

ANGD - RECIPROCS

6 & 7 juillet 2009

Détermination de structures
cristallines par la diffraction
des rayons X sur poudre



Nicolas Barrier

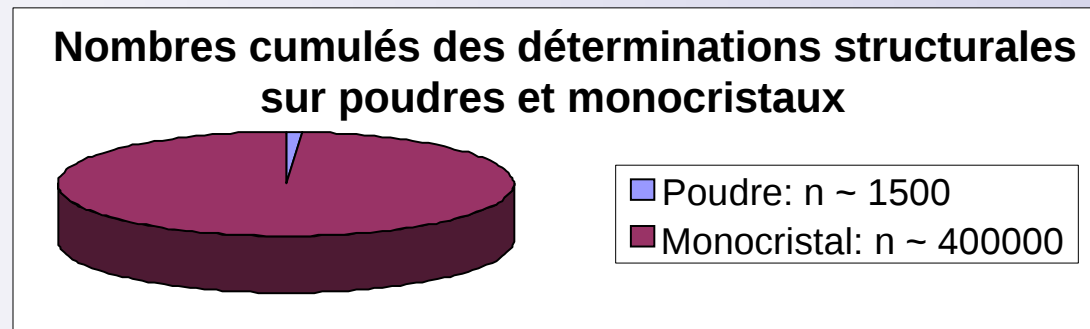
Laboratoire CRISMAT, ENSICAEN, UMR/CNRS 6508

6 boulevard Maréchal Juin 14050 CAEN Cedex

Nicolas.barrier@ensicaen.fr

Poudre versus Monocristal

- Le nombre de structures résolues sur poudres (environ 200 structures par an) est presque insignifiant par rapport à celui sur monocristaux



- Les causes
 - Le processus sur poudre est souvent plus long et plus difficile
 - La précision sur les paramètres structuraux affinés est souvent moins bonne

Mais quand on a pas de monocristaux on a pas le choix!

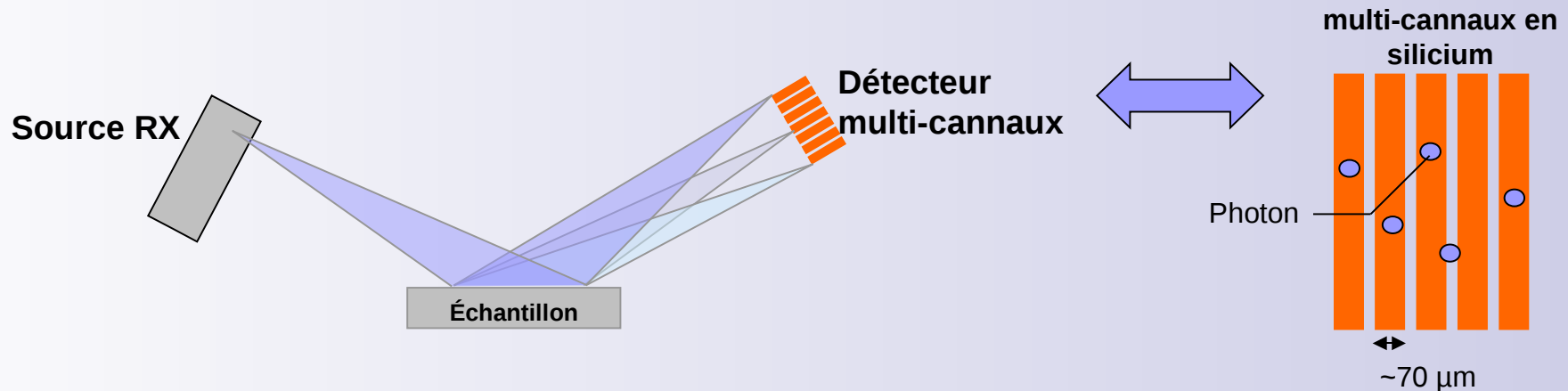
Les progrès réalisés

- Nouveaux diffractomètres de laboratoire rapides et résolutifs
- Programmes adaptés à la résolution structurale sur poudre
 - Méthodes directes : EXPO2004
 - Dans l'espace direct : FOX, Endeavour, Topas, Espoir, etc.
 - Charge Flipping : Superflip
- On peut coupler plusieurs techniques
 - RX labo / Synchrotron
 - Neutron
 - Diffraction aux électrons (PED : precession electron diffraction)

Diffractomètres de laboratoire

■ Détecteurs nouvelle génération : caractéristiques

- Détecteurs solides : multi-canaux en silicium
- Détecteurs à localisation spatiale : ouverture de l'ordre de 2 à 3,5°(2 θ)



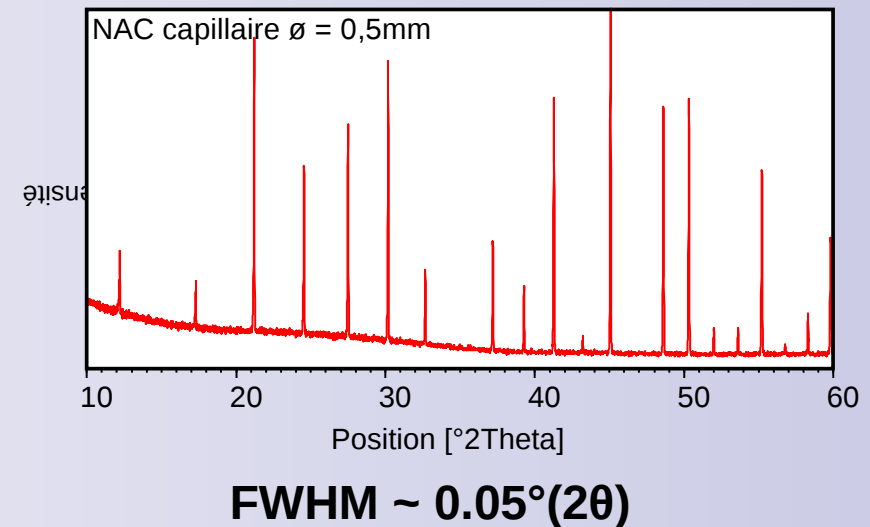
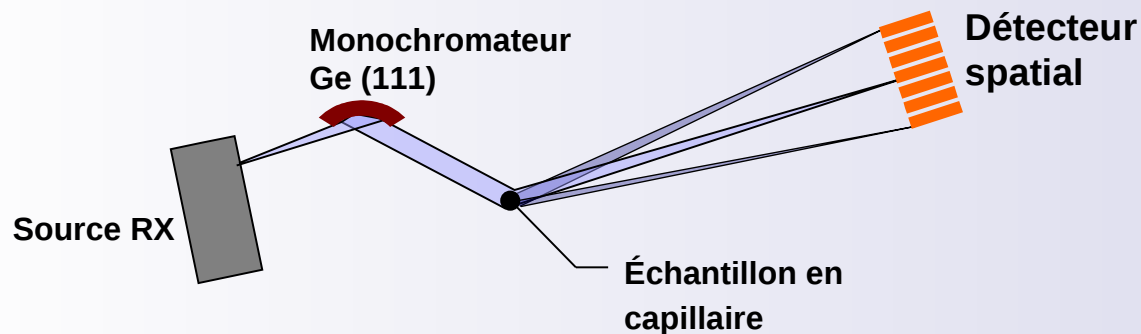
■ Avantages par rapport aux détecteurs ponctuels

- Temps de comptage 100 à 200 fois plus rapide
- Résolution identique : FWHM $\sim 0,04^\circ(2\theta)$

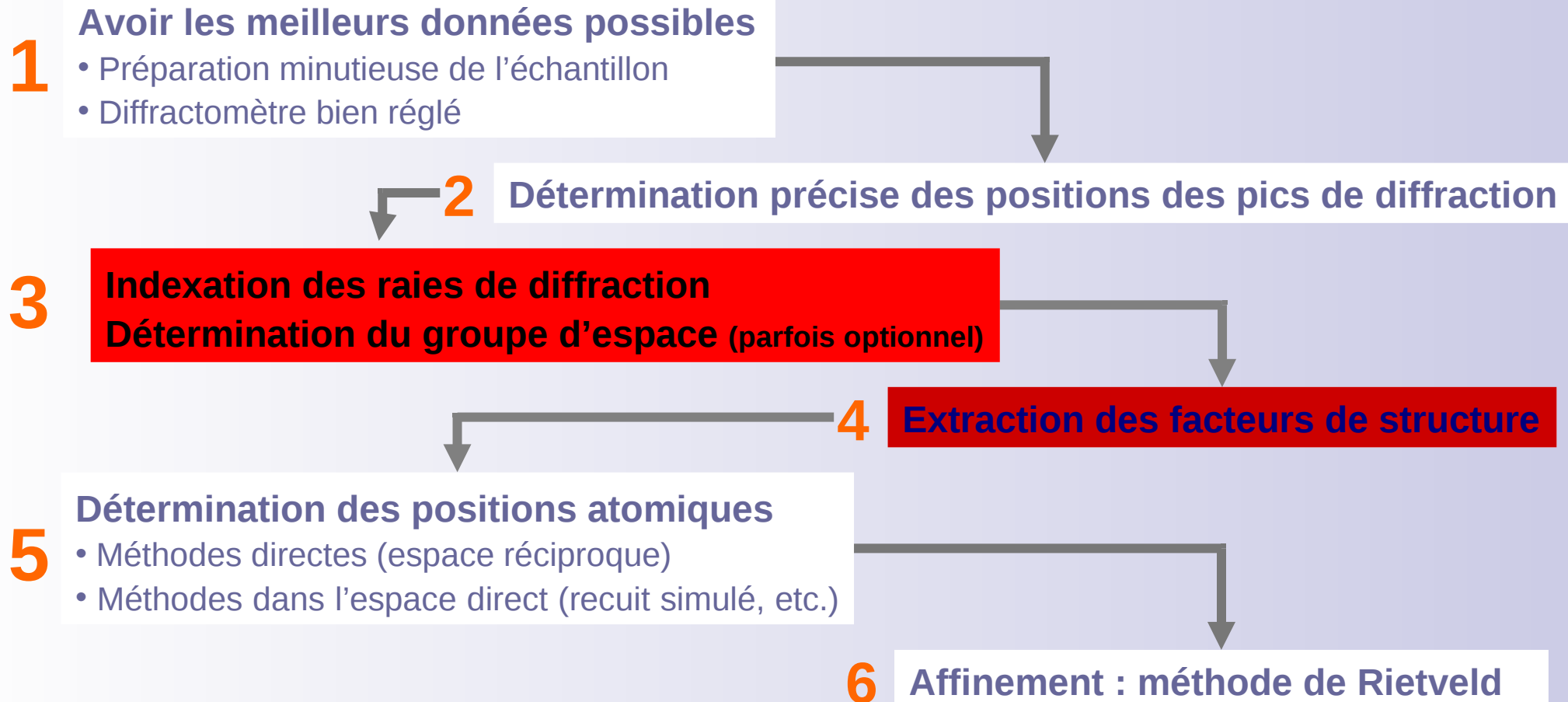
Diffractomètre de laboratoire

■ Couplage monochromateur avant et détecteur rapide

- Faisceau RX pur Kalpha 1 avec du flux
- Possibilité de travailler en transmission en focalisant sur le détecteur



Résolution sur poudre : la démarche



Chaque étape est cruciale et doit être traitée avec la plus grande attention.

Indexation : 1^{er} problème

■ Largeur et recouvrement des pics de diffraction

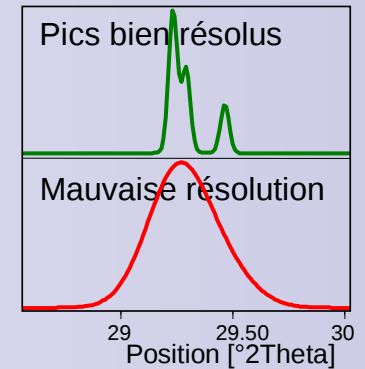
Imprécision sur les positions des pics de diffraction

■ Décalage des raies de diffraction

Zéro du diffractomètre déréglé, hauteur de l'échantillon

■ Présence de phases supplémentaires dans l'échantillon

Présence de raies de diffraction n'appartenant pas à la structure à résoudre dans le jeu de données



Les programmes d'indexation peuvent prendre en compte ces phénomènes (dans certaines limites) pour pouvoir indexer un diffractogramme

Indexation : les programmes

- **Les trois plus connus : DICVOL04 et 06, ITO et TREOR**
 - Méthodes itératives
 - Souvent présents dans les suites de programmes: CMPR; Crysfire; Winplotr
- **Structures modulées incommensurables : Supercell**
- **Nouvelle génération de programmes d'indexation**
 - Topas (méthodes itérative et Monté Carlo)
 - McMail (Monté Carlo)
 - Index
 - X-cell

Liste disponible sur le web : www.ccp14.ac.uk

Indexation : Microscopie électronique

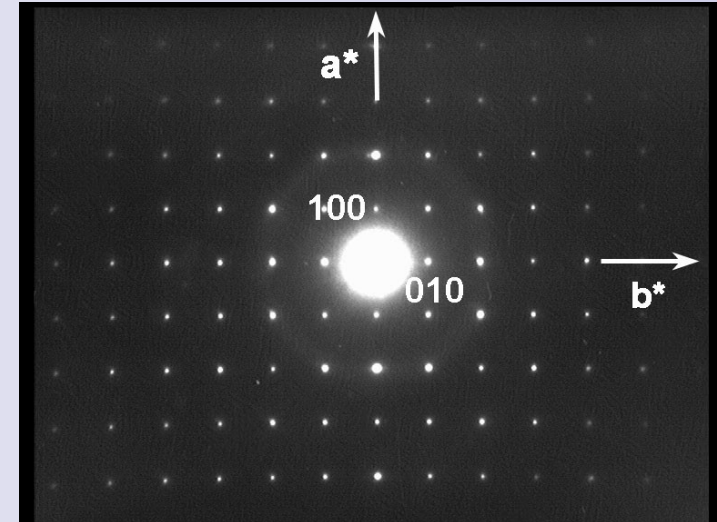
Si les programmes d'indexation ne trouvent pas la solution, la microscopie électronique en transmission peut aider!

■ Paramètres obtenus :

- $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$
- réseau de bravais (P, I, C, F)
- extinctions supplémentaires

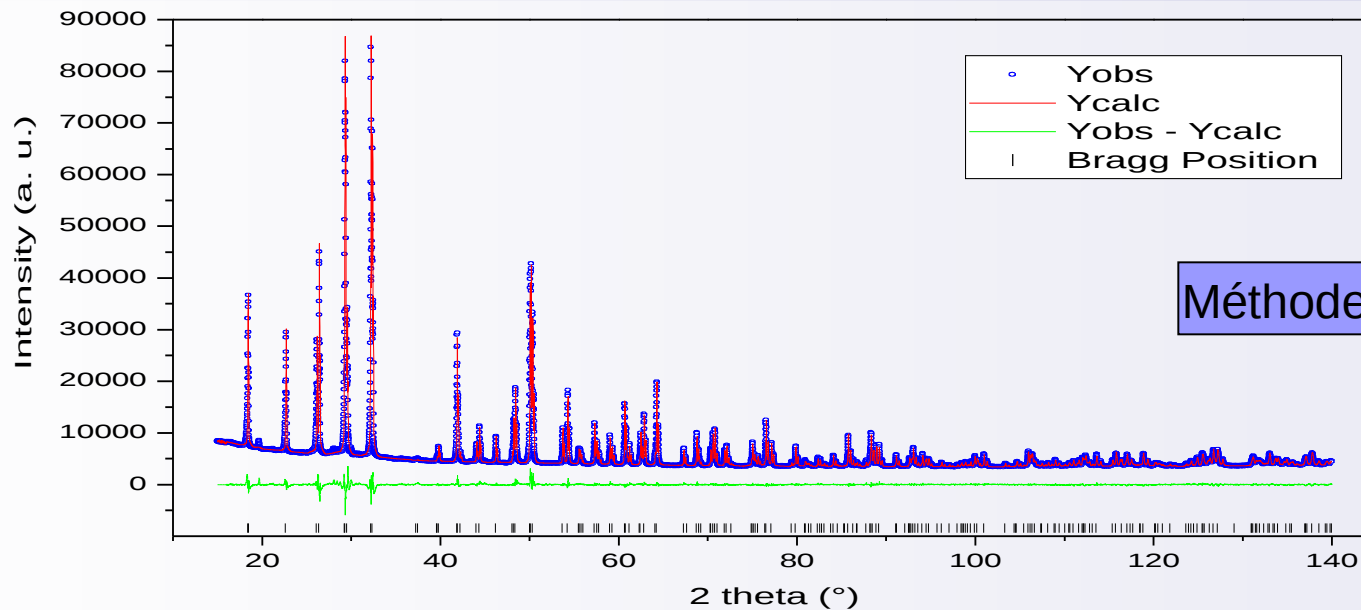
■ Problèmes \Rightarrow le composé doit :

- supporter l'ultravide
- rester stable sous le faisceau d'électrons



Extraction des F_{hkl} : Méthode Le Bail

- Affinement du profil global avec des contraintes de maille et de groupe d'espace
- Les facteurs de structure sont obtenues par itération de la formule de décomposition de Rietveld



Méthode de Le Bail

Liste
 $h k l |F_{hkl}|^2$

Programmes disponibles : GSAS; Fullprof; JANA2006

Extraction : Méthode Le Bail

Là encore il peut y avoir des problèmes !

■ Largeur et recouvrement des pics de diffraction

Imprécision sur les intensités et donc les sur valeurs des F_{hkl}

■ Les solutions :

- Limiter le domaine angulaire sur les bas angles là où les recouvrements sont moindres
- Supprimer les raies du jeu de données lorsque les angles sont trop proches

■ Orientation préférentielle

Imprécision sur les intensités et donc les sur valeurs des F_{hkl}

■ Les solutions :

- Repréparer l'échantillon pour limiter l'orientation
- Indiquer au programme de résolution la présence d'orientation préférentielle

Détermination structurale

■ Les méthodes travaillant dans l'espace réciproque

- Méthode de Patterson
- **Méthodes Directes** : Programmes : EXPO2004, SHELXS
- **Charge Flipping** : Superflip

■ Les méthodes travaillant dans l'espace direct

- Elles utilisent des connaissances préalables sur la chimie du composé : la formule chimique, la valence des atomes, l'existence de polyèdres ou de molécules prédéfinis, etc.
- Algorithmes utilisés : Monte Carlo, recuit simulé, trempe parallèle, algorithme génétique, maximum d'entropie, etc.

Programmes: FOX, TOPAS, ENDEAVOUR, ESPOIR, DASH, POWDERSOLVE...

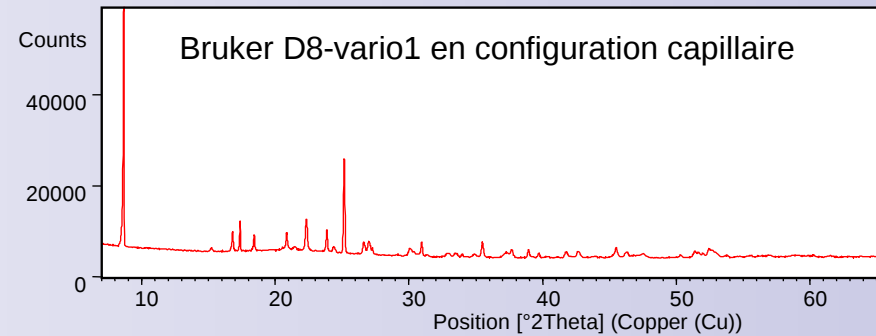
Liste disponible sur le web : www.ccp14.ac.uk

Exemple : FOX (méthode dans l'espace direct)

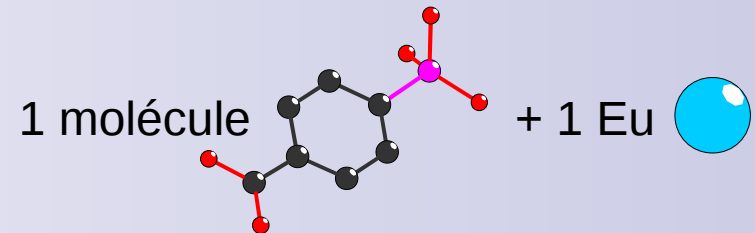
V. Favre-Nicolin and R. Cerny, *J. Appl. Cryst.* **35** (2002), 734-743

Quelles sont les données initiales à fournir à FOX ?

- Le diffractogramme RX
- Paramètres de maille ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)
- Groupe d'espace / on peut aussi travailler en P1
- Autres informations
 - Molécules présentes dans la maille
 - Environnements de certain atomes (tetraèdre, octaèdre, etc)



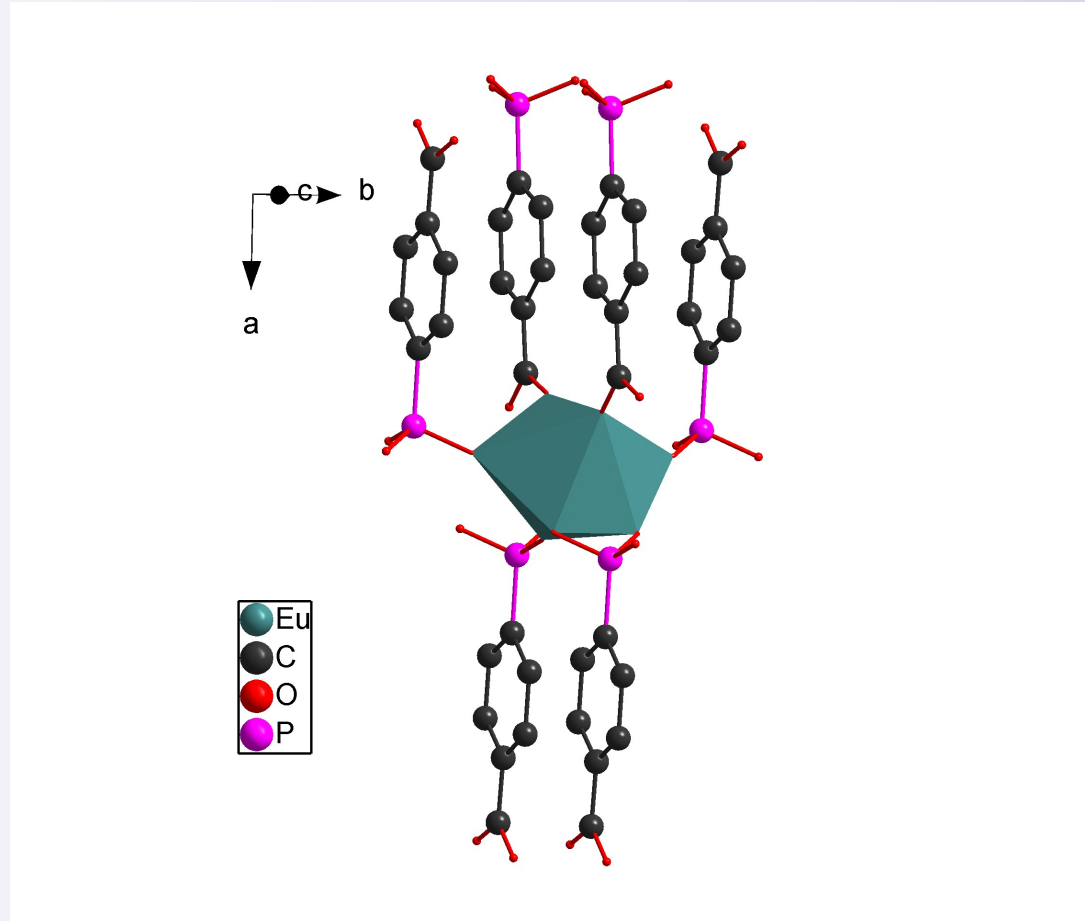
Phase data	
Space-group	P n m a (62) - orthorhombic
Cell	a=20.4048 Å b=7.0724 Å c=5.4558 Å



FOX (méthode dans l'espace direct)

V. Favre-Nicolin and R. Cerny, *J. Appl. Cryst.* **35** (2002), 734-743

Résultat



Couplage des méthodes

Les méthodes travaillant dans
espace réciproque

Méthodes directes

- Détermination partielle de la structure (localisation des atomes lourds)



Les méthodes travaillant
dans l'espace direct

Logiciels basés sur des algorithmes
Monte-Carlo, génétique, recuit
simulé...

- Localisation des polyèdres connus
- Localisation des molécules

Techniques complémentaires

Si les données de diffraction RX-poudre de laboratoire ne sont pas suffisantes il reste les grands instruments !

■ Rayonnement synchrotron

- meilleure résolution
- plusieurs longueurs d'onde possibles

■ Neutrons

- plus sensible aux éléments légers (F, O, N, C, Li, H)
- Instrumentation moins résolutive mais on a la possibilité de faire varier la longueur d'onde vers des valeurs plus grandes pour pouvoir éventuellement dissocier les pics de diffraction

■ Précession des électrons

- faisceau piloté pour réduire les effets dynamiques
- On travail sur une seule cristallite

ANGD - RECIPROCS

6 & 7 juillet 2009

Détermination de structures
cristallines par la diffraction
des rayons X sur poudres



Nicolas Barrier

Laboratoire CRISMAT, ENSICAEN, UMR/CNRS 6508

6 boulevard Maréchal Juin 14050 CAEN Cedex

Nicolas.barrier@ensicaen.fr