

CRYSCAL: une calculette cristallographique

Thierry Roisnel

Centre de Diffractionométrie X
Institut des Sciences Chimiques de Rennes
UMR 6226 CNRS - Université de Rennes 1

<http://www.cdifx.univ-rennes1.fr/cryscal.html>



Introduction

Installation

Le fichier de configuration

Lancement et utilisation

Documentation et aide en ligne

Fichiers de sortie

Les mots clés

Exercices

CRYSCAL: Introduction

- ✓ Conçu pour réaliser des calculs basiques et obtenir des informations en cristallographie
- ✓ Basé sur l'utilisation de la librairie *CFML* (Crystallographic Fortran Modular Library) de *J. Rodríguez-Carvajal* (ILL Grenoble) et *J. González-Platas* (Univ. La Laguna, Tenerife)
- ✓ Puissance de l'utilisation de mots clés
- ✓ Puissance de l'utilisation d'un fichier d'entrée et d'arguments (facilité d'interfaçage dans **WinGX**)
- ✓ Fichier de configuration modifiable par l'utilisateur

CRYSCAL: une calculette cristallographique

- ✓ Nombreux calculs cristallographiques (volume de maille, transformations matricielles, distances et angles interatomiques, connectivité, BVS ...)
- ✓ Informations sur les groupes d'espace (cartes de symétrie, positions de Wickoff ...)
- ✓ Base de données atomiques : masses atomiques, rayons ioniques ... (ex : calcul de masses moléculaires)
- ✓ Base de données rayons X et neutrons : sections efficaces de diffusion, absorption, df' et df'' (ex : coefficient d'absorption)
- ✓ Calculs de facteurs de structures (X, neutrons, électrons)
- ✓ Génération de $\{hkl\}$ et simulation de diagrammes de diffraction par les poudres (X, neutrons) [prise en compte de la taille des cristallites]

CRYSCAL: une calculette cristallographique

- ✓ Lecture et analyse d'un fichier `.hkl`
- ✓ Recherche d'un groupe d'espace, calcul de R_{int}
- ✓ Lecture de fichiers d'informations structurales : `.cif`, `.ins` (**SHELX**), `.pcr` (**FullProf**)
- ✓ Aide en ligne
- ✓ Aide à la réalisation d'un fichier `.cif`
- ✓ Création de rapport d'expérience (format `.HTML`) sur une détermination structurale
- ✓ ...

CRYSCAL: Installation

- ✓ Pas de programme d'installation
 - ✓ Fichiers à télécharger :
 - ▶ programme exécutable :
<http://www.cdifx.univ-rennes1.fr/progs/crystal/crystal.exe>
 - ▶ fichier de configuration :
<http://www.cdifx.univ-rennes1.fr/progs/crystal/crystal.ini>
- et à copier dans un répertoire accessible via la variable d'environnement `path`
- ✓ Définir la variable d'environnement `crystal` et la faire pointer vers le répertoire où est installé le programme
- ex: `set d:\>crystal=d:\progs`

CRYSCAL: Le fichier de configuration `crystal.ini`

Fichier éditable et modifiable par l'utilisateur pour adapter le programme à son environnement :

- ✓ définition d'un navigateur et d'un éditeur
- ✓ définition du diffractomètre utilisé (type, radiation, longueur d'onde)
- ✓ coordonnées de l'utilisateur
- ✓ programmes utilisés (résolution structurale, affinement, correction d'absorption)
- ✓ matrices de transformation particulières
- ✓ paramètres de résolution instrumentale (diffractomètre poudres X, n) [fonction de profile = PV]
- ✓ options (.hkl format, ...)
- ✓ ...

CRYSCAL: Lancement du programme et utilisation

CRYSCAL peut être exécuté de différentes manières :

1. en mode interactif : option 1 du menu général (valeur par défaut)
2. à partir d'un fichier d'entrée (.cfl), contenant une liste d'instruction à exécuter :
 - ✓ option 2 du menu général
 - ✓ passé comme argument en ligne de commande
ex: `d:\data> cryscal cryscal.cfl`
 - ✓ dans le gestionnaire de fichiers de Windows, associer un fichier .cfl au programme **CRYSCAL**

CRYSCAL: Utilisation -2-

3. arguments particuliers passés en ligne de commande

✓ fichier.P4P :

- lecture d'un fichier .p4p (créé par le programme d'intégration **SAINT** sur l'APEXII)
 - lecture du fichier .hkl correspondant (créé par le programme de réduction des données **SADABS** sur l'APEXII)
ou
 - lecture d'un fichier .raw (créé par le programme d'intégration **SAINT** sur l'APEXII)
- ⇒ création d'un fichier **import.cif** directement lisible par WinGX

```
ex: d:\data> cryscal TR001_0m.p4p
```

```
ex: d:\data> cryscal TR001_0m.p4p RAW=TR001_0m.raw
```

✓ fichier.RAW :

- lecture d'un fichier .raw (créé par le programme d'intégration **SAINT** sur l'APEXII)
- ⇒ création d'un fichier .hkl au format **SHELX** (3I4, 2F8.2)

```
ex: d:\data> cryscal TR001_0m.raw
```

CRYSCAL: Utilisation -2-

3. arguments particuliers passés en ligne de commande

✓ `archive.cif` :

- lecture d'un fichier `archive.cif` créé par WinGX
- ➡ complète ce fichier avec des champs cif manquants (correction d'absorption, diffractomètre ...) et création de `archive_cryscal.cif`

ex: `d:\data> cryscal archive.cif`

✓ `CIFDEP` :

combiné avec l'argument `archive.cif`, le fichier `cryscal_archive.cif` ainsi créé contient des informations relatives à l'auteur du fichier .cif (extraites du fichier de configuration `cryscal.ini`)

CRYSCAL: Utilisation -2-

3. arguments particuliers passés en ligne de commande

✓ **REPORT_LONG** :

- lecture d'un fichier .cif (précisé en second argument)
- ➡ création d'un rapport d'expérience (**archive_structural_report.html**) au format HTML et visualisation du fichier avec le navigateur défini dans le fichier de configuration

ex: d:\data> `cryscal report_long TR001_150K_APEX_archive.cif`

✓ **SOLVE_TO_INS** / **CREATE_INS** :

- lecture du fichier **struct.cif** créé par WinGX
- lecture du fichier **import.res** créé par le programme de résolution structurale SIR ou SHELXS
- ➡ création du fichier **job.ins** pour SHELXL, contenant :
 - valeur de la longueur d'onde
 - déviations standards des paramètres de maille
 - renumérotation des atomes si plus de 100 atomes dans l'unité asymétrique
 - ajouts de mots clés pour SHELXL : ACTA, BOND\$H, TEMP, ...

CRYSCAL: Documentation et aide en ligne

✓ à l'aide d'arguments spécifiés en ligne de commande :

- **HTML** : création du fichier **crystal.html**
- **HTML_BROWSE** : création du fichier **crystal.html** et visualisation à l'aide du navigateur pré-défini

```
d:\data> cryscal html_browse
```

- **MAN / HELP** : création du fichier **CRYSCAL_manual.txt** (format texte)
- **NEWS** : création du fichier **CRYSCAL_news.txt** (nouveau de **CRYSCAL**, format texte)
- **KEYS** : création du fichier **CRYSCAL_keys.txt** (liste des mots clés, format texte)
- **CLA** : création du fichier **CRYSCAL_cla.txt** (liste des arguments en ligne de commande, format texte)

CRYSCAL: Documentation et aide en ligne

✓ en mode interactif :

- HTML / HTML BROWSER
- MAN / HELP / MAN keyword
- KEYS / KEYS xx*
- NEWS

✓ à partir du menu principal :

- manuel (option # 3)
- liste des mots clés (option # 4)
- liste des arguments (option # 5)
- nouveautés (option # 6)

CRYSCAL: Fichiers de sorties

CRYSCAL crée systématiquement les fichiers suivants :

- ✓ **cryscal.log** : contient tout ce qui apparaît à l'écran (commandes et résultats)
- ✓ **cryscal.cfl** : liste des mots clés entrés pendant une instance du programme. Ce fichier peut donc ensuite être réexploité par le programme en le spécifiant comme argument en ligne de commande :

```
d:\data\cryscal cryscal.cfl
```

CRYSCAL: les mots clés

Une instruction pour **CRYSCAL** est constituée d'un mot clé (*keyword*) et d'éventuels arguments. L'exécution d'une instruction est directement liée aux mots clés précédemment entrés. Actuellement, il existe ~130 mots clés, répartis en plusieurs catégories :

✓ Caractéristiques atomiques :

- MENDEL
- DATA_NEUTRONS, DATA_XRAYS
- DATA_WEIGHT, DATA_DENSITY, DATA_RADIUS
- SHANNON

✓ Maille cristalline :

- CELL
- NIGGLI
- CHEM, CONT, SFAC/UNIT
- Z_UNIT
- QVEC

CRYSCAL: les mots clés

✓ Groupes d'espace :

- ▶ LIST_SG, LIST_LAUE
- ▶ SG, SG_INFO, SG_EXTI

✓ Opérations de symétrie :

- ▶ SYMM
- ▶ APPLY_OP
- ▶ WRITE_SYM_OP

✓ Atomes et positions atomiques :

- ATOM
- ATOM_LIST
- SITE_INFO
- DIST, ANG, BARY
- CONN
- THERM
- INSIDE, TRANSLATION

CRYSCAL: les mots clés

✓ Réflexions $\{hkl\}$:

- FILE
- ABSENT_HKL, EQUIV, FIND_HKL, FIND_HKL_LIST
- SEARCH_EXTI, SEARCH_GROUP
- EQUIV_HKL
- SHELL
- SORT
- RINT
- MERGE
- GEN_HKL
- HKL, D_HKL, D_STAR, THETA, 2_THETA, Q_HKL, STL_HKL
- SF_HKL
- DIR_ANG, REC_ANG

CRYSCAL: les mots clés

✓ Transformations :

- MATRIX
- PERMUT
- LIST_MATR
- MONOCLINIC, TRICLINIC
- HEX_RHOMB, RHOMB_HEX
- OBV_REV
- TWIN_HEX, PSEUDO_HEX

✓ Conditions expérimentales :

- WAVE
- BEAM
- SIZE
- SHIFT_2THETA

CRYSCAL: les mots clés

✓ Lecture de fichiers d'informations structurales :

- READ_CIF
- READ_INS (SHELX)
- READ_PCR (FullProf)
- READ_CEL (PowderCELL)

CRYSCAL: les mots clés

✓ Sorties :

- WRITE_CELL
- WRITE_SG
- WRITE_CHEM
- WRITE_SYM_OP
- WRITE_BEAM
- WRITE_WAVE
- WRITE_DEVICE
- ACTA
- CREATE_ACE (CaRIne)
- CREATE_CEL (PowderCELL)
- CREATE_CFL (CRYSCAL)
- CREATE_FST (FP Studio)
- CREATE_INS (SHELXL)
- CREATE_CIF_PYMOL (PyMOL)
- CREATE_REPORT

CRYSCAL: les mots clés

✓ Aides :

- HTML / HTML BROWSER
- MAN / HELP / MAN keyword
- KEYS / KEYS xx*
- NEWS

✓ Divers :

- RESET
- SETTING
- DOS
- WEB
- EDIT
- MATMUL
- DIAG

✓ Références :

- REF_APEX
- REF_EVAL
- REF_DENZO
- REF_KCCD
- REF_SADABS

Exercice CRYSCAL: 1. Y_2O_3

L'oxyde d'yttrium Y_2O_3 cristallise dans le groupe d'espace $1a\bar{3}$, avec un paramètre de maille $a = 10.601 \text{ \AA}$. Dans cette maille cubique, les atomes occupent les positions cristallographiques suivantes :

$$Y_1 \quad (1/4, 1/4, 1/4)$$

$$Y_2 \quad (x, 0., 1/4) \quad x = 0.467$$

$$O \quad (x, y, z) \quad x = 0.109 \quad y = 0.348 \quad z = 0.119$$

1. Quelles sont les multiplicités des différents sites ?
2. Quelles sont les positions équivalentes de Y_1 ?
3. Calculer les distances interatomiques Y_1-O et Y_2-O .
4. Quel est l'environnement de Y_1 ? de Y_2 ?
5. Créer un fichier .FST pour visualiser les polyèdres de coordination avec **FPStudio**

Exercice CRYSCAL: 1. Y_2O_3

6. Faire un calcul de *bond-valence sums* pour les atomes d'yttrium.
7. Le diffractomètre à rayons X utilisé étant réglé sur la longueur d'onde K_{α_1} du cuivre, calculer le nombre de réflexions attendues dans le domaine angulaire compris entre 0. et 140. degrés en 2θ .
8. Simuler le diagramme de diffraction X dans le cas d'une taille de particule infinie.
9. Simuler le diagramme de diffraction X dans le cas d'une taille de particule de 100Å.
10. Simuler le diagramme de diffraction neutronique dans le cas d'une taille de particule infinie.

Exercice **CRYSCAL**: 2. Bitartrate d'ammonium $C_4O_6H_5, NH_4$

Un cristal de bitartrate d'ammonium ($C_4O_6H_5, NH_4$) a été enregistré sur un diffractomètre APEXII à basse température ($T = 100K$), en utilisant la radiation K_{α} du molybdène. Les informations relatives à cet enregistrement (paramètres de maille, intensités intégrées, ...) sont contenues dans le fichier **import.cif**.

1. Quelle est la masse moléculaire de ce composé ?
2. Sachant qu'il y a 4 molécules dans la maille, quelles sont les valeurs de la densité et du coefficient d'absorption ?
3. Déterminer le groupe d'espace le plus probable et calculer le R_{int} .
4. Quelles sont les règles d'extinction de ce groupe ?
5. Lister les réflexions éteintes dans ce groupe

Exercice CRYSCAL: 2. Bitartrate d'ammonium : $C_4O_6H_5, NH_4$

6. Quelle est l'intensité de la réflexion (420) et de ses équivalentes ?
7. Les réflexions aux bas angles ($d_{hkl} > 7 \text{ \AA}$) étant masquées par le *beam stop* et par conséquent mal intégrées, créer un nouveau fichier **.hkl** exempt de ces réflexions
8. Après résolution et affinement structural, un fichier **archive.cif** a été généré. Compléter ce fichier en introduisant les champs **CIF** relatifs au type de diffractomètre utilisé et les champs relatifs aux corrections d'absorption.
9. Créer un rapport d'expérience (**.html**).