

Le **CDIFX** : la diffraction X sur monocristal au service des chimistes



T. Roisnel
Centre de Diffractométrie X (**CDIFX**)
www.cdifx.univ-rennes1.fr

- 90% des laboratoires de chimie rennais
- 450 personnes (230 permanents)
- 3 établissements : UR1, INSA, ENSCR
- 11 équipes de recherche:
 - catalyse et organométallique
 - chimie du solide et matériaux
 - chimie et ingénierie des procédés
 - chimie-métallurgie
 - chimie théorique inorganique
 - ingénierie chimique et molécules pour le vivant
 - matière condensée et systèmes électroactifs
 - matériaux inorganiques : chimie douce et réactivité
 - organométallique et matériaux moléculaires
 - synthèse organique et systèmes organisés
 - verres et céramiques

Le CDIFX en quelques chiffres

- 2 diffracto. 4 cercles avec détecteur type CCD (KCCD, APEXII)
- ~ 700 collectes /an (95% UMR6226)
 - KCCD (40% TR) chimie du solide
 - APEX (80% TR) chimie moléculaire
- personnel permanent : 1 IR CNRS (TR)
- utilisateurs autonomes (>80%):
 - KCCD : 7
 - APEX : 2
- 1 directeur : DU
- 1 groupe de travail composé d'un représentant de chaque principale équipe utilisatrice + IR

Prestations du CDIFX

- Tri, montage, tests de cristaux
- Enregistrement des intensités intégrées
- Résolution structurale
- Affinement structural
- Création et dépôt des fichiers .CIF au CCDC
- Dessins ORTEP
- Formation des doctorants, stagiaires, ...

+

- Maintenance / réglages des diffractomètres
- Maintenance des logiciels et licenses
- Environnement échantillon (azote liquide)
- Planning (nécessaire mais très souple)
- Bilans
- Réalisation et maintenance du site Web

Les équipements du **CDIFX**

Diffractomètre KappaCCD Nonius (4 cercles + CCD) [1999]

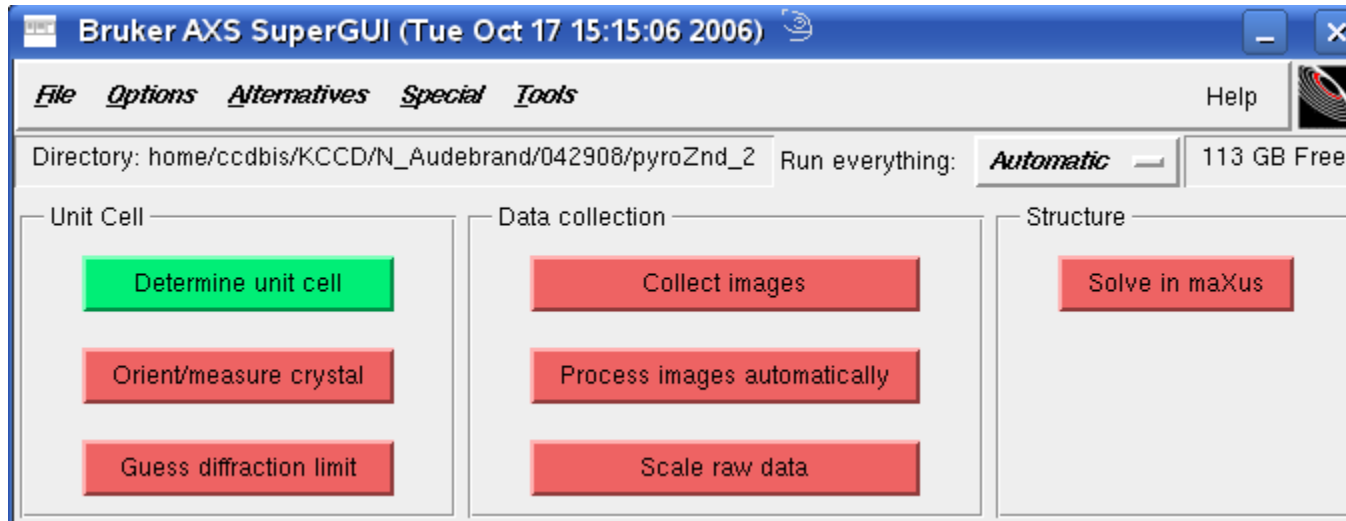


KappaCCD Nonius

- radiation: anticathode Mo + monok. Graphite ($K\alpha$ $\lambda=0.71073\text{\AA}$)
 $d_{\min} = 0.4 \text{ \AA} \rightarrow (\sin\theta/\lambda)_{\max} = 1.2$ ($\theta = 60^\circ$)
- goniomètre 4 cercles MACH3
 - . orientation du cristal
 - . définition du faciès du cristal
 - . mesure de la totalité de la sphère d'Ewald
- détecteur bidimensionnel type CCD (distance cristal – détecteur ajustable)
 - . rapidité, sensibilité
 - . mesure de portions de l'espace réciproque
- environnement échantillon
 - . cryostat azote (80-370K) (CRYOSTREAM Oxford CryoSystem)
- temps d'acquisition: 1 h \rightarrow 1 nuit (fonction du pouvoir diffractant du cristal)
- taille des cristaux: 25 \rightarrow 800 μ
 - . taille optimale = f(pouvoir diffractant, absorption)

Programme de pilotage: **nkcd**

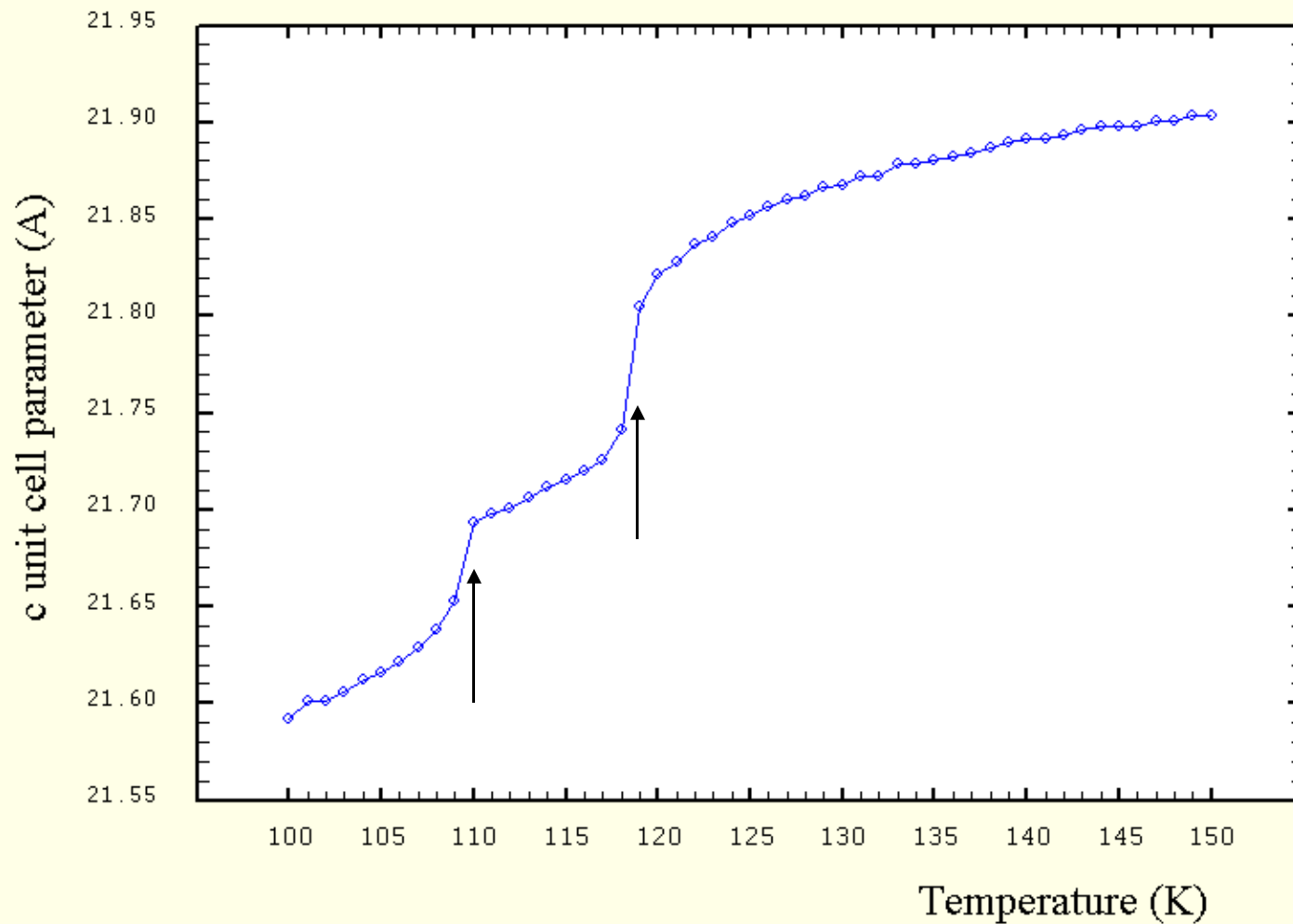
GUI (COLLECT):



Réalisation de scripts (**CDIFX**):

- . Tests rapides de cristaux (ex: 0M20_35, PHI10)
- . Acquisitions en température

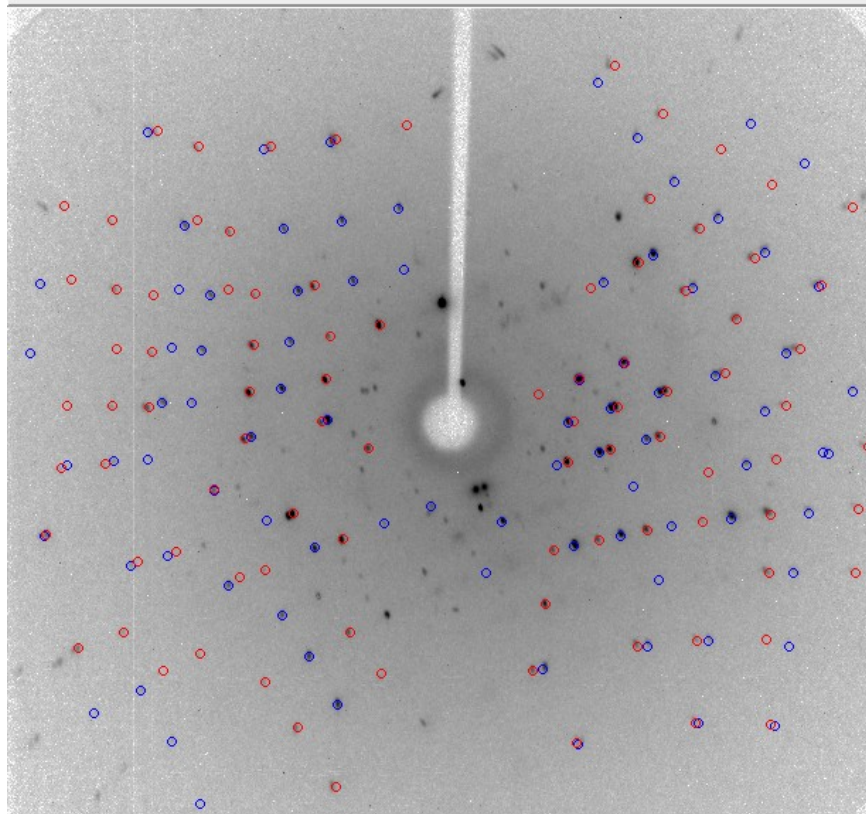
Mise en évidence rapide de transitions de phase



KappaCCD Nonius / Traitement des images

. **DENZO / Scalepack**

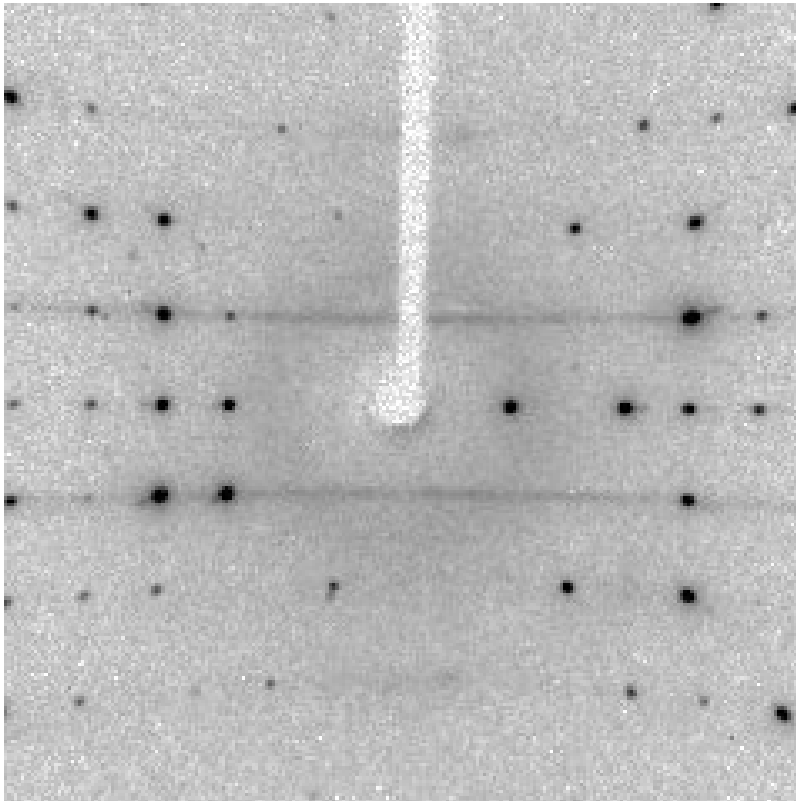
. **DIRAX/EvalCCD** (macles, structures modulées)



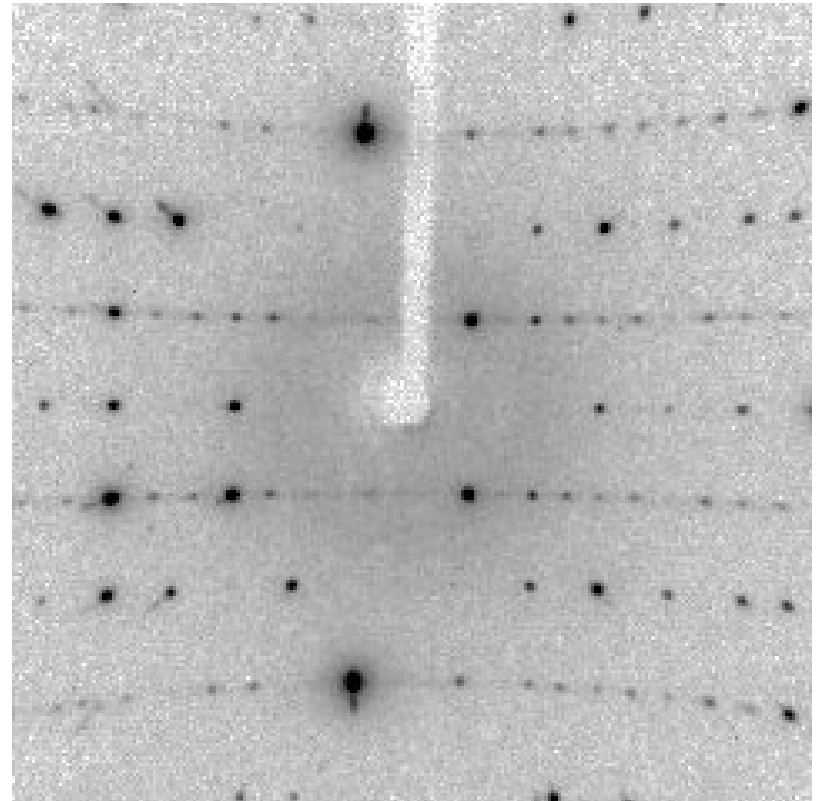
Programme ORIENT

Clichés de diffraction X d'un monocristal orienté (axe **c** vertical) de
 $\text{CsMo}_{12}\text{S}_{14}$

T=375K



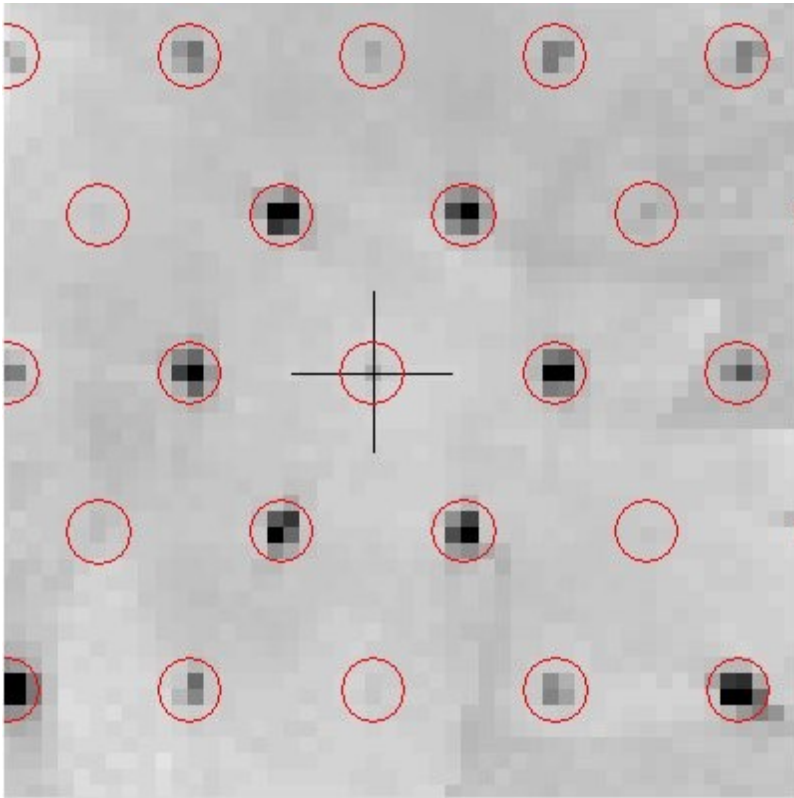
T=80K



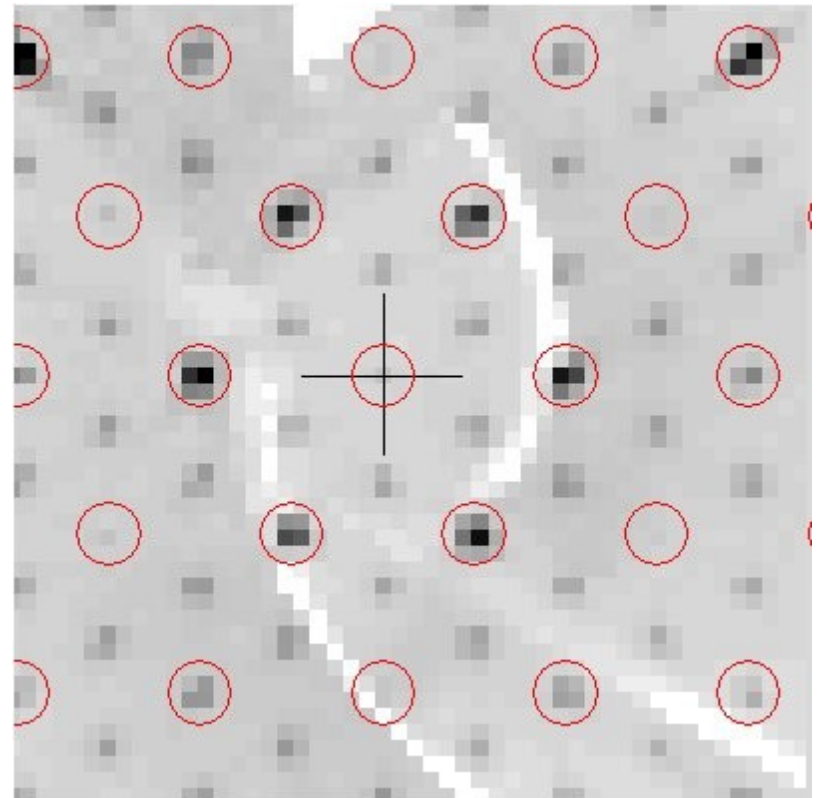
Programme PRECESSION

Reconstruction de strates de l'espace réciproque

T=375K



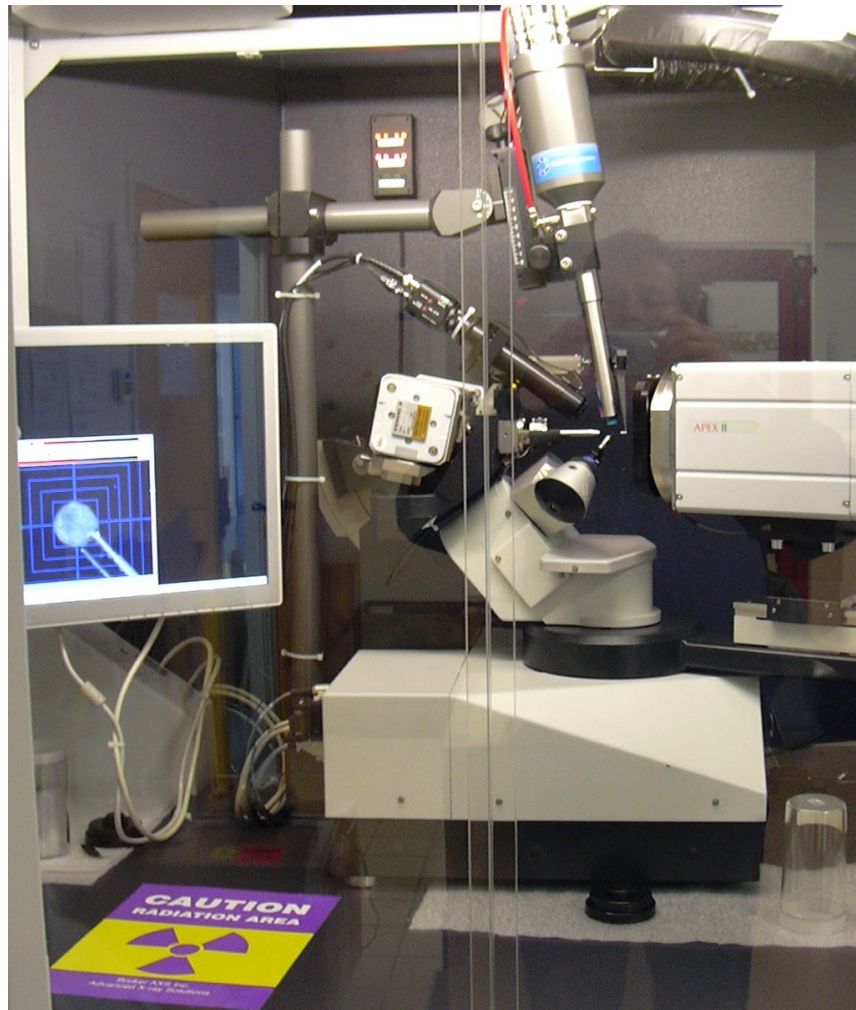
T=80K



$$a_{80K} = a_{375K} \sqrt{3}$$

Les équipements du CDIFX

Diffractomètre X8 APEXII Bruker-AXS (4 cercles + CCD) [2004]



X8 APEXII Bruker-AXS

- * radiation: anticathode Mo + monok. Graphite ($K\alpha$ $\lambda=0.71073$ Å)
- * goniomètre 4 cercles MACH3
- * détecteur bidimensionnel 4K type CCD nouvelle génération (distance cristal – détecteur ajustable)
 - . Sensibilité:
 - . Cristaux de petite taille
 - . Faible pouvoir diffractant
- * Temps d'acquisition: 1 h → 1 nuit
- * environnement échantillon
 - * cryostat azote (80-370K) (CRYOSTREAM Oxford CryoSystem)
- * Programmes de traitement des images: **SAINT**, **SADABS**

Programmes informatiques

Résolution structurale:

- . **SIR92 / SIR97 / SIR2002 / SIR2004** («SIR team», Bari)
- . **SHELXS** (G. Sheldrick, Göttingen)
- . **Superflip** (L. Palatinus, G. Chapuis, Lausanne)

Affinement structural:

- . **SHELXL** (G. Sheldrick, Göttingen)
- . **JANA** (V. Petricek, Prague)
- . **CRYSTALS** (D. Watkin, Oxford)

Programmes informatiques

Interface graphique:

- . **WinGX** (L. Faruggia, Glasgow) : boîte à outils cristallographiques indispensable

Visualisation

- . **ORTEP**
- . **Mercury** (CCDC)

Divers:

- . **PLATON** (T. Spek, Utrecht) :
TwinRotMat (macles), SQUEEZE (solvants désordonnés) ...
- . **CRYSCAL** (T. Roisnel, Rennes)

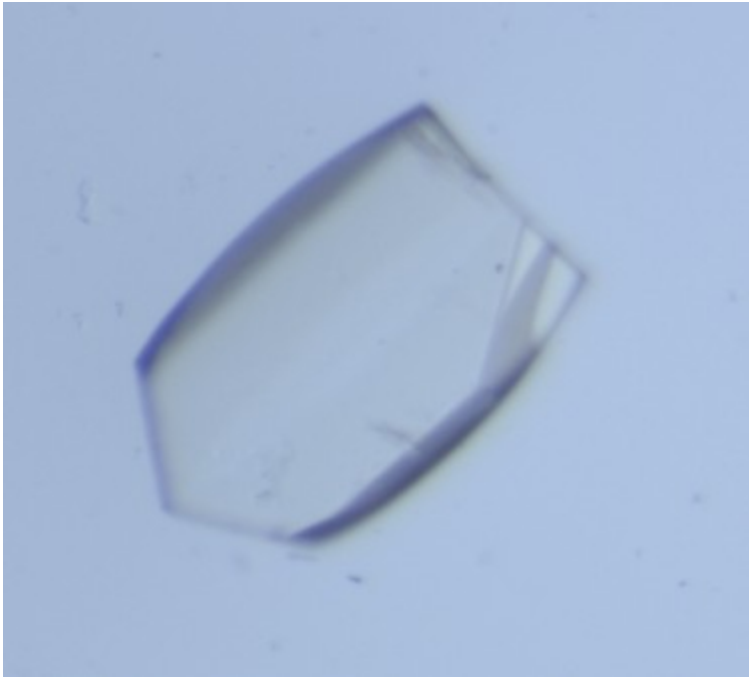
CRYSCAL

www.cdifx.univ-rennes1.fr/progs/cryscal/cryscal.exe

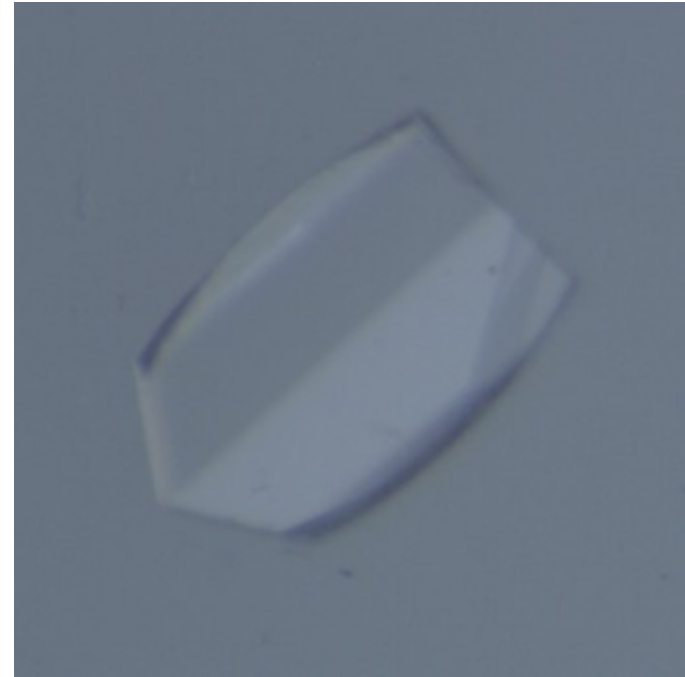
- Création d'un fichier `import.cif` directement lisible par **WinGX**, à partir de fichiers `.P4P` et `.hk1` (APEX2)
- Coupe systématique des données ($d > 7 \text{ \AA}$)
- Recherche du groupe d'espace
- Fichier de configuration : définition du diffracto. utilisé, auteur, ...
- Aide à la création de l'archive finale
- Création d'un rapport au format HTML (experimental part + tableaux)
- Interfacé par **WinGX** (System / User menu items)
- ...

Les équipements du **CDIFX**

Stéréomicroscope **Leica MZ16** avec analyseur/polariseur et caméra CCD



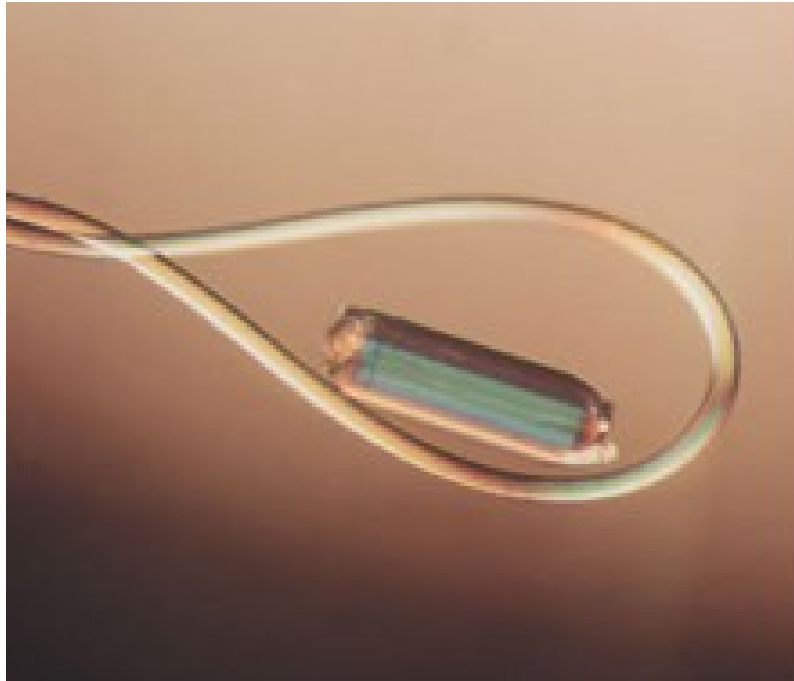
sans analyseur



avec analyseur

Les équipements du CDIFX

- boucles «cryo-loop» pour cristaux instables (Hampton Research)



- . Utilisation de graisse (paratone)
- . Nécessité de travailler à basse température

Essayer = adopter. Un véritable bonheur !!

Autres équipements

- Xcalibur (Institut Physique Rennes): 4 cercles + CCD
 - équipement très basse température (Helijet)
- Anode tournante (ENSCR)
 - Cu / Mo
 - MAR pour diffraction
 - MAR pour diffusion petits angles
- Accès grands instruments:
 - synchrotron: SOLEIL, ESRF
 - neutrons: LLB, ILL

Moyens informatiques

2009 : acquisition d'un PC de calculs

(Intel Xeon (double quad) @3GHz, Windows Vista 64 bits)

- installation des programmes cristallographiques
- détermination et affinement structural

Compilation SHELXL multiprocesseur (K. Diederichs) (Intel Fortran Compiler 64bits)

Affinement structural avec SHELXL (G. Sheldrick)

Influence de la version de SHELXL utilisée

	Exemple 1	Exemple 2
	n_ref = 4356	n_ref = 58651
	n_par = 1683	n_par = 2614
Version monoprocesseur (PC processeur Intel Pentium 4 @2.8GHz):		
SHELXL_WinGX	15.2	2258
SHELXL_GS	4.6	910
Version multiprocesseur (K. Diederichs)		
Intel Core 2 @1.9GHz (Open Suse)	1.9	838
Xeon Double Quad @3.0GHz (Vista64*)	1	182

* Intel Fortran Compiler

le CDIFX au quotidien

Les points négatifs

- surcharge de travail
- contribution insuffisante à une thématique de recherche particulière
- temps insuffisant consacré aux structures problématiques (désordre structural, cristaux maclés)
- maintenance insuffisante des diffractomètres (absence de contrat d'entretien)

le CDIFX au quotidien

Les points positifs

- pannel important de composés (cristaux organiques, complexes moléculaires, inorganiques)
- contact avec de nombreuses personnes (chercheurs et étudiants)
- grande autonomie de fonctionnement
- localisation du CDIFX : 1^{er} étage bat. Recherche (local avec fenêtres)

Evolution du CDIFX

- 2009 : poste d'ingénieur de recherche CNRS en diffraction
 - 50 % CDIFX
 - 50 % MET
- court-moyen terme : projet de jouvence du parc des diffractomètres APEXII + micro-sources (Mo + Cu) ?
 - améliorer le flux sur l'échantillon (cristaux de faible taille et/ou de faible pouvoir diffractant)
 - augmenter le pouvoir séparateur (grande maille, phases modulées)
 - augmenter le terme de diffusion anormale (structures organiques absolues)

Remerciements

Michel Potel (UMR 6226, Chimie du Solide et Matériaux):

- . Aide, soutien, conseils éclairés
- . Compétences en DRX et cristallographie.
- . Disponibilité
- . Bonne humeur

