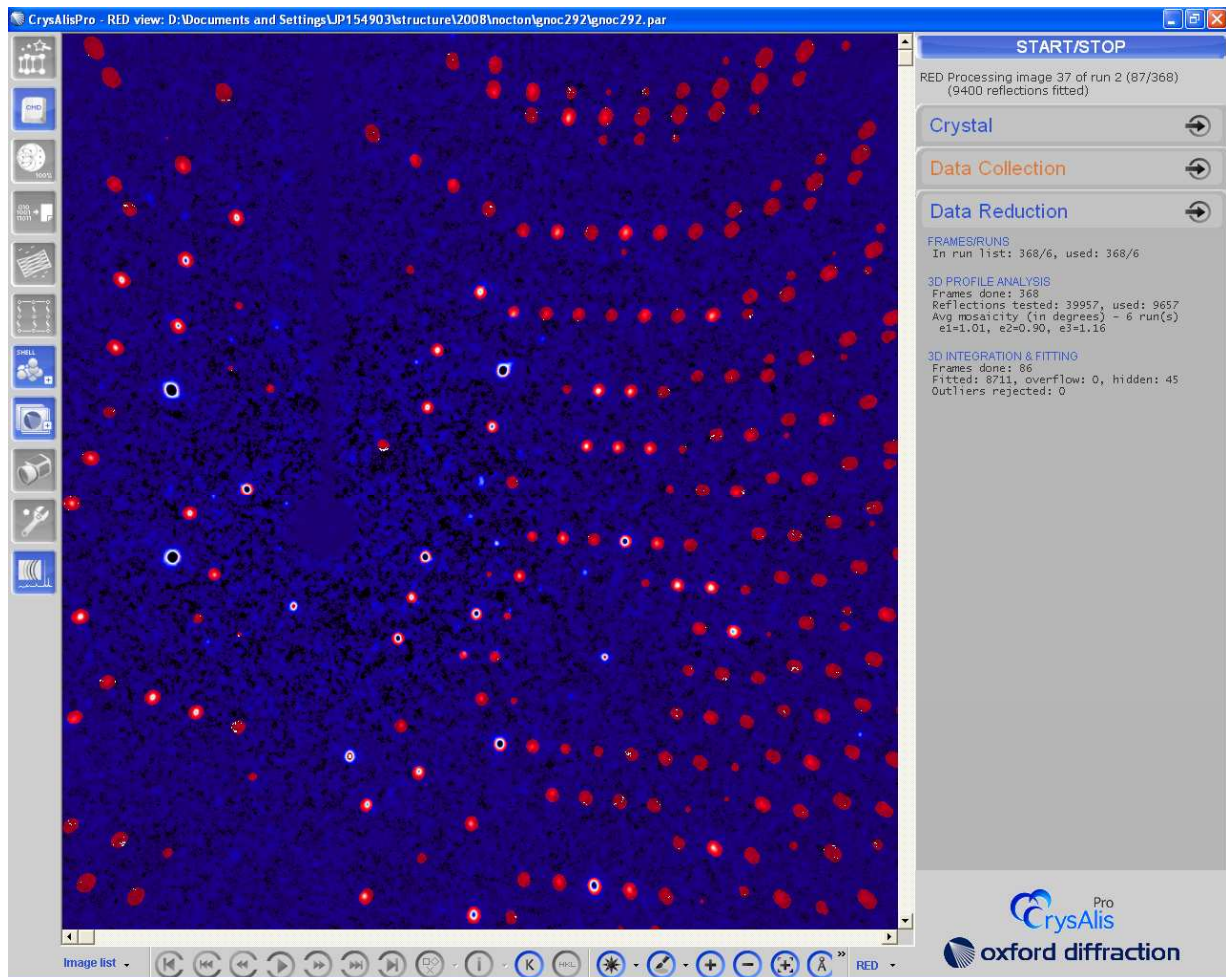
h k l I $\sigma(I)$ position du centre de la raie

Principe



1- On calcule le profil de raies en fonction de l'angle de diffraction.

Principe 2



- 2- On positionne le masque correspondant à l'endroit où il doit y avoir une intensité
- 3- On mesure I , $s(I)$, fond continu

Principe 3



4- Le programme exécute la correction d'absorption.

5- On vérifie la qualité de la collecte par des variables statistiques.

SADABS

Bruker Area Detector ABSorption

Qui absorbe ?

Le cristal

La baguette de verre, la colle, la graisse ...

Pourquoi faire cette correction ?

Il faut des intensités qui ne dépendent QUE du motif !

Même pour des composés légers, la correction est indispensable à cause du second point.

Correction d'absorption

Principe de AbsPack

Certaines intensités doivent être équivalentes

$$I = I_{th} e^{-\mu x}$$

I :	Intensité observée
I_{th} :	Intensité qu'on aurait due obtenir
μ :	Coefficient d'absorption
x :	Trajet des rayons x

$$\frac{I_1}{I_2} = e^{-\mu(x_1 - x_2)} = e^{cte(x_2 - x_1)}$$

$$x_2 - x_1 = Cte \times \ln\left(\frac{I_1}{I_2}\right)$$

Avec I_1 et I_2 intensités équivalentes.

Une forme de cristal apparente tenant compte de toutes les causes d'absorption peut expliquer les différences entre raies équivalentes.

On appliquera ensuite la première formule pour corriger l'ensemble des intensités de la collecte.

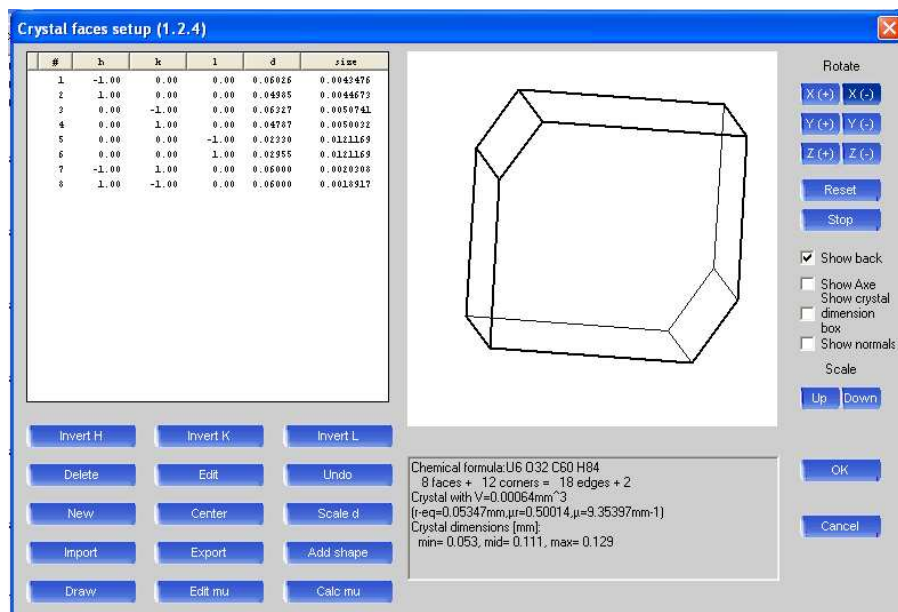
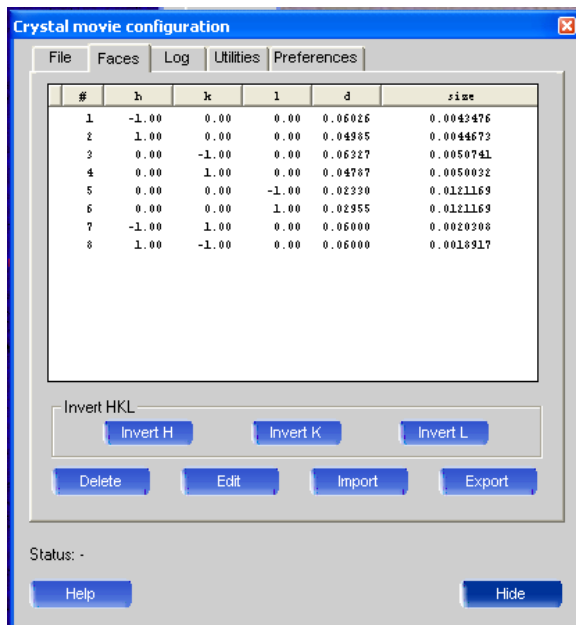
On obtient alors **un fichier d'intensités définitif**

Correction d'absorption

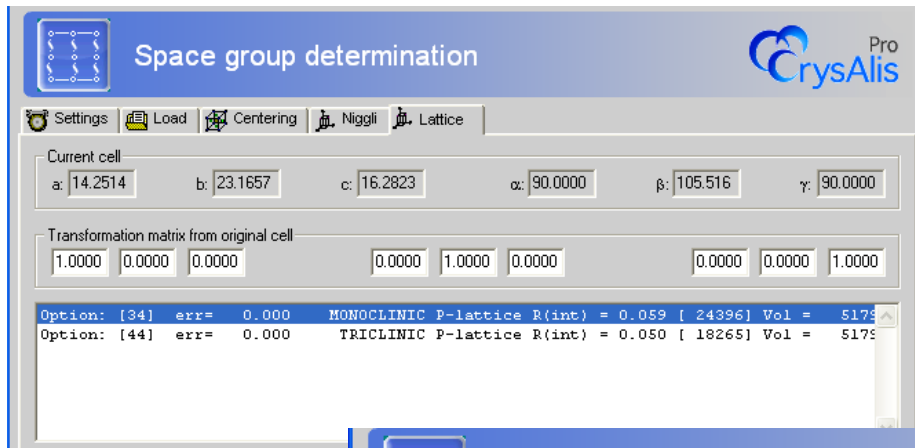
Indexation des faces

La taille et la forme exacte du cristal sont obtenues à partir des images de la vidéo

Le coefficient d'absorption est calculé a posteriori avec la formule réelle du cristal



Détermination du groupe d'espace



Quelle est la maille la plus petite ou la plus symétrique ?

Quels sont les extinctions dues au réseau ?

Lattice exceptions:	P	A	B	C	I	F	Obv	Rev	All
N (total) =	0	17743	17859	17848	17944	26725	23800	23839	35781
N (int>3sigma) =	0	6803	7673	7772	7703	11124	10343	10247	15514
Mean intensity =	0.0	15.1	21.8	21.9	21.2	19.6	22.0	21.9	21.9
Mean int/sigma =	0.0	5.7	7.6	7.6	7.5	7.0	7.6	7.6	7.6

Space group determination

Systematic absence exceptions:

	21--	b--	c--	n--	-21-	-a-	-c-	-n-	--21	--a	--b	--n
N	23	905	902	897	36	445	384	453	15	847	794	843
N I>3s	22	482	476	438	0	144	2	146	0	297	7	300
<I>	257.1	25.9	26.4	22.1	0.8	37.1	0.9	36.8	0.6	40.1	1.0	40.3

Space Group

No.

C/A

En.

O.A.

Pie.

Pyr.

CCDC

ICSD

R(int)

N(eq)

P2(1)/c

14

C

N

N

N

N

82146

4760

0.058

24182

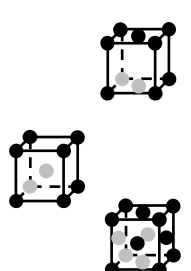
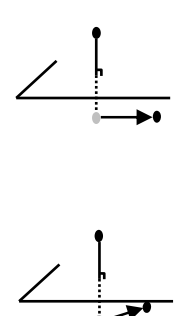
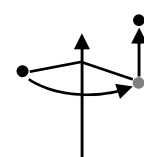
Quels sont les extinctions dues aux symétries du motif ?

Petit rappel :

Triclinique : R Monoclinique : R₀₁₀ Orthorhombique : R_{100 010 001}
 Tétraogonal : R_{001 (100 110)} Trigonal / Hexagonal : R_{001 (100) (120)}
 Cubique : R_{100 111 (110)}

Symétries de la maille et extinctions systématiques

Ne sont concernés que les éléments de symétrie comportant des translations.

		Type de raies concerné	Translations	Intensités allumées
Réseau A		hkl	$(b + c) / 2$	$k + l = 2n$
Réseau C			$(a + b) / 2$	$h + k = 2n$
Réseau I			$(a + b + c) / 2$	$h + k + l = 2n$
Réseau F				$h, k, l = \text{même parité}$
Miroir a		hk0 h0l 0kl	$a / 2$	$h = 2n$
Miroir b			$b / 2$	$k = 2n$
Miroir c			$c / 2$	$l = 2n$
Miroir n			$(a + b) / 2$ $(a + c) / 2$ $(b + c) / 2$	$h + k = 2n$, $h + l = 2n$, $k + l = 2n$
Axe $2_1, 4_2, 6_3$		h00 0k0 00l	$a, b, c / 2$	$h, k \text{ ou } l = 2n$
Axe $3_1, 3_2, 6_2, 6_4$			$a, b, c / 3$	$h, k \text{ ou } l = 3n$
Axe $4_1, 4_3$			$a, b, c / 4$	$h, k \text{ ou } l = 4n$
Axe $6_1, 6_5$			$a, b, c / 6$	$h, k \text{ ou } l = 6n$

Le fichier d'instruction

TITL essai in P2(1)/c

CELL 0.71073 15.3393 9.1135 15.1154 90.000 100.1070 90.000
ZERR 4.00 0.0010 0.0006 0.0010 0.000 0.0010 0.000

LATT 1

SYMM -x, 0.5+y, 0.5-z

SFAC C H N O I U

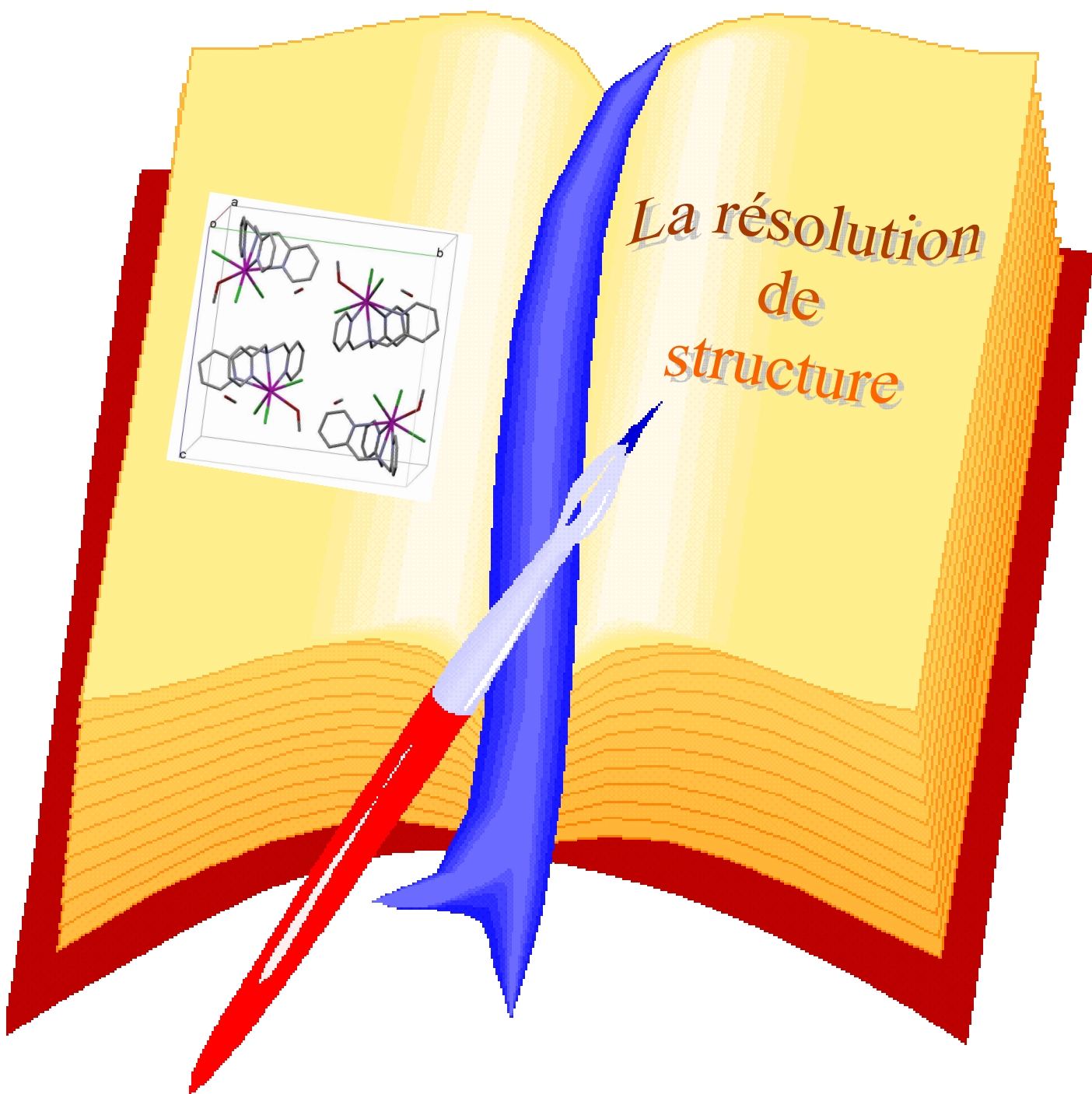
UNIT 40 72 8 12 12 4

TEMP -80

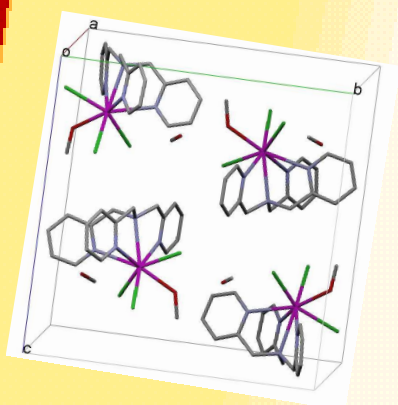
TREF

HKLF 4

END



La résolution de structure



Repérer les défauts d'une collecte

Constatations :	Cause :	Remède :
Des jolis cercles sur l'écran	Poudre	Retour à la paillasse !
Le cristal diffracte bien, mais pas de maille	Mauvais cristal Cristal multiple	On jette et on change
On observe deux taches au lieu d'une.	Le cristal est maclé ou double	On insiste pour trouver la maille ou on change de cristal
Pas de raies à grand angle	Temps de collecte insuffisant Cristal trop mal cristallisé	Augmenter le temps de pose On change de cristal