



STRATÉGIES D'ACQUISITION

ANGD RECIPROCS, Aussois 14-16 septembre 2011

T. Roisnel
Centre de Diffractométrie X
Sciences Chimiques de Rennes



Facteurs influençant la qualité d'une structure cristallographique

- **Qualité du cristal**
 - Taille
 - Pouvoir diffractant (maille, contenu)
 - Cristallinité (mosaïcité)
 - Morphologie
 - ...
- **Qualité de l'enregistrement**
- **Intégration et réduction des données**
 - Tailles et formes des boites d'intégration
 - Correction d'absorption
 - ...
- **Résolution structurale**
 - Contenu initial
 - Groupe d'espace
 - ...



Facteurs influençant la qualité d'une structure cristallographique

- **Affinement structural**
 - Désordre
 - Solvants
 - Macles
 - Modulations
 - Diffusion diffuse
 - ...



DIFFÉRENTS CAS DE CRISTAUX À PROBLEMES

- 1. Cristal de mauvaise qualité**
 - . mosaïcité élevée (plusieurs degrés)
- 2. Cristal de faible pouvoir diffusant**
 - . très petite taille
 - . cristaux poreux
 - . désordre important
 - .
- 3. Cristal de grande maille ou possédant au moins un grand paramètre**
- 4. Cristal de morphologie anisotrope**
 - . Aiguille
 - . Plaquette

Éviter de d'orienter le cristal suivant un axe cristallographique particulier
(ex : axe d'une aiguille parallèle à ϕ et scan à $\kappa=0$)



DIFFÉRENTS CAS DE CRISTAUX À PROBLÈMES

5. Cristal maclé
6. Structure modulée
7. Structure absolue



DIFFRACTOMÈTRE pour monocristal

4 cercles géométrie Kappa :

- permet de mesurer un domaine de l'espace réciproque très important
- peu de zones non accessibles
- orientation du cristal :
 - . Cliché de diffraction cristal orienté (tâches de surstructure, lignes de diffusion diffuse ...)
 - . Faciès du cristal (corrections d'absorption)

Collecte : ϕ et ω scans

- rotation du cristal : les nœuds du réseau réciproque traversent la sphère d'Ewald (diffraction)



Optimisation d'une collecte de données

1. Atteindre la plus haute résolution possible
2. Mesurer 100% des réflexions
3. Mesurer les réflexions avec le plus de précision possible
4. Mesurer rapidement

En pratique :

Compromis entre les différents paramètres influençant un enregistrement



PARAMÈTRES D'ACQUISITION (DÉTECTEUR 2D)

1. Espace réciproque exploré
2. Redondance
3. Longueur d'onde
4. Résolution (θ_{\max})
5. Distance détecteur – cristal
6. Temps d'acquisition par image
7. Largeur angulaire d'une image
8. Température



1. Espace réciproque

La partie minimale de la sphère d'Ewald à mesurer est fonction de la symétrie cristalline :

- . Système triclinique : la moitié de la sphère doit être mesurée si structure centrosymétrique
- . Système cubique : la mesure d'un octant est à priori suffisante

Détermination de la maille :

- . Permet de déterminer la métrique du système
- . Réseau de Bravais et symétrie (groupe d'espace) obtenus après résolution et affinement structural

Notion de complétude : nombre de réflexions mesurées / nombre de réflexions attendues dans une symétrie donnée

But : atteindre une complétude proche de 100 % !



1. Espace réciproque

Si la mesure n'est pas faible en triclinique :

- . Intégration des images en cours de collecte (~30-40 %)
- . Calcul du Rint et détermination de la symétrie
- . Résolution structurale et affinements partiels (ADP iso)
- . Eventuellement, arrêt de la collecte et calcul d'une nouvelle stratégie de collecte dans la bonne symétrie



2. Redondance

Réflexions redondantes : réflexions de même indices (hkl) mesurées dans des conditions expérimentales différentes ou identiques

- . Base des corrections empiriques de type « multiscans » (SADABS, SORTAV ...)
- . Forte redondance : Minimisation des erreurs sur les mesures des intensités (densités électroniques précises)



3. Longueur d'onde

Adapter la longueur d'onde du rayonnement incident à la problématique

- . Cristal absorbant ? (diminue avec la λ)
- . Cristal organique ? (intensité diffractée varie en λ^3)
- . Paramètres de maille ? (pouvoir séparateur augmente avec la λ)

Au laboratoire :

Mo (0.71 Å)

Cu (1.54 Å)

Ag (0.56 Å)

Synchrotron :

Ajustable à souhait (0.2 → 3. Å)



4. Résolution

Domaine angulaire mesuré (θ_{\max})

- CHECK_CIF : $\theta_{\max} \sim 26.^\circ$ suffisant pour un composé moléculaire (λ_{Mo} : $d = 0.8 \text{ \AA}$)
- composés inorganiques : $\theta_{\max} \sim 40., 45^\circ$ (si λ_{Mo}) permet de déterminer précisément les ADP
- densités électroniques précises : $d_{\min} = 0.35 \text{ \AA}$ ($\theta = 90^\circ$ si λ_{Mo})

Si l'information existe (même faibles tâches) :

- . Étendre le domaine de mesure

Pas de tâches visibles aux grands angles :

- . Augmentation du nombre de réflexions pour lesquelles le I/σ est très faible
- . Ne pas augmenter le temps de comptage ($n \times 0. = 0. !!$)



5. Distance détecteur – cristal (DX)

Dans le cas d'une petite maille, on a tout intérêt à mesurer avec une valeur DX la plus faible possible :

- . Stratégie simplifiée
- . Nombre de scans réduit
- . Nombre d'images réduit (! Max. images autorisé par DENZO/SCALEPACK = 2000 !)
- . Intensité diffractée optimale (I diminue en d^2)
- . Diminution du trajet du faisceau de RX et donc du bruit de fond (diffusion dans l'air)

Ex: KCCD avec tête « ecohead » : $DX_{\min} = 25$ mm

DX est fonction :

- . Paramètres de la maille triclinique de base :

$$DX_{\min} \text{ (mm)} \sim 1.-1.2 \times \max_abc \text{ (Å)}$$

grand paramètre : reculer le détecteur pour séparer au mieux les tâches proches

- . Mosaïcité et grosseur des tâches de diffraction (taille du cristal)



6. Temps d'acquisition

Dans une statistique de type Poisson, la déviation standard σ d'un comptage est égale à la racine carrée du comptage :

Rapport signal bruit : I/σ

$$t: \quad I/\sqrt{I}$$

$$2t: \quad 2I/\sqrt{2I} = \sqrt{2} I/\sqrt{I}$$

$$nt: \quad nI/\sqrt{nI} = \sqrt{n} I/\sqrt{I}$$

gain de \sqrt{n}



6. Temps d'acquisition

Augmenter le temps de comptage revient donc à augmenter l'intensité mesurée (et donc le bruit) ainsi que le rapport signal/bruit

! Saturation du détecteur !

Rem : APEX2

```
do
  if ( $I_t > 2^{17}$ ) then
    t=t/2
  else
    exit
  end if
end do
```


7. Largeur angulaire d'une image Δ

Cristal réel : Présence de défauts qui ont pour conséquence une désorientation des plans cristallins. La **mosaïcité** β représente la largeur à mi-hauteur de la dispersion angulaire de la normale aux cristallites par rapport à l'orientation moyenne des cristallites.

Influence de β sur Δ ?

KCCD :	β (°)	Δ (°)
	0.5	2.
	2.	0.3

APEX : $\Delta \sim \beta / 5$

Synchrotron : $\Delta \sim \beta / 5$



8. Température

Cristaux moléculaires (faible point de fusion) :

Collecte à basse température (100 – 150 K) :

- permet de diminuer les ADP et d'avoir des signaux de meilleure qualité, surtout dans la partie grands angles
- permet de figer le cristal dans la « cryoloop »

Cristaux issus de la chimie du solide (haut point de fusion) :

Collecte à basse température :

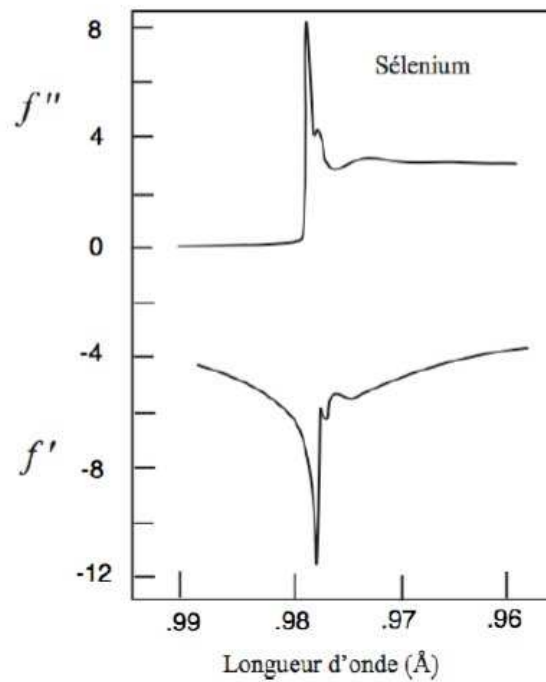
- peu d'influence sur les ADP
- étude du désordre (statique – dynamique)

! - transitions de phases

! - support dans le flux d' N_2

Facteur de diffusion

$$f(\lambda) = f^0 + f'_\lambda + if''_\lambda$$



Termes de diffusion anormale
(résonnante)

Dans le cas de groupes non centrosymétriques, la loi de Friedel n'est plus respectée :

$$F(H) \neq F(-H)$$

$$I(H) \neq I(-H)$$

Phénomène de dispersion anormale d'autant + marqué que :

- l'atome est 'lourd'
- la longueur d'onde incidente est proche d'un seuil d'absorption K, L, M ... de l'atome (son Z est proche de celui de l'élément utilisé pour générer le rayonnement X)
- la longueur d'onde utilisée augmente

Exemples ($\sin\theta/\lambda=0$)

	CrK_{α}		CuK_{α}		MoK_{α}	
	$\Delta f'$	$\Delta f''$	$\Delta f'$	$\Delta f''$	$\Delta f'$	$\Delta f''$
K	0	2.2	0.3	1.1	0.2	0.3
Br	-0.6	2.0	-0.9	1.5	-0.3	2.6
Ag	-1.9	8.6	-0.5	4.7	-0.9	1.4
I	-7.1	13.6	-1.1	7.2	-0.5	2.4
Hg	-5	16	-5	9	-2.6	10.6



STRUCTURE ABSOLUE (en labo.)

Cas d'un composé purement organique :

- λ_{M0} : effet anomal indiscernable
pas de détermination possible d'une structure absolue
- λ_{Cu} : facteur de Flack ou de Hooft déterminé avec précision

Cas d'un composé contenant un élément de $Z > Z_{\sim p}(\lambda_{M0})$

facteur de Flack ou de Hooft déterminé avec précision



STRUCTURE ABSOLUE

- Mesurer les $I(H)$ et $I(-H)$ avec le plus de précision possible
- Mesurer un maximum de paires de Friedel (ou de Bijvoet)



Gestion des enregistrements dans un service de RX

- . Complexité de la structure
- . Temps disponible

- . Mesure de la totalité de la sphère d'Ewald ?
- . Redondance ?
- . $\langle I/\sigma \rangle$ mini ?
- . Durée maximale d'une acquisition ?

- . Rôle du « client » ?
- . Gestion du flux des cristaux en fonction du temps disponible ?