

Structures cristallines et diffraction des rayons X

T. Roisnel

Centre de Diffractométrie X
Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu
Avenue du Général Leclerc
35042 Rennes Cedex
(<http://www.cdifx.univ-rennes1.fr>)

I.	Quelques rappels de diffraction des rayons X par un cristal parfait	2
I.1	Conditions de diffraction	2
	• Equations de Lauë	2
	• Construction d'Ewald	3
	• Relation de Bragg	3
I.2	Le facteur de structure	4
I.3	Relation entre le facteur de structure et la densité électronique	5
I.4	Agitation thermique, facteur de déplacement	5
I.4	But de l'analyse radiocristallographique	6
II.	Méthodes de détermination de la structure cristalline	6
II.1	Fonction de Patterson et méthode de l'atome lourd	7
II.2	Méthodes directes	7
III.	Affinement de la structure	8
IV.	Analyse radiocristallographique sur monocristal	10
IV.1	Détermination du réseau de Bravais et des paramètres de maille	10
IV.2	Détermination structurale	10
	• Enregistrement des intensités diffractées	10
	• Diffractomètre 4 cercles à détecteur ponctuel	10
	• Diffractomètre 4 cercles à détecteur bidimensionnel <i>CCD</i>	11
	• Enregistrement des images	11
	• Intégration des images	12
	• Réduction des données et correction d'absorption	12
	• Qualité des mesures	13
	• Résolution et affinement	14
	Références	15

I. Quelques rappels de diffraction des rayons X par un cristal parfait

Hypothèses de départ :

- 1- théorie cinématique de la diffraction :
 - . onde incidente plane progressive à l'intérieur du cristal
 - . étude de la diffraction à l'infini
 - . conservation de l'énergie du faisceau incident
 - . onde diffusée ne rediffuse pas dans le cristal
- 2- le cristal est considéré comme un réseau périodique infini généré par la translation dans les 3 directions de l'espace de la maille élémentaire

I.1- Conditions de diffraction :

- **Equations de Laue**

L'amplitude de diffusion en un point d'observation P dépend du produit de trois termes de la forme :

$$y_i = \frac{\sin^2(N_i \cdot x_i)}{\sin^2(x_i)} \quad (1.1)$$

avec $x_i = \vec{Q} \cdot \vec{a}_i / 2 = \vec{p} \cdot \vec{H} \cdot \vec{a}_i$ ($\vec{Q} = 2\vec{p} \cdot \vec{H}$ où \vec{H} est un vecteur du réseau réciproque ; \vec{a}_i le vecteur de base du réseau direct dans la direction i et N_i le nombre de mailles dans la direction \vec{a}_i). Cette fonction y_i est nulle sauf pour $x_i = n_i \cdot \vec{p}$ où elle a un fort maximum égal à N_i^2 . L'intensité diffusée en P sera nulle, sauf si ces trois fonctions de type y_i sont simultanément non nulles, ce qui se traduit par les trois conditions de Laue :

$$\vec{H} \cdot \vec{a} = h, \quad \vec{H} \cdot \vec{b} = k \quad \text{et} \quad \vec{H} \cdot \vec{c} = l \quad (1.2)$$

où \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} sont les vecteurs unitaires du réseau direct et h , k et l les indices de Miller des plans réticulaires diffractants (hkl) .

Les conditions de diffraction seront satisfaites si le vecteur \vec{H} (de module $2 \sin \theta / \lambda$) correspond à un vecteur du réseau réciproque, ce qui se traduit par l'équation de Laue suivante :

$$\vec{H} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^* \quad (1.3)$$

où \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* sont les vecteurs de base du réseau réciproque. Les équations de Laue peuvent également s'écrire sous la forme :

$$(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a} = h \cdot \lambda, \quad (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{b} = k \cdot \lambda \quad \text{et} \quad (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{c} = l \cdot \lambda \quad (1.4)$$

où \vec{s} et \vec{s}_0 sont les vecteurs unitaires portés par les vecteurs d'onde incident et diffractés, et λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

- **Construction d'Ewald**

Cette construction permet de déterminer graphiquement les directions de diffraction : elle est basée sur la transcription vectorielle des deux relations suivantes, auxquelles le vecteur de diffusion \vec{H} doit satisfaire :

$$\vec{s} = \vec{s}_0 + l \cdot \vec{H} \quad (2.1)$$

et

$$\vec{H} = h \cdot \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^* . \quad (2.1)$$

Soit une sphère de rayon $1/l$ et repérée par un vecteur-direction d'incidence S_0/l partant du centre O pour aboutir au point P_1 (figure 1). La relation (2.1) se traduit alors par le fait que le vecteur \vec{H} doit aller d'un point à un autre d'une surface sphérique de rayon $1/l$ (sphère d'Ewald). La transcription de la seconde relation est simple : il suffit de représenter le réseau réciproque en prenant pour les paramètres a^* , b^* et c^* la même échelle que pour $1/l$. Pour connaître les directions de diffraction, il est nécessaire de superposer le réseau réciproque et la sphère d'Ewald en amenant les points P_1 et P_2 en coïncidence. \vec{H} sera solution des équations de Laué si, en même temps, son extrémité est sur un nœud du réseau réciproque et à la surface de la sphère d'Ewald.

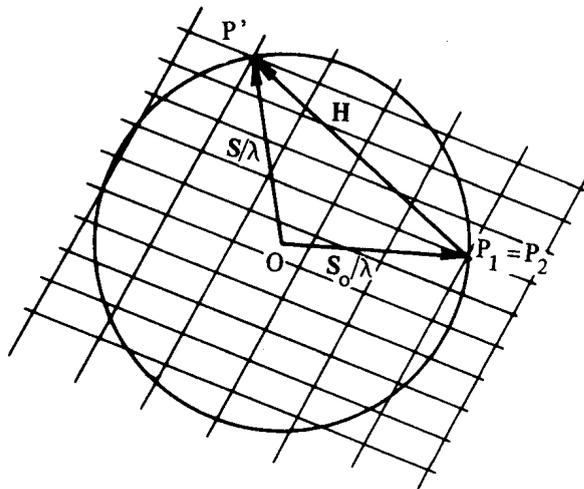


Figure 1 : Construction d'Ewald : superposition du réseau réciproque et de la sphère d'Ewald

- **Relation de Bragg**

Lorsqu'il y a diffraction, le vecteur \vec{H} est égal à l'inverse de la distance réticulaire d_{hkl} des

$$H = \frac{1}{d_{hkl}} = \frac{2 \cdot \sin \theta}{l} \quad (3.1)$$

d'où la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (3.2)$$

où n représente l'ordre de la diffraction.

I.2- Le facteur de structure $F(\vec{H})$:

Le facteur de structure $F(\vec{H})$ correspond à l'amplitude diffusée par une famille de plans réticulaires (hkl) dans une maille élémentaire. Il peut s'écrire de la manière suivante :

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^n f_j \cdot \exp(2i\vec{p} \cdot \vec{H} \cdot \vec{r}_j) \quad (4.1)$$

avec : \vec{H} : vecteur de diffusion

\vec{r}_j : vecteur position de l'atome j ($\vec{r}_j = x_j \cdot \vec{a} + y_j \cdot \vec{b} + z_j \cdot \vec{c}$)

n : nombre d'atomes dans la maille élémentaire

f_j : facteur de diffusion de l'atome j

Remarques :

- Le facteur de structure $F(\vec{H})$ est une quantité complexe ($F(\vec{H}) = a + i \cdot b$; $\arg(j) = b/a$) : la phase j dépend de l'origine de la maille tandis que son module $|F(\vec{H})|$ reste constant.
- Le facteur de diffusion f_j est fonction de la nature de l'interaction entre le rayonnement incident et le cristal
 - cas des RX : la diffraction résultant de l'interaction entre l'onde électromagnétique X et le nuage électronique des atomes constituant le cristal, le facteur de diffusion atomique f_j (appelé également *facteur de forme*) représente la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome considéré. La dimension du facteur de forme X représente toujours un nombre d'électrons. La valeur de ce facteur de diffusion décroît en fonction de $\sin \theta / \lambda$ (interaction non ponctuelle) et vaut Z (numéro atomique) à l'origine. Ce facteur sera donc d'autant plus important que le numéro atomique de l'atome diffusant est important
 - cas des neutrons : si l'on ne considère pas la diffusion magnétique (résultat de l'interaction entre le spin du neutron incident et les moments magnétiques – électroniques et nucléaires – présents dans le cristal), la diffraction neutronique résulte de l'interaction entre l'onde associée au neutron et les noyaux atomiques. Le facteur de diffusion atomique neutronique est communément appelé *longueur de Fermi*, et notée b_j . Cette longueur de diffusion neutronique est constante en fonction de $\sin \theta / \lambda$ (interaction ponctuelle) et varie irrégulièrement d'un élément et d'un isotope à un autre. Elle est positive ou négative, de l'ordre de 10^{-12} cm, ce qui est du même ordre de grandeur que la longueur de diffusion de l'électron.

I.3- Relation entre le facteur de structure et la densité électronique :

Le facteur de structure $F(\vec{H})$ est la transformée de Fourier de la densité électronique totale de la maille (de volume V) :

$$F(\vec{H}) = \int_V \mathbf{r}(\vec{r}) \cdot \exp(2i\mathbf{p} \cdot \vec{H} \cdot \vec{r}) \cdot dV \quad (5.1)$$

avec $\vec{H} \cdot \vec{r} = h \cdot x + k \cdot y + l \cdot z$
 et $dV = V \cdot dx \cdot dy \cdot dz$

Le facteur de structure peut donc s'écrire :

$$F(hkl) = V \cdot \int_{x=0}^1 \int_{y=0}^1 \int_{z=0}^1 \mathbf{r}(xyz) \cdot \exp\{2i\mathbf{p} \cdot (hx + ky + lz)\} \cdot dx \cdot dy \cdot dz \quad (5.2)$$

On peut également montrer que les facteurs de structure $F(\vec{H})$ sont (à un coefficient près) les coefficients du développement en série de Fourier de la densité électronique $\mathbf{r}(\vec{r})$ (fonction périodique tridimensionnelle) :

$$\mathbf{r}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) \cdot \exp(-2i\mathbf{p} \cdot \vec{H} \cdot \vec{r}) \quad (5.3)$$

ou encore pour tout point de coordonnées x, y, z dans la maille :

$$\mathbf{r}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \cdot \exp\{-2i\mathbf{p} \cdot (hx + ky + lz)\} \quad (5.4)$$

I.4- Agitation thermique, facteur de déplacement

La relation (4) représente l'expression du facteur de structure débarrassé du coefficient de température. En réalité, les atomes du cristal bougent autour d'une position atomique moyenne et les rayonnements ne « voient » pas les atomes à exactement la même position dans les différentes maille du cristal. Ceci diminue le facteur de diffusion des atomes et cette diminution est prise en compte par le facteur de température atomique T_n (appelé couramment facteur de *Debye-Waller* de l'atome n) :

$$T_n = \exp\left(-B_n \cdot \frac{\sin^2 \mathbf{q}}{l^2}\right) = \exp(-2\mathbf{p}^2 \cdot \langle u_n \rangle \cdot H^2) \quad (4.1)$$

où B_n est le facteur de déplacement thermique isotrope de l'atome n (exprimé en Å^2).
 B_n s'exprime en fonction de l'amplitude moyenne de vibration atomique $\langle u_n \rangle$ par la relation :

$$B_n = 8p^2 \cdot \langle u_n \rangle^2 \quad (4.2)$$

En tenant compte de l'agitation thermique, l'expression du facteur de structure s'écrit alors :

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^n f_j \cdot T_j \cdot \exp\{2ip \cdot (h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)\} \quad (4.3)$$

Si les déplacements sont supposés identiques dans toutes les directions de l'espace, le volume représentant la distribution spatiale des déplacements atomiques est une sphère. Dans le cas de déplacements anisotropes, on peut montrer que cette distribution spatiale est représentée par une ellipsoïde. Le facteur de température peut alors s'exprimer sous la forme :

$$T = \exp\left\{-2p \cdot \left(U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} l^2 c^{*2} + 2U_{12} hk \bar{a}^* \bar{b}^* + 2U_{23} kl \bar{b}^* \bar{c}^* + 2U_{13} hl \bar{a}^* \bar{c}^* \right)\right\} \quad (4.4)$$

où les termes $U_{ij} = \langle u_i \cdot u_j \rangle$ (avec $i, j=1,3$) représentent les coefficients du tenseur U des déplacements atomiques.

En fait, cette correction T apportée au facteur de structure (relation 4.3) décrit non seulement les déplacements dynamiques de l'atome (vibrations thermiques) mais également les déplacements statiques (indépendants de la température). Pour cette raison, ce facteur T sera appelé **facteur de déplacement**, plutôt que facteur de température.

I.5- But de l'étude radiocristallographique

Le but de l'étude cristallographique par diffraction de rayons X n'est pas de mesurer des clichés de diffraction mais de calculer en chaque point de la maille la densité électronique, qui est la transformée de Fourier des facteurs de structure $F(hkl)$ (relation précédente).

II. Méthodes de détermination de structures cristallines

Comme nous l'avons vu au paragraphe I.2, le facteur de structure $F(hkl)$ est une quantité complexe :

$$F(hkl) = |F(hkl)| \cdot \exp[j(hkl)] \quad (6)$$

où $j(hkl)$ est la phase et $|F(hkl)|$ son module. Cette connaissance des phases $j(hkl)$ est en fait le problème crucial de la détermination de structures cristallines. Si l'on ne connaît pas les phases $j(hkl)$ des facteurs de structure (ou leur signe pour les structures centrosymétriques), on ne peut pas calculer la densité électronique de la maille (cf. formule 5.1) et donc déterminer la structure cristallographique. Or, l'expérience de diffraction (mesure des intensités intégrées $I(hkl)$) ne fournit que le module $|F(hkl)|$ et non la phase $j(hkl)$.

Deux méthodes principales (en plus des méthodes dites par «essais et erreurs») sont utilisées pour déterminer la structure cristallographique, basées sur des approches radicalement opposées :

1. Fonction de Patterson et méthode de l'atome lourd

La fonction de Patterson est la transformée de Fourier des carrés des modules des facteur de structure $|F(\vec{H})|^2$, directement obtenues à partir des intensités diffractées déterminées par l'expérience :

$$P(\vec{u}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} |F(\vec{H})|^2 \cdot \exp(-2i\vec{p} \cdot \vec{H} \cdot \vec{u}) \quad (7.1)$$

ou

$$P(u, v, w) \propto \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l I(hkl) \cdot \cos\{2\vec{p} \cdot (h.u + k.v + l.w)\} \quad (7.2)$$

puisque la fonction $P(\vec{u})$ est centrosymétrique (puisque à tout vecteur $\vec{r}_i, -\vec{r}_i$ correspond un vecteur $\vec{r}_i - \vec{r}_i$).

La fonction de Patterson $P(\vec{u})$ présente des extrema chaque fois que le vecteur \vec{u} est égal à une distance interatomique $\vec{r}_j - \vec{r}_i$, c'est-à-dire $(N^2 - N)/2$ fois (N est le nombre d'atomes dans la maille unitaire). L'intensité de ces pics est proportionnelle au produit $Z_j \cdot Z_i$ du nombre d'électrons des atomes situés aux extrémités du vecteur \vec{u} . L'interprétation de cette fonction devient donc rapidement complexe dès que le nombre N d'atomes devient important.

Cependant, dans le cas de cristal contenant des atomes «lourds» (du point de vue des rayons X , c'est-à-dire avec un numéro atomique élevé) à côté d'un grand nombre d'atomes légers, l'interprétation des cartes de Patterson se trouve simplifiée, les pics les plus intenses aisément identifiables correspondant aux distances entre atomes lourds. Une fois connues les positions des atomes burds, un calcul de densité électronique (relations 5.3 – 5.4) peut être tenté, les phases des facteurs de structure étant largement dominées par celles provenant de la contribution (prépondérante) des atomes lourds.

2. Méthodes directes

Appelées ainsi car elles partent des modules des facteurs de structure pour retrouver directement les phases, les «méthodes directes» sont basées sur les quelques hypothèses simples suivantes :

- la densité électronique est positive partout dans l'espace
- les atomes sont des objets séparés, la densité électronique étant fortement concentrée à leurs positions
- les amplitudes des facteurs de structure contiennent des informations sur leurs phases

Ces différentes conditions conduisent à établir des relations particulières ou simplement statistiques entre les phases des facteurs de structure. La recherche des phases, basée sur l'exploitation de ces relations, est le fait des méthodes directes.

Remarque :

Les deux méthodes précédentes de résolution structurale sont en général suffisantes pour la détermination de la majeure partie des structures à partir de données de diffraction obtenues sur un monocristal. Par contre, le cas des données de diffraction sur poudres est plus complexe car il présente le problème supplémentaire du recouvrement et de la superposition des réflexions hkl . Lorsque les méthodes directes ou de l'analyse de la fonction de Patterson ne conduisent pas à des résultats concluants, on peut faire appel à d'autres méthodes de détermination de structures *ab initio*. Citons parmi les algorithmes les plus couramment utilisés les techniques récemment développées de Monte Carlo et de Recuit Simulé (« simulated annealing ») qui permettent d'explorer (de manière aléatoire ou non) un espace à N dimensions (N étant égal au produit du nombre de positions atomiques occupées dans la maille élémentaire par le nombre de coordonnées atomiques), dans le but de trouver une configuration structurale en accord avec le jeu d'intensités intégrées observées.

III. Affinement de la structure

Le calcul des facteurs de structure à partir d'un modèle structural est lui toujours directement soluble dès que l'on connaît la fonction $r(\vec{r})$, par la relation 5.1 :

$$F(\vec{H}) = \int_{\vec{r}} r(\vec{r}) \cdot \exp(2ip \cdot \vec{H} \cdot \vec{r}) \cdot dV$$

Il sera donc toujours possible de vérifier la validité d'un modèle structural en comparant les $F_{calc}(\vec{H})$ aux $F_{obs}(\vec{H})$ mesurés expérimentalement, ou bien en comparant les densités électroniques calculée $r_{calc}(\vec{r})$ et « observée » $r_{obs}(\vec{r})$. La densité observée $r_{obs}(\vec{r})$, obtenue simplement en remplaçant les $F(\vec{H})$ par $F_{obs}(\vec{H})$ dans la relation 5.3 diffère néanmoins de la densité réelle dans la maille puisqu'elle a été calculée en utilisant des phases déterminées à partir d'un modèle. On définit ainsi l'expression de la fonction « Fourier-différence » par :

$$\Delta r(\vec{r}) = r_{obs}(\vec{r}) - r_{calc}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \Delta F(\vec{H}) \cdot \exp(-2ip \cdot \vec{H} \cdot \vec{r}) \quad (8)$$

où $\Delta F(\vec{H}) = (|F_{obs}(\vec{H})| - |F_{calc}(\vec{H})|) \cdot \exp\{j\mathbf{j}_{calc}(\vec{H})\}$.

$\Delta r(\vec{r})$ tend à être positif dans les régions où le modèle place insuffisamment d'électrons et négatif là où la densité électronique du modèle est trop élevée. L'analyse des cartes de « Fourier-différence » permet ainsi de mettre en évidence assez facilement les écarts entre le modèle structural et la réalité, comme par exemple de localiser des atomes manquants. Les nouveaux atomes ainsi révélés sont alors réintroduits dans le modèle initial et la procédure précédente est répétée jusqu'à ce que la structure soit complètement décrite.

A ce stade de l'analyse, la structure est affinée par une procédure de moindres carrés, qui consiste à faire varier les paramètres structuraux qui gouvernent les facteurs de structure (positions atomiques, facteurs d'agitation thermique ...), de manière à minimiser la fonction

$$\mathfrak{R} = \sum_{\vec{H}} w(\vec{H}) \cdot \left\{ \left| F_{obs}(\vec{H}) \right| - \left| k F_{calc}(\vec{H}) \right| \right\}^2 \quad (9)$$

où $w(\vec{H})$ désigne un poids attribué à l'observation $\left| F_{obs}(\vec{H}) \right|$ et k un facteur d'échelle.

La validité d'un modèle cristallographique est en général appréciée à l'aide de différents facteurs d'accord entre le modèle et l'observation. On définit ainsi les facteurs R et R_w par les relations suivantes :

$$R = \frac{\sum_n \left| \left| F_{obs}(hkl) \right| - \left| F_{calc}(hkl) \right| \right|}{\sum_n \left| F_{obs}(hkl) \right|} \quad (10)$$

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_n w \cdot \left(F_{obs}^2(hkl) - F_{calc}^2(hkl) \right)^2}{\sum_n w \cdot \left(F_{obs}^2(hkl) \right)^2}} \quad (11)$$

ainsi que le « Goodness of fit » (appelé couramment le χ^2 , ou noté S), reflétant la qualité de l'affinement :

$$GoF = \left(\frac{\sum_n w \left(F_{obs}^2(hkl) - F_{calc}^2(hkl) \right)^2}{n - p} \right)^{1/2} \quad (12)$$

où n et p représentent le nombre de réflexions indépendantes et observables et le nombre de paramètres affinés respectivement.

Remarque :

Pour de plus amples informations sur la théorie de la diffraction et la détermination de structures cristallines, le lecteur pourra se référer par exemple aux ouvrages suivants :

- M. Van Meerssche, J. Feneau-Dupont, Introduction à la Cristallographie et à la Chimie Structurale, Edition Peeters, Leuven (1984)
- C. Giacovazzo, H.L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, Fundamentals of Crystallography, IUCr, Oxford University Press (1992)
- International Tables of Crystallography, volume B (Reciprocal space), Kluwer Academic Publishers, London (1996)
- Théorie et technique de la radiocristallographie, A. Guinier, Dunod ed. (1964)
- Méthodes physiques d'études des minéraux et des matériaux solides, J.P. Eberhart, Doin ed. (1976)
- Modern X-Ray Analysis on Single Crystals, P. Luger, Berlin NewYork, De Gruyter Ed. (1980)
- Willis B.T.M. and Prior A.W., Thermal Vibration in Crystallography, Cambridge University (1975)

IV. Analyses radiocristallographiques sur monocristal

IV.1 Détermination du réseau de Bravais et des paramètres de maille

Les systèmes cristallins et les paramètres de maille cristalline ont été déterminés sur monocristal à l'aide de la méthode du cristal tournant et de la chambre de Weissenberg ou à l'aide du diffractomètre automatique. Les paramètres de maille ont ensuite été affinés à partir de la mesure précise des angles de Bragg de 25 réflexions à l'aide d'un diffractomètre automatique 4 cercles de type *Nonius CAD4*, ou bien à partir de l'enregistrement d'une dizaine d'images sur un diffractomètre équipé d'un détecteur bidimensionnel de type *KappaCCD Nonius*.

IV.2 Détermination structurale

a/-Enregistrement des intensités diffractées

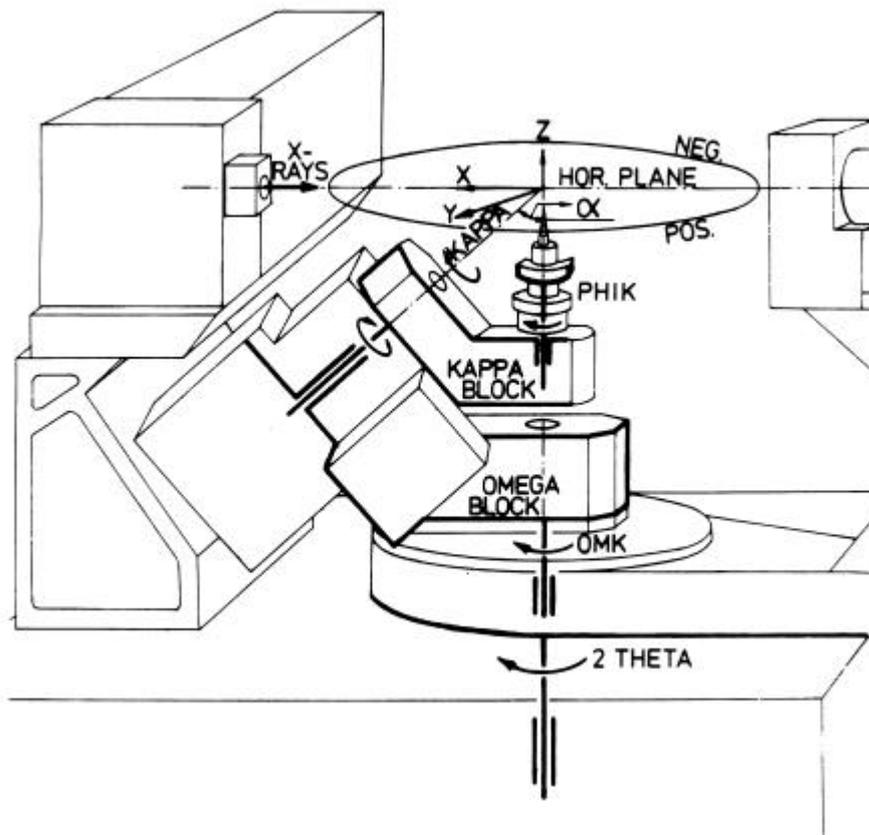
Après sélection d'un monocristal de bonne qualité (faible mosaïcité), de taille convenable (quelques dixièmes de millimètres) et de morphologie la plus isotrope possible, les intensités diffractées par un monocristal sont alors enregistrées à l'aide de diffractomètres automatiques.

- *Diffractomètre 4 cercles à détecteur ponctuel*

Cet appareil, de géométrie Kappa, schématisé sur la figure 2, est caractérisé par 5 principaux éléments :

- une source de rayons X (anticathode de molybdène)
- un monochromateur à lame de graphite, permettant de sélectionner la radiation K_{α} du molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
- un goniomètre 4 cercles, permettant la rotation du cristal autour des 3 axes w , k et f , permettant ainsi de positionner les plans réticulaires en position de diffraction dans le plan horizontal (plan du détecteur). Dans cette géométrie type Kappa, une tête goniométrique est montée sur un bras qui peut tourner autour de l'axe k , formant un angle de 50° avec l'axe principal vertical de l'instrument.
- un détecteur (compteur à scintillation) tournant autour de l'axe vertical $2q$. La distance cristal – détecteur est fixe (173 mm).
- un ordinateur permettant d'effectuer toutes les opérations mathématiques requises pour positionner le cristal et le détecteur suivant les angles w , k , f et $2q$.

Figure 2: Schéma du diffractomètre 4 cercles à rayons X de géométrie Kappa (Nonius CAD4)



L'enregistrement des intensités diffractées par le monocristal est généralement réalisé en utilisant le mode de balayage « $w-2q$ », à savoir que le compteur effectue un balayage en $2q$ à une vitesse double de celle du mouvement de rotation w . Ce type d'enregistrement est en règle général privilégié car il permet de tenir compte de l'élargissement de la tache de diffraction en fonction de l'angle $2q$ en raison principalement de la non monochromaticité du rayonnement utilisé.

Le système cristallin et le réseau de Bravais dans lesquels cristallisent le cristal mesuré génèrent des modules de facteurs de structure équivalents pour certaines familles de réflexions, ce qui permet de ne mesurer qu'une partie de la sphère d'Ewald et donc de réduire la durée des enregistrements. La qualité de l'enregistrement est périodiquement contrôlée par la mesure des intensités de réflexions spécifiques (appelées réflexions standards).

- *Diffractomètre 4 cercles à détecteur bidimensionnel CCD*

La géométrie de cet appareil est rigoureusement identique à celle décrite précédemment pour le diffractomètre *CAD4*. La différence fondamentale réside dans le fait que l'appareil est équipé d'un détecteur bidimensionnel, de type *CCD* (Charge-coupled device).

Enregistrement des images

Le mode d'enregistrement des intensités diffractées se trouve de ce fait totalement modifié, par rapport à un diffractomètre 4 cercles classique. En effet, par la rotation du cristal autour d'un axe particulier (f ou w), un nombre relativement important de réflexions

(dépendant de la densité de réflexions dans l'espace réciproque, et donc des paramètres de la maille élémentaire réciproque) peut traverser la sphère d'Ewald et être mesuré puisque le détecteur mesure simultanément sur un large domaine angulaire en $2q$ (dépendant de la distance cristal – détecteur, qui peut varier de 25 à 165 mm- et non plus à angle $2q$ fixe comme dans le cas du *CAD4*. Par ailleurs, le caractère 2D du détecteur ne réduit plus la mesure aux réflexions dans le plan équatorial.

La grande sensibilité du détecteur *CCD* permet de mesurer des cristaux de taille beaucoup plus petite ($\sim 5.10^{-3}$ mm³), ou de faible pouvoir diffractant. Les temps d'acquisition sur ce diffractomètre à détecteur bidimensionnel sont ainsi considérablement diminués par rapport à un diffractomètre classique (temps moyen d'un enregistrement = quelques heures).

La stratégie d'enregistrement des données (détermination et optimisation des conditions de balayage en fonction de la symétrie, de la grandeur de la maille élémentaire et de la partie de la sphère d'Ewald que l'on veut mesurer) a été réalisée à partir du programme COLLECT (Nonius 1998) [1]. Dans la plupart des cas, un balayage en f (à $k = 0$) sera effectué, suivi de divers balayages (« scans ») en w (à $k \neq 0$) pour compléter la sphère.

Intégration des images :

L'étape suivante consiste alors à intégrer toutes les réflexions présentes sur la totalité des images enregistrées. Cette liste de réflexions est générée à partir de la connaissance de la maille élémentaire et de son réseau de Bravais, et de la matrice d'orientation associée (matrice permettant le passage de l'espace cristallographique au référentiel physique du goniomètre). Le procédé d'intégration des taches de diffraction sur l'ensemble des images enregistrées est réalisé à l'aide du logiciel DENZO [2]. Il est alors possible d'adapter la taille des boîtes d'intégration (nécessaire à la définition du bruit de fond et de la largeur des taches) à chaque cristal, c'est à dire en fonction de la forme et de la largeur des taches de diffraction, mais aussi de la distance entre les taches, de manière à éviter le recouvrement des boîtes d'intégration.

b/ Réduction des données et correction d'absorption

La détermination des positions atomiques dans la maille cristalline est directement liée à la connaissance des facteurs de structure $F(hkl)$, qui peuvent être déduits de la mesure des intensités intégrées $I(hkl)$ par la relation :

$$I(hkl) = S.L(hkl).P(hkl).A(hkl).|F(hkl)|.|F^*(hkl)| \quad (13)$$

avec : S : facteur d'échelle ($S = \sum |F_{calc}(\vec{H})|^2 / \sum |F_{obs}(\vec{H})|^2$);

$L(hkl)$: facteur de Lorentz, traduisant l'influence de la vitesse à laquelle un nœud du réseau réciproque traverse la sphère d'Ewald ;

$P(hkl)$: facteur de polarisation, caractérisant la polarisation du rayonnement de rayons X diffracté (par le cristal et également par le monochromateur) ;

$A(hkl)$: facteur d'absorption, traduisant l'atténuation de l'intensité du rayonnement X par le milieu qu'il traverse $A(hkl)$ dépend du coefficient d'absorption linéaire

m et du chemin optique du faisceau dans le cristal. Pour une réflexion de Bragg donnée, le faisceau réfléchi est atténué par un facteur de transmission $T(hkl)$ tel que :

$$T(hkl) = \frac{1}{A(hkl)} = \frac{1}{V} \int_V \exp[-\mathbf{m}(i+d)]. dV \quad (14)$$

où V représente le volume du cristal et $i+d$ le chemin optique parcouru par le faisceau.

Cette intégrale peut être calculer numériquement dans le cas idéal d'un cristal de forme très simple (sphère, cylindre) ou bien dans le cas où l'on peut définir parfaitement le faciès du cristal (ex. : NUMABS [5]). Cependant, dans la plupart des cas le faciès n'est défini qu'approximativement et ce calcul ne peut être réalisé rigoureusement. Des corrections d'absorption peuvent alors être réalisées en faisant appel à des méthodes semi-empirique (évaluation de $T(hkl)$ en faisant varier l'angle ψ pour une réflexion donnée : PSI SCANS [6]) ou empirique (ex. : *i/* SORTAV [7], basé sur l'analyse des intensités des réflexions équivalentes et redondantes ; *ii/* DIFABS [8], basé sur l'analyse des différences entre les facteurs de structure calculés et observés et qui est donc très dépendant du modèle structural).

Dans le cas de données enregistrées avec le diffractomètre KappaCCD Nonius, la liste des intensités intégrées $\{I(hkl)\}$ comprend de nombreuses réflexions redondantes (même réflexion (hkl) apparaissant sur différentes images) et équivalentes dans la symétrie du cristal. Une procédure de mise à l'échelle des images peut alors être entreprise (programme SCALEPACK [2]) de manière à minimiser par une procédure de moindres carrés les écarts entre les intensités des familles de réflexions redondantes et équivalentes. Un fichier contenant une liste de réflexions indépendantes dans la symétrie choisie peut alors être généré.

c/ Qualité des mesures

Pour contrôler la qualité des intensités mesurées et des corrections apportées, un facteur d'accord $R_{int\ erne}$ est calculé pour l'ensemble des m' groupes de réflexions de symétrie équivalentes :

$$R_{int\ erne}(I) = \frac{\sum_{i=1}^{m'} \left(\sum_{j=1}^{m(i)} |I_j - \langle I(i) \rangle| \right)}{\sum_{i=1}^{m'} \left(\sum_{j=1}^{m(i)} (I_j) \right)} \quad (15.1)$$

avec

$$\langle I(i) \rangle = \frac{1}{m(i)} \cdot \sum_{j=1}^{m(i)} I_j \quad (15.2)$$

où $\langle I(i) \rangle$ représente l'intensité moyenne du groupe de réflexions i (comportant $m(i)$ réflexions).

d/ Résolution et affinement

Les structures cristallographiques ont été résolues par les « méthodes directes » (détermination de la phase associée à chaque facteur de structure $F(hkl)$) à l'aide des programmes SIR97 [7], SHELXS-97 [8] ou encore MULTAN [9].

Les différents paramètres structuraux ont été affinés par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme SHELXL-97 [10], CRYSTALS [11], JANA [12] ou bien MOLEN [7]. Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide des programmes ORTEP [13], ORTEP3 [14], CAMERON [15], DIAMOND [16] ou CaRIne. Les ellipsoïdes de déplacement atomique anisotrope ont été représentées avec une probabilité de présence de xx %..

Références:

- 1 COLLECT: KappaCCD software. Nonius BV, Delft, The Netherlands, Nonius (1998)
- 2 DENZO, SCALEPACK: Otwinowski, Z. and Minor, W, (1997). *In Methods in Enzymology, 276, edited by C.W. Carter, Jr. & R.M. Sweet pp. 307-326, New York:Academic Press*
- 3 NUMABS: Coppens, P (1970). *In Crystallographic Computing, edited by F.R. Ahmed, S.R. Hall & C.P. Huber, pp. 255-270. Copenhagen, Munksgaard Publishers, Ltd.*
- 4 PSISCANS - A. C. T. North, D. C. Phillips and F. S. Mathews, Acta. Crystallogr. Sect A, 1968, 24, 351-359
- 5 SORTAV : Blessing R.H. (1995), Acta Cryst. A51, 33-38
- 6 DIFABS - N. Walker and D. Stuart, Acta Crystallogr., Sect A 1983, 39, 158-166
- 7 SIR97: Altomare A., Burla M.C., Camalli M., Cascarano G., Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A.G.G., Polidori G., Spagna R., *J. of Applied Cryst. 1999, 32, 115-119*
- 8 *SHELXS-97 : Program for Crystal Structure Solution* , G.M. Sheldrick, University of Göttingen, Göttingen, 1997
- 9 MOLEN C.K. Fair : *An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis*. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1990
- 10 *SHELXL-97 : Programs for Crystal Structure Refinement*, G.M. Sheldrick, University of Göttingen, Göttingen, 1997
- 11 *CRYSTALS*, Watkin, D.J. Prout, C.K., Carruthers, J.R., Betteridge, P.W. Cooper, R.I. (1999), *CRYSTALS Issue 11*. Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, Oxford, UK
- 12 *Petricek, V. & Dusek, M. (2000). The crystallographic computing system JANA2000. Institute of Physics, Praha, Czech Republic*
- 13 C.K. Johnson, *ORTEP II : report ORNL-5138*, Oak-Ridge National Laboratory, TN, 1976
- 14 ORTEP3 for Windows - Farrugia, L. J. (1997) *J. Appl. Cryst.* 30, 565
- 15 Watkin, D.J. Prout, C.K., Pearce, L.J. (1996). CAMERON, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, Oxford, UK.
- 16 DIAMOND - Visual Crystal Structure Information System, William T. Pennington, *J. Appl. Cryst.* (1999), 32, 1028-1029