

# Analyse structurale par diffraction x monocristal

**Sébastien Pillet**

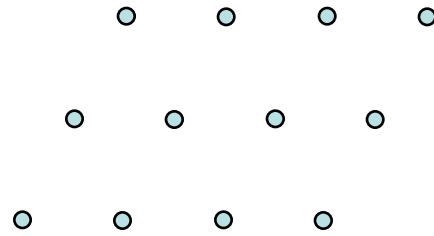
**Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations  
Université de Lorraine**



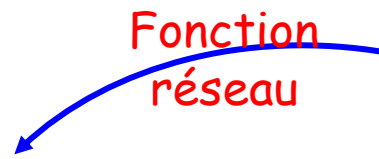
# Un cristal



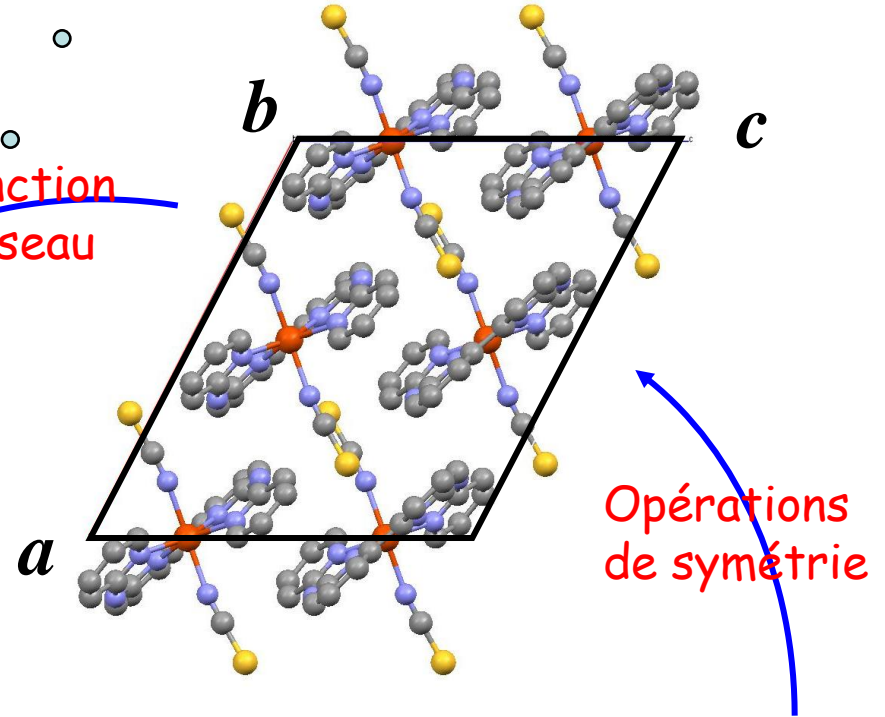
Objet ordonné  
 $N \sim 10^{18}$  atomes



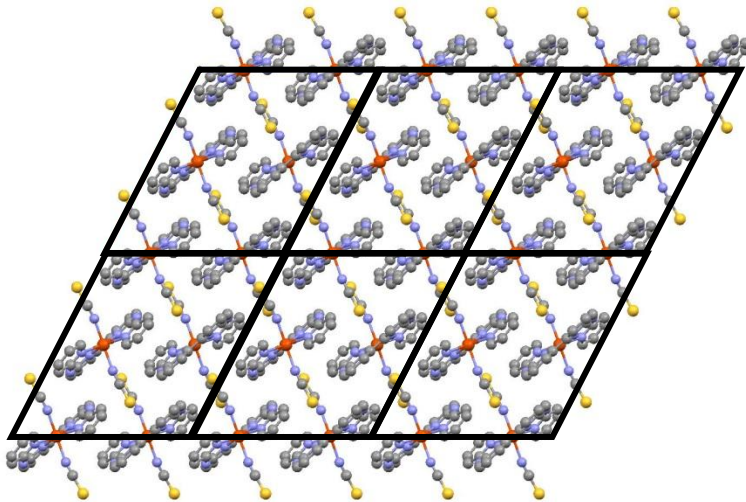
Fonction  
réseau



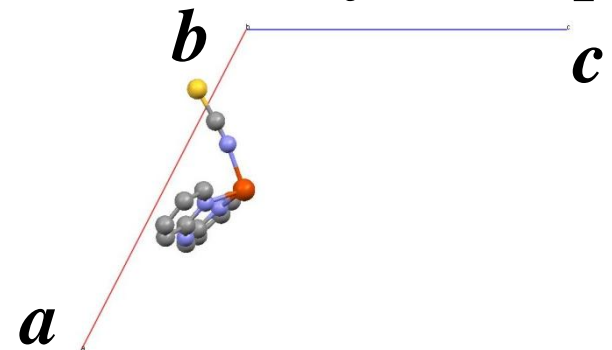
## Maille cristalline



Opérations  
de symétrie



## Unité asymétrique

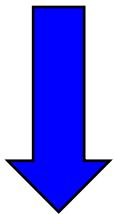
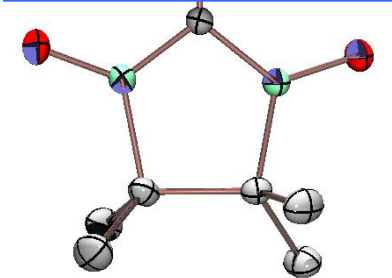
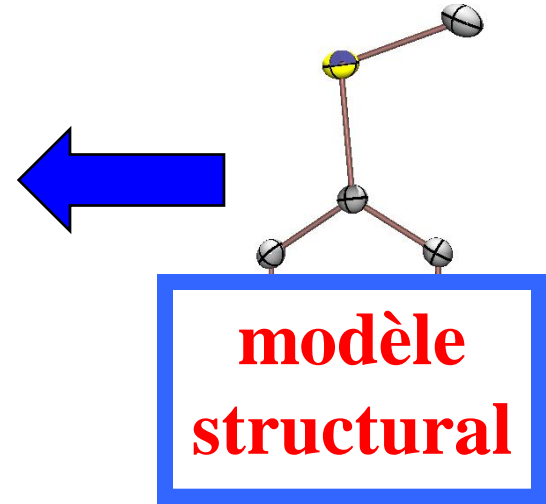


1. Unité asymétrique = motif de base
2. Invariance par translation (périodicité  $x, y, z$ )
3. Objet supposé infini
4. Idéalement imparfait (grains mosaïques)
5. Défauts et impuretés ne modifient pas l'ordre

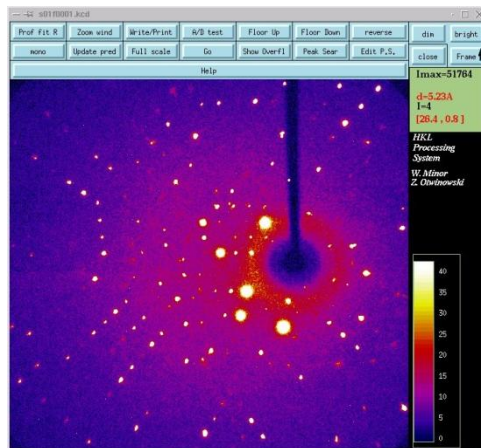
# Utilité de la diffraction x monocristal



Relation  
structure/propriétés

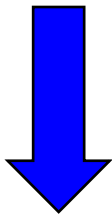


**DRX**



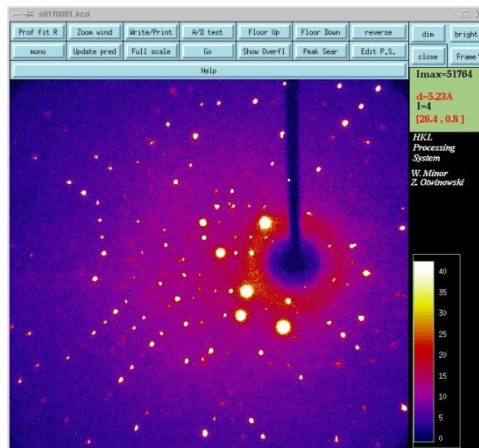
$$\left\{ \vec{H}, I(\vec{H}), \sigma(I(\vec{H})) \right\}$$

# Utilité de la diffraction x monocristal

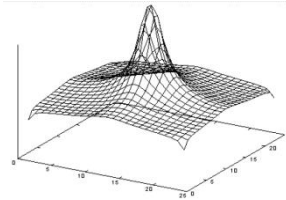
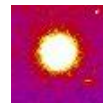


DRX

1. Mesure de diffraction
2. Indexer les réflexions de Bragg
3. Intégrer les réflexions
4. Réaliser des corrections  
(absorption, polarisation, ...)
5. Réduire les données



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

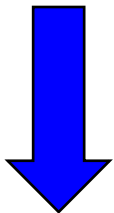
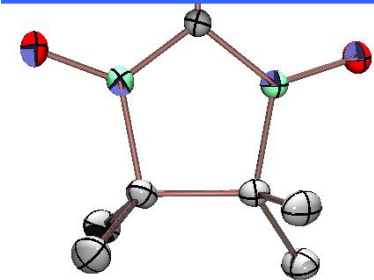
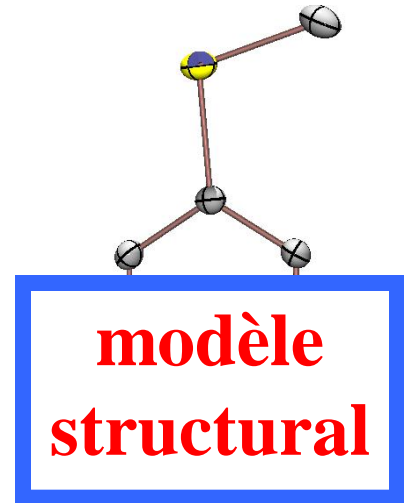


$$\left\{ \vec{H}, I(\vec{H}), \sigma(I(\vec{H})) \right\}$$

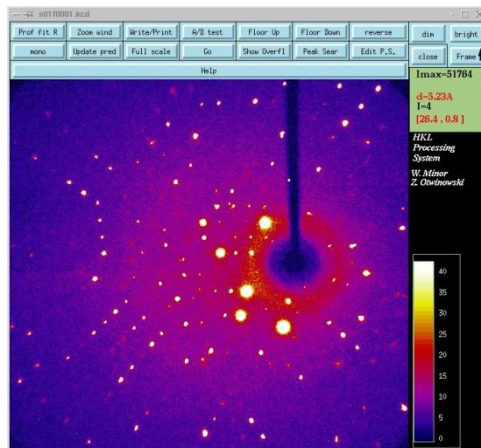
# Utilité de la diffraction x monocristal



6. Déterminer
7. Affiner la structure cristalline



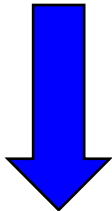
**DRX**



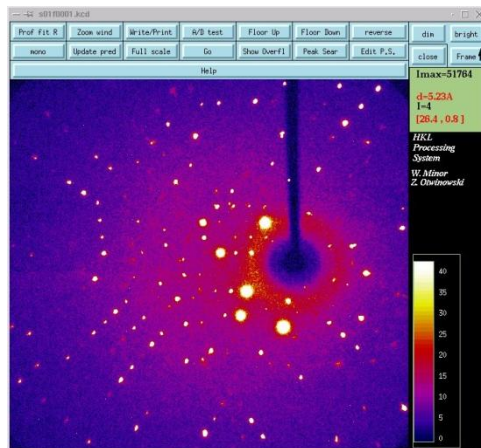
$$\left\{ \vec{H}, I(\vec{H}), \sigma(I(\vec{H})) \right\}$$



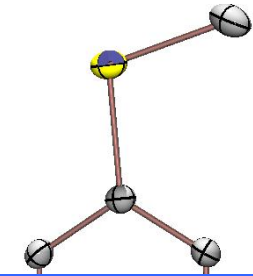
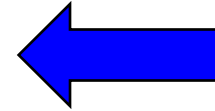
# Utilité de la diffraction x monocristal



**DRX**

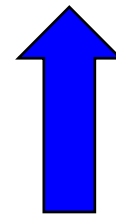
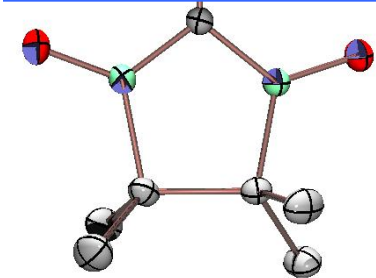


**8. Exploitation**  
Paramètres physiques  
+ déviation standard



**modèle  
structural**

Symétrie  
Distances de liaison  
Angles de liaison  
Désordre  
Agitation thermique



à l'équilibre thermodynamique  
ou hors équilibre



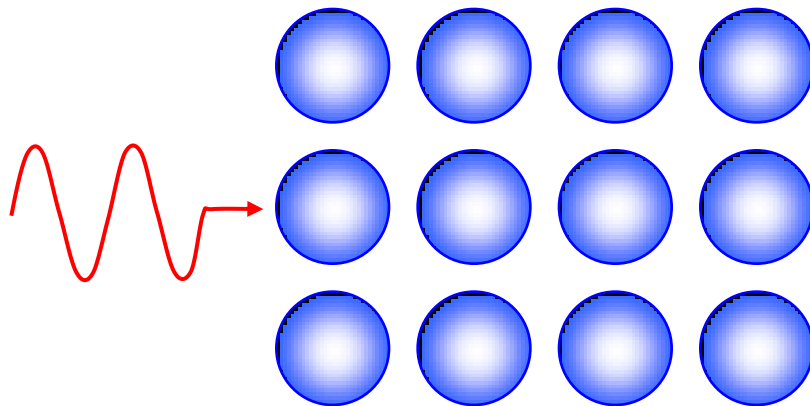
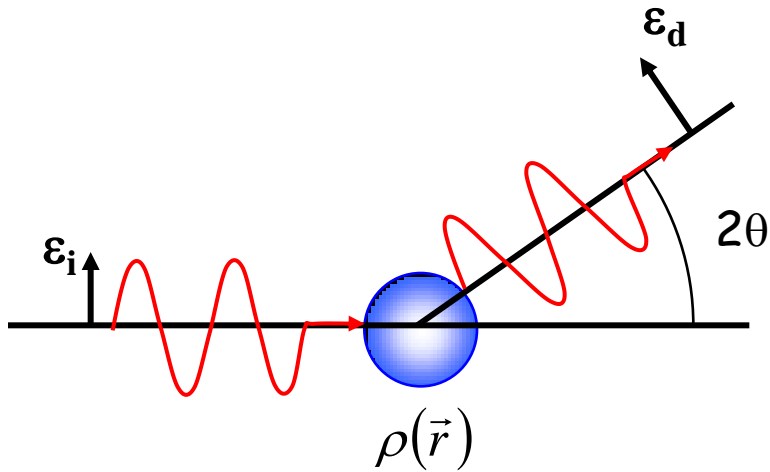
$$\left\{ \vec{H}, I(\vec{H}), \sigma(I(\vec{H})) \right\}$$

# Principe de la diffraction x monocristal

## Diffusion élastique Thomson

Processus radial

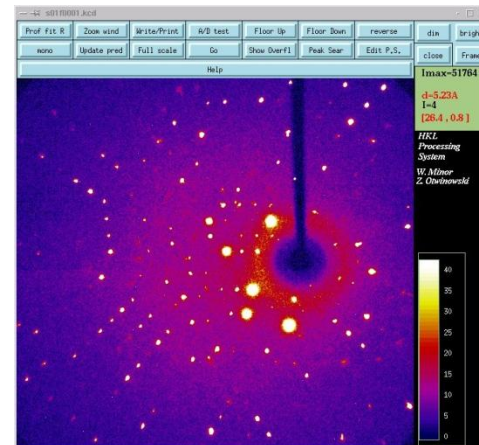
$$\lambda [\text{\AA}] = \frac{12.398}{\varepsilon [\text{keV}]} \quad k_i = k_d (\lambda_i = \lambda_d)$$



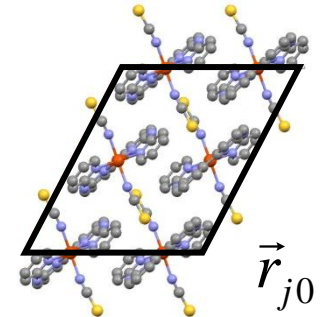
système périodique

## Diffraction

(interférences constructives entre les ondes diffusées par tous les électrons du matériau)



# Le facteur de structure de la maille

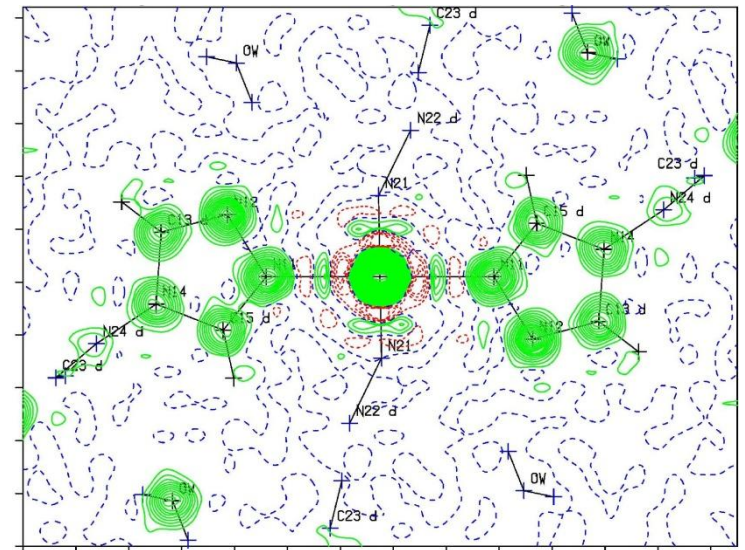


Objet diffusant :  $\rho_{maille}(\vec{r})$

TF

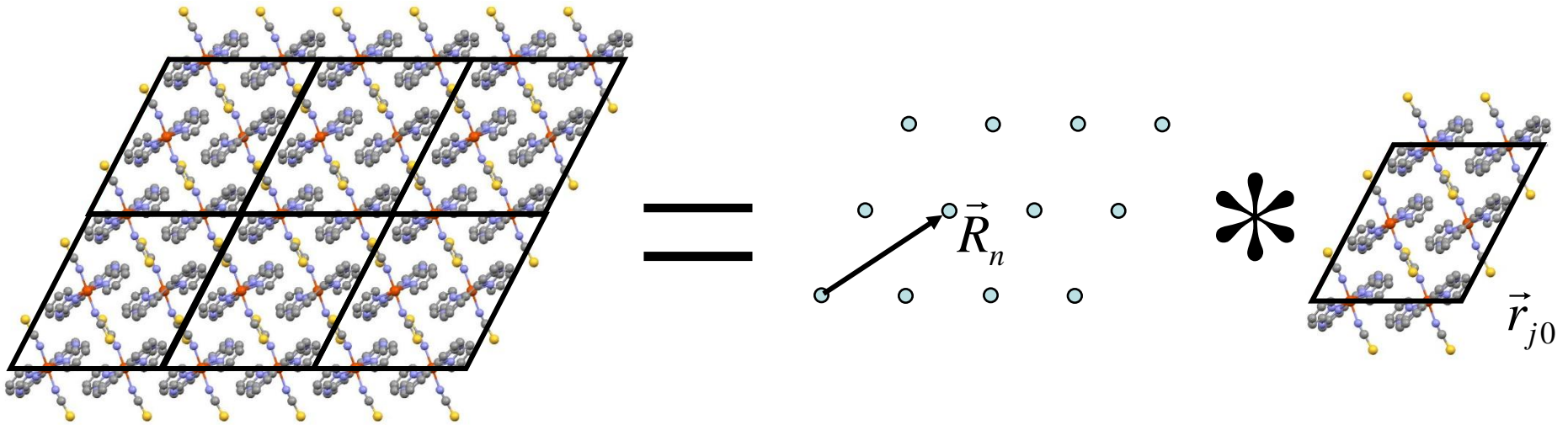
$$\rho_{maille}(\vec{r}) = \sum_j^{maille} \rho_j(\vec{r})$$

$$F_{maille}(\vec{H}) = \sum_j^{maille} f_j e^{2i\pi\vec{H}\cdot\vec{r}_{j0}}$$





# Le facteur de structure et la fonction d'interférence



$$\vec{r}_{jn} = \vec{r}_{j0} + \vec{R}_n$$

Périodicité du cristal

TF

$$\rho_{cristal}(\vec{r}) = \sum_{cristal} \rho_{atomique}(\vec{r}) = \left[ \sum_{u,v,w=-\infty}^{+\infty} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{u,v,w}) \right] * \left[ \sum_{maille} \rho_{atomique}(\vec{r}) \right]$$

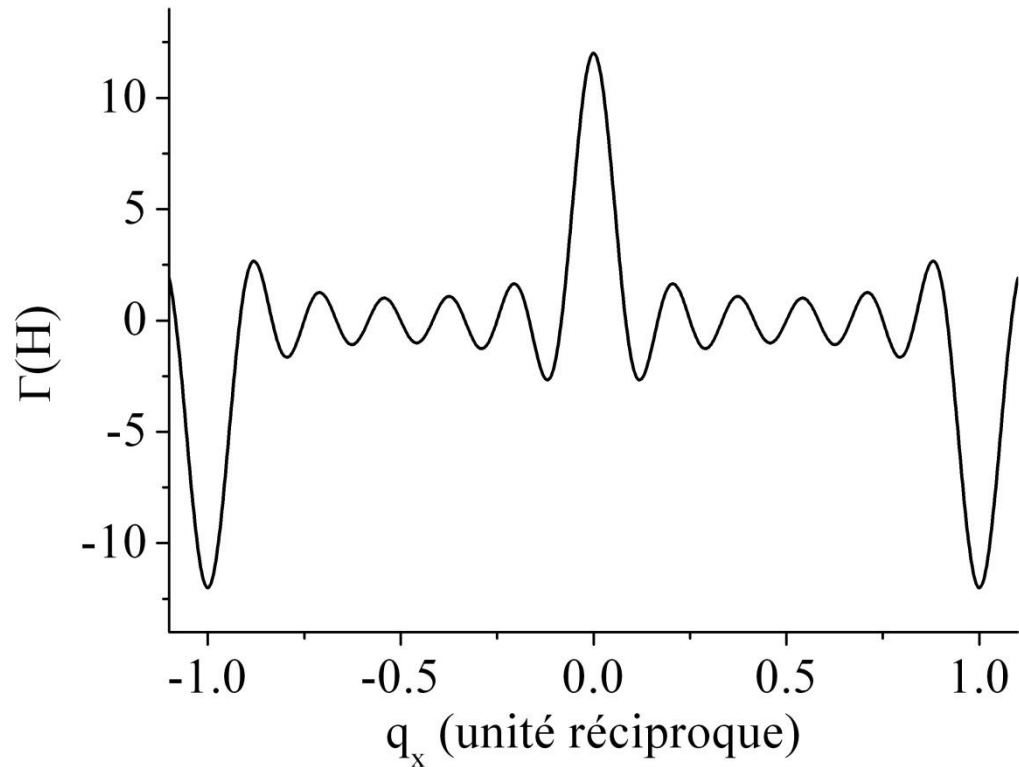
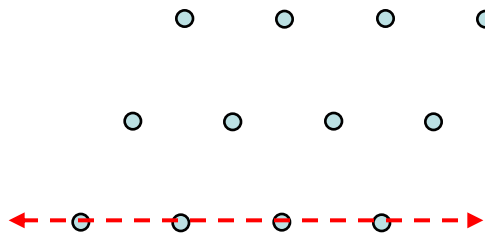
$$F_{cristal}(\vec{H}) = \sum_{n_a} \sum_{n_b} \sum_{n_c} \sum_{j}^{maille} f_j e^{2i\pi\vec{H} \cdot \vec{r}_{jn}}$$

$$= \sum_{n_a} \sum_{n_b} \sum_{n_c} e^{2i\pi\vec{H} \cdot (x_n \vec{a} + y_n \vec{b} + z_n \vec{c})} \cdot \sum_j^{maille} f_j e^{2i\pi\vec{H} \cdot \vec{r}_{j0}} = \Gamma(\vec{H}) \cdot F_{maille}(\vec{H})$$

# Fonction d'interférence

$$\Gamma(\vec{H}) = \sum_{n_a} \sum_{n_b} \sum_{n_c} e^{2i\pi\vec{H}\cdot(x_n\vec{a}+y_n\vec{b}+z_n\vec{c})} = \frac{\sin(\pi n_a q_x)}{\sin(\pi q_x)} \frac{\sin(\pi n_b q_y)}{\sin(\pi q_y)} \frac{\sin(\pi n_c q_z)}{\sin(\pi q_z)}$$

$$\vec{H} = q_x \vec{a}^* + q_y \vec{b}^* + q_z \vec{c}^*$$



Présente des extrema pour des valeurs entières de h, k, l

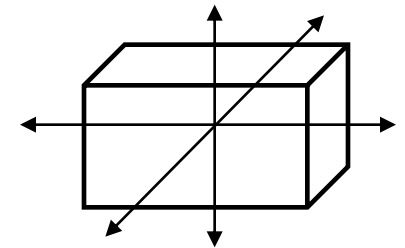
# Effet de taille finie

Effet de taille finie sur le processus de diffraction :

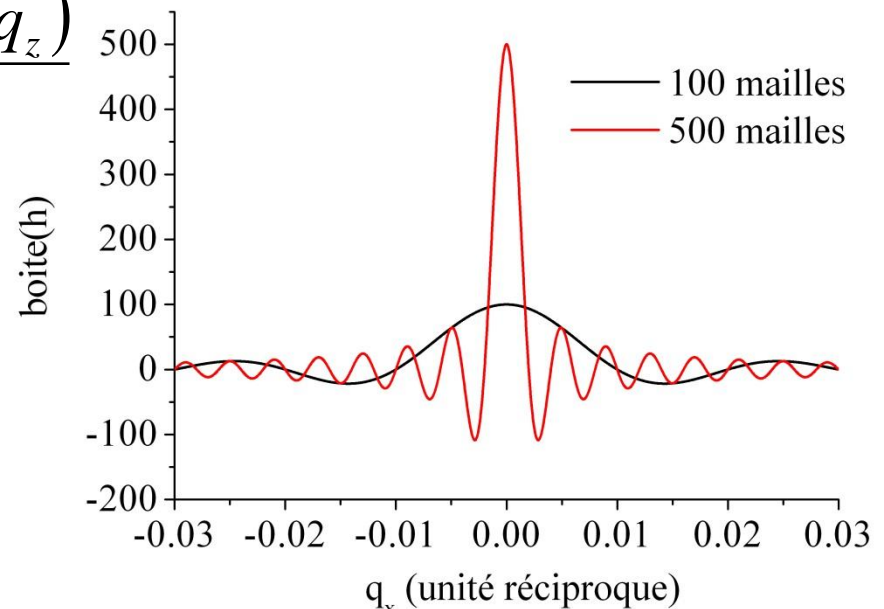
$$\rho_{cristal}(\vec{r}) = \rho_{cristal\infty}(\vec{r}) \cdot [\text{boite}(\vec{r})] = \left[ \sum_{u,v,w=-\infty}^{+\infty} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{u,v,w}) \right] * \left[ \sum_{\text{maille}} \rho_{atomique}(\vec{r}) \right] \cdot [\text{boite}(\vec{r})]$$

TF

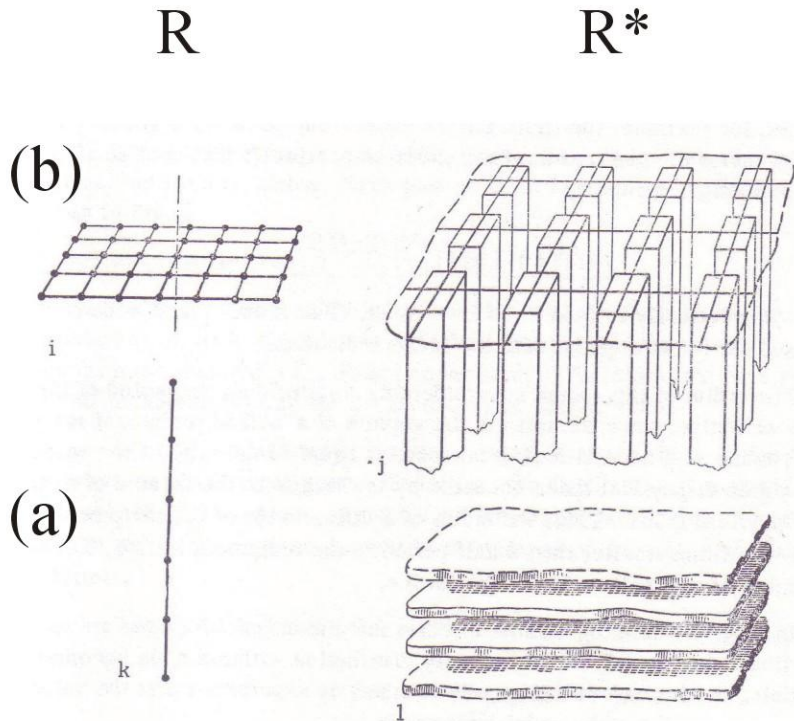
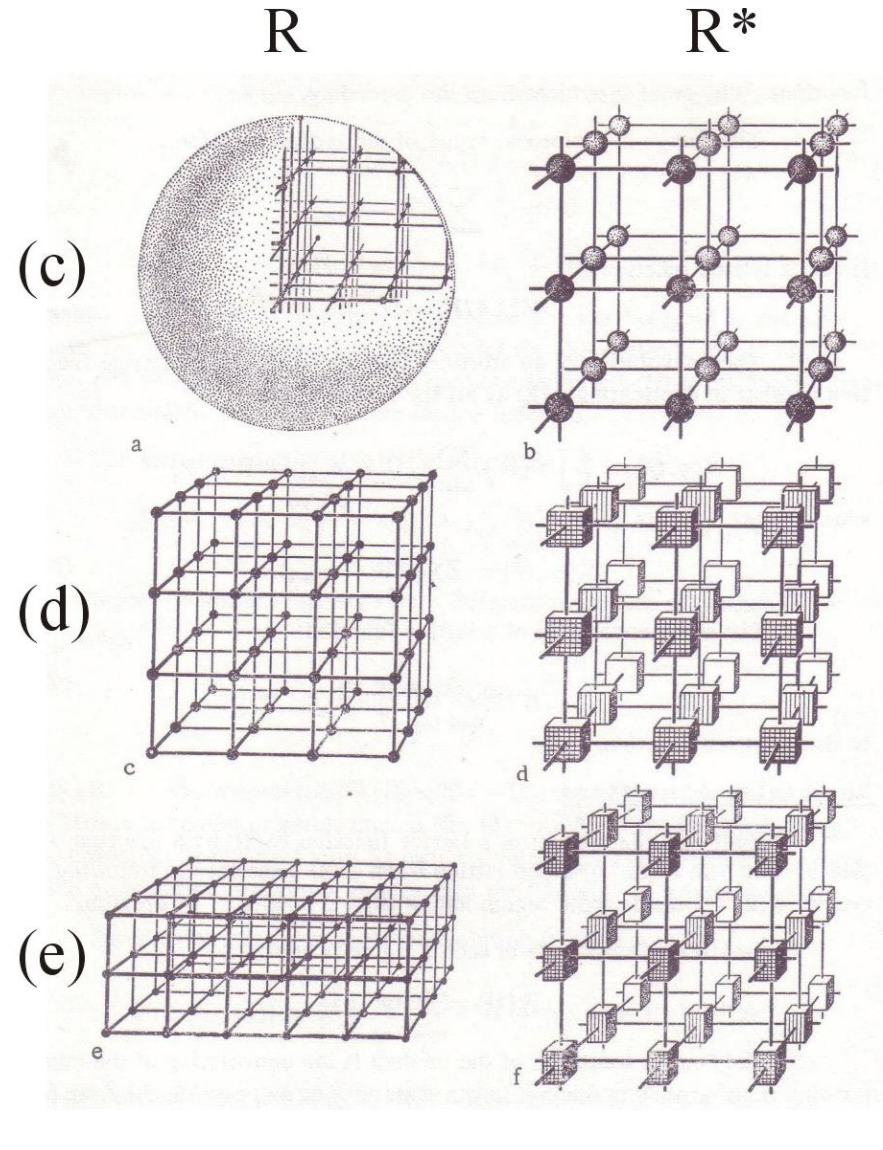
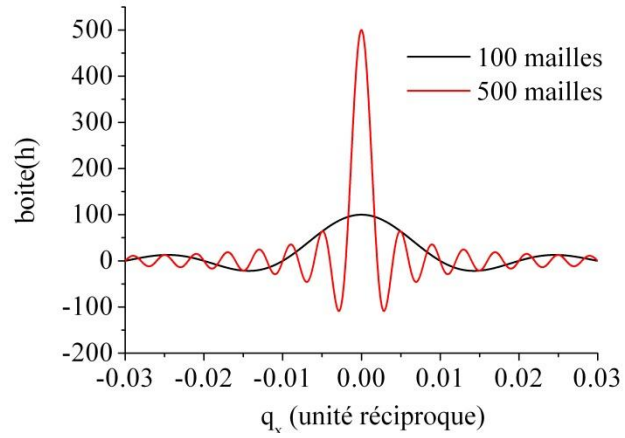
$$F_{cristal}(\vec{H}) = \Gamma(\vec{H}) \cdot F_{maille}(\vec{H}) * B(\vec{H})$$



$$B(\vec{H}) = \frac{\sin(\pi L_a q_x)}{\pi q_x} \frac{\sin(\pi L_b q_y)}{\pi q_y} \frac{\sin(\pi L_c q_z)}{\pi q_z}$$



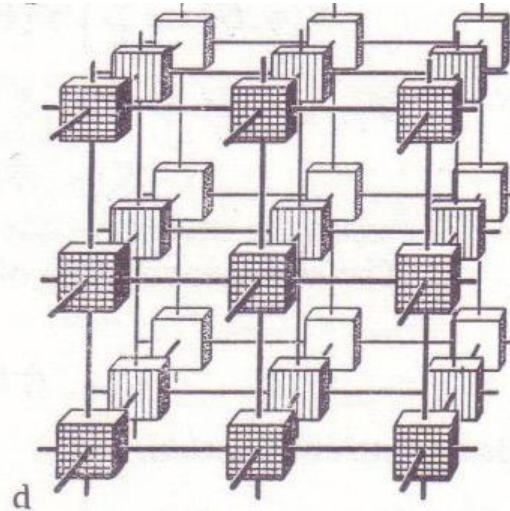
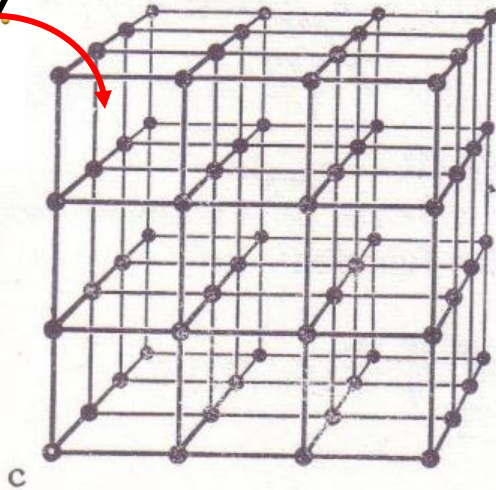
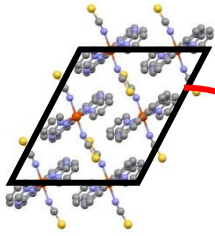
# Réseau réciproque associé à un monocristal





# Principe d'une mesure de diffraction x monocristal

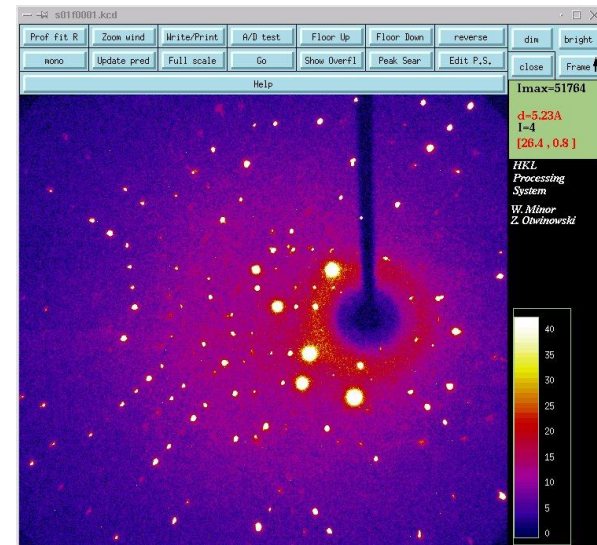
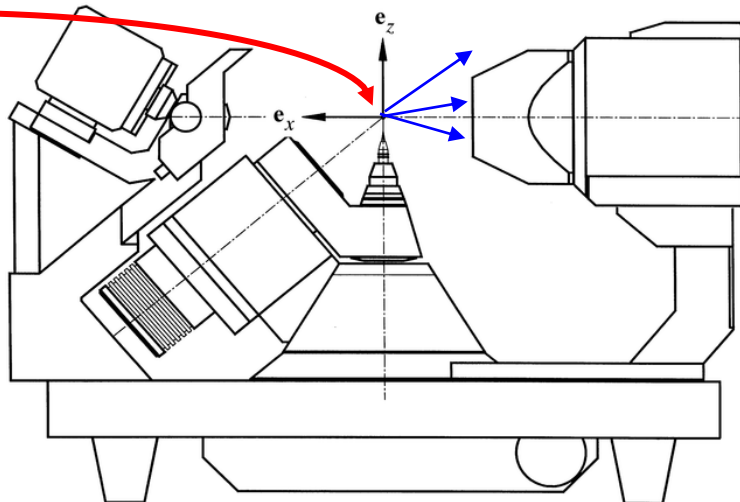
$$F_{\text{cristal}}(\vec{H}) = F(\vec{H}) \cdot \Gamma(\vec{H})$$



Position des pics  
=  
Paramètres de maille

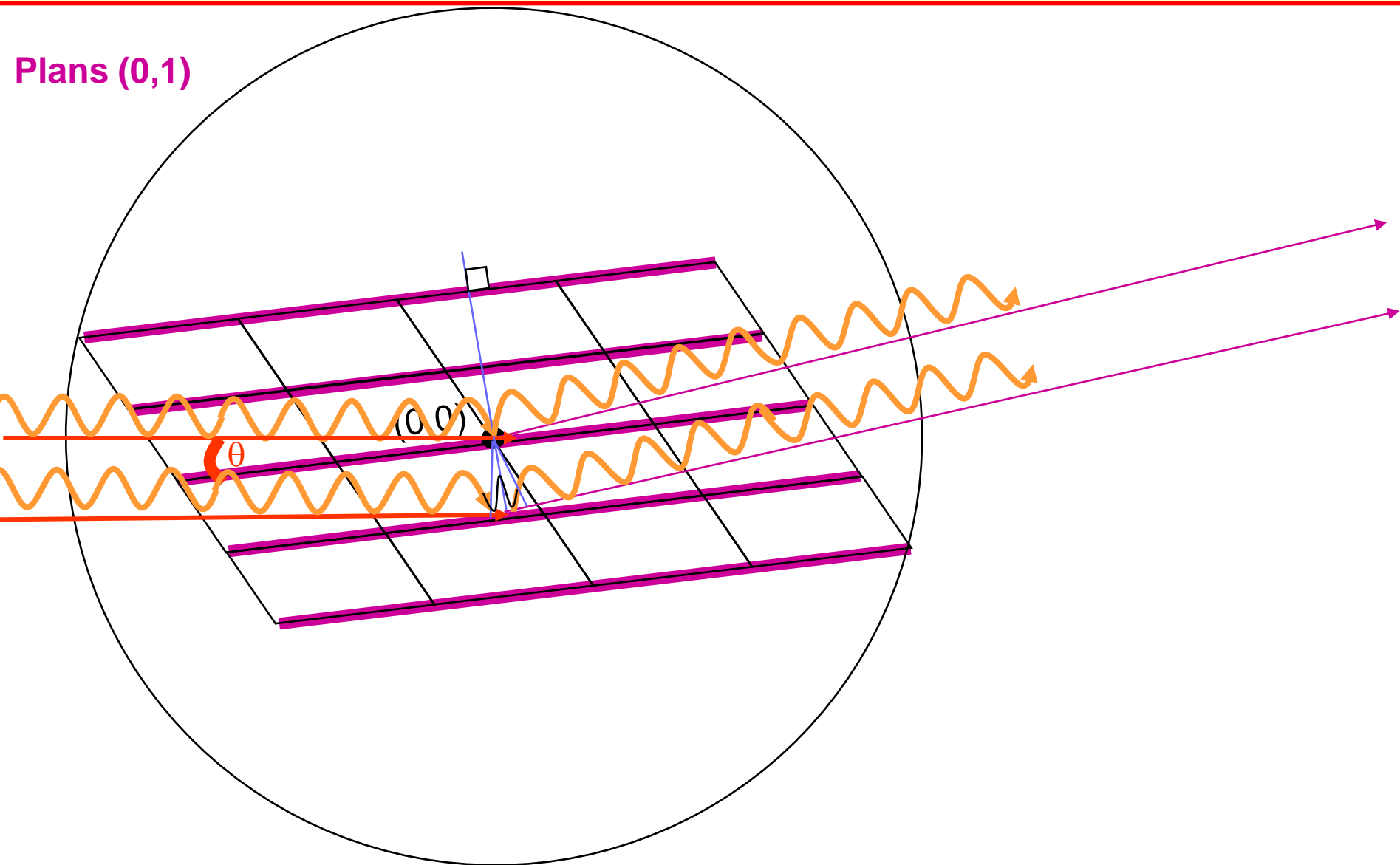
Intensité des pics  
=  
Contenu de la maille

Forme des pics  
=  
Microstructure

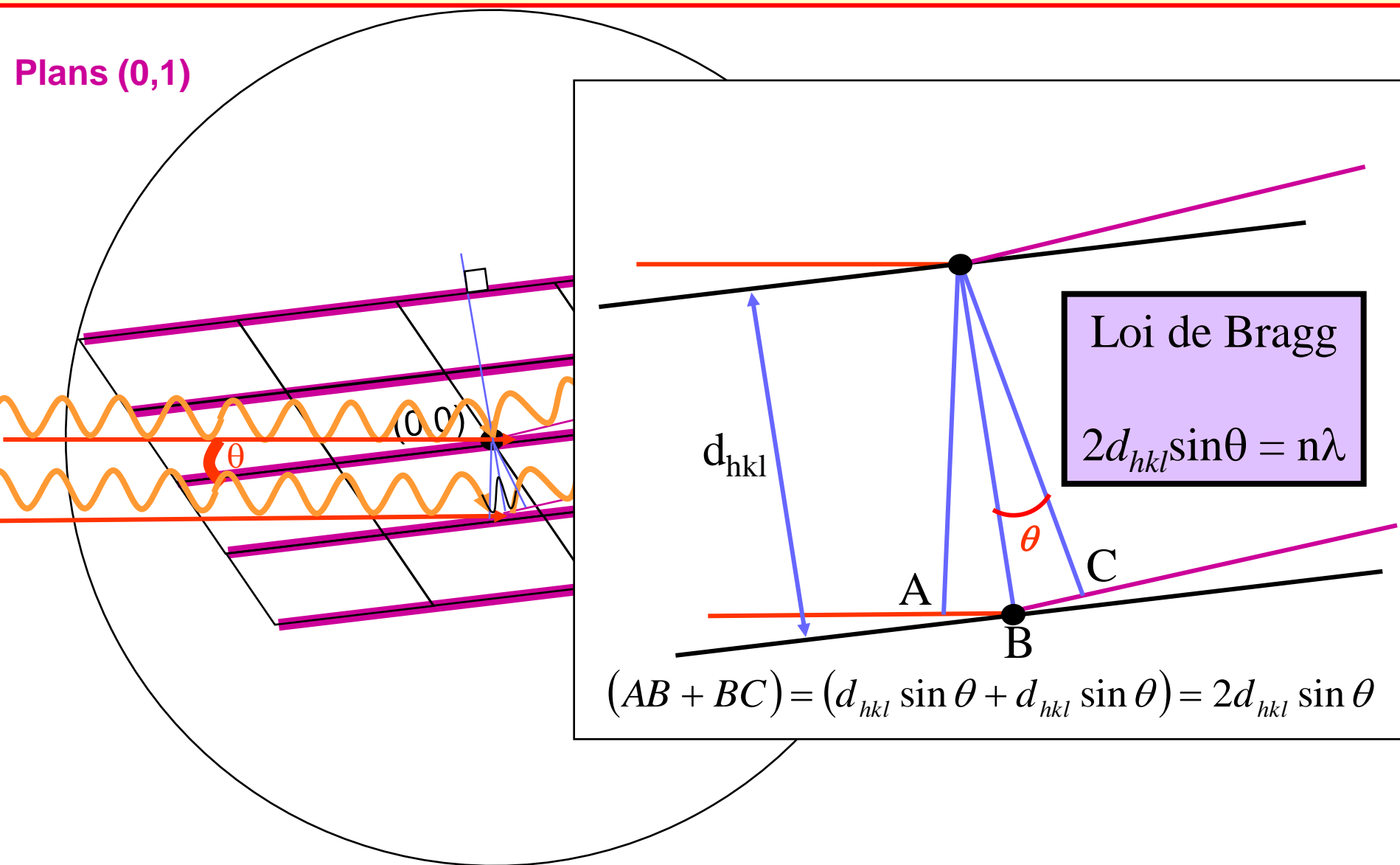




# Géométrie de la diffraction, condition de Bragg

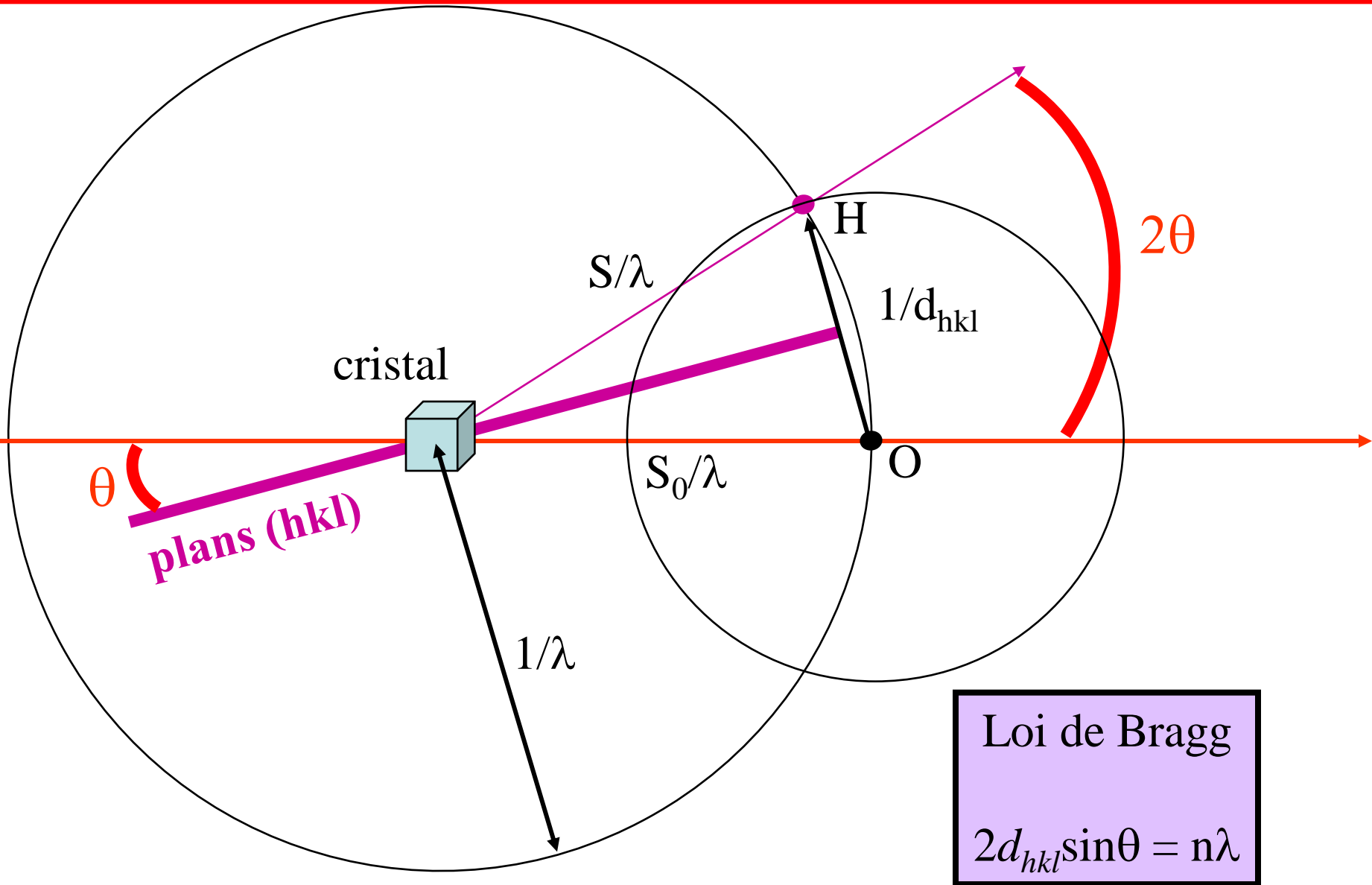


# Géométrie de la diffraction, condition de Bragg

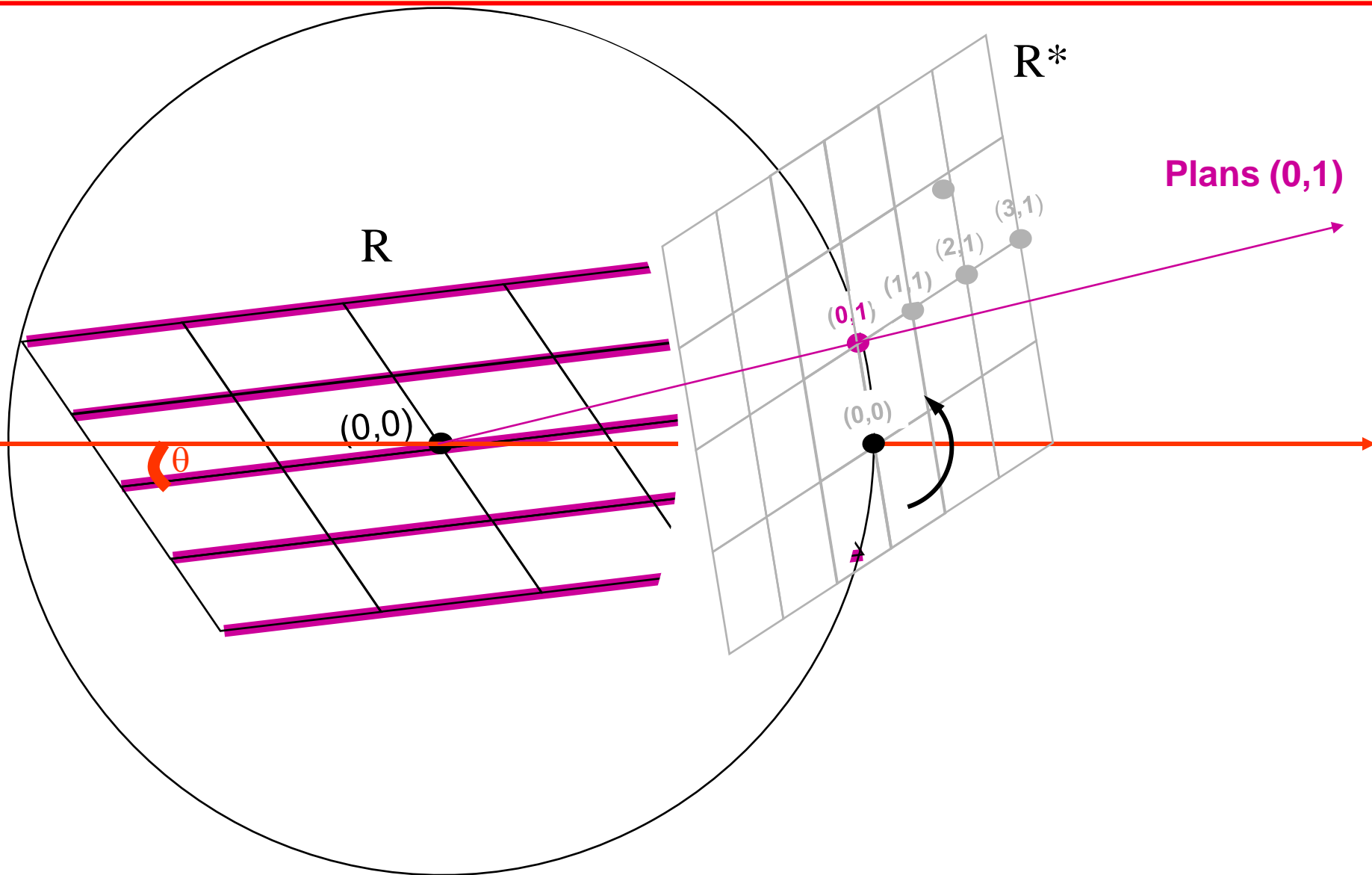


Condition de Bragg : la différence de chemin entre les 2 ondes doit être un nombre entier de fois la longueur d'onde pour obtenir des interférences constructives

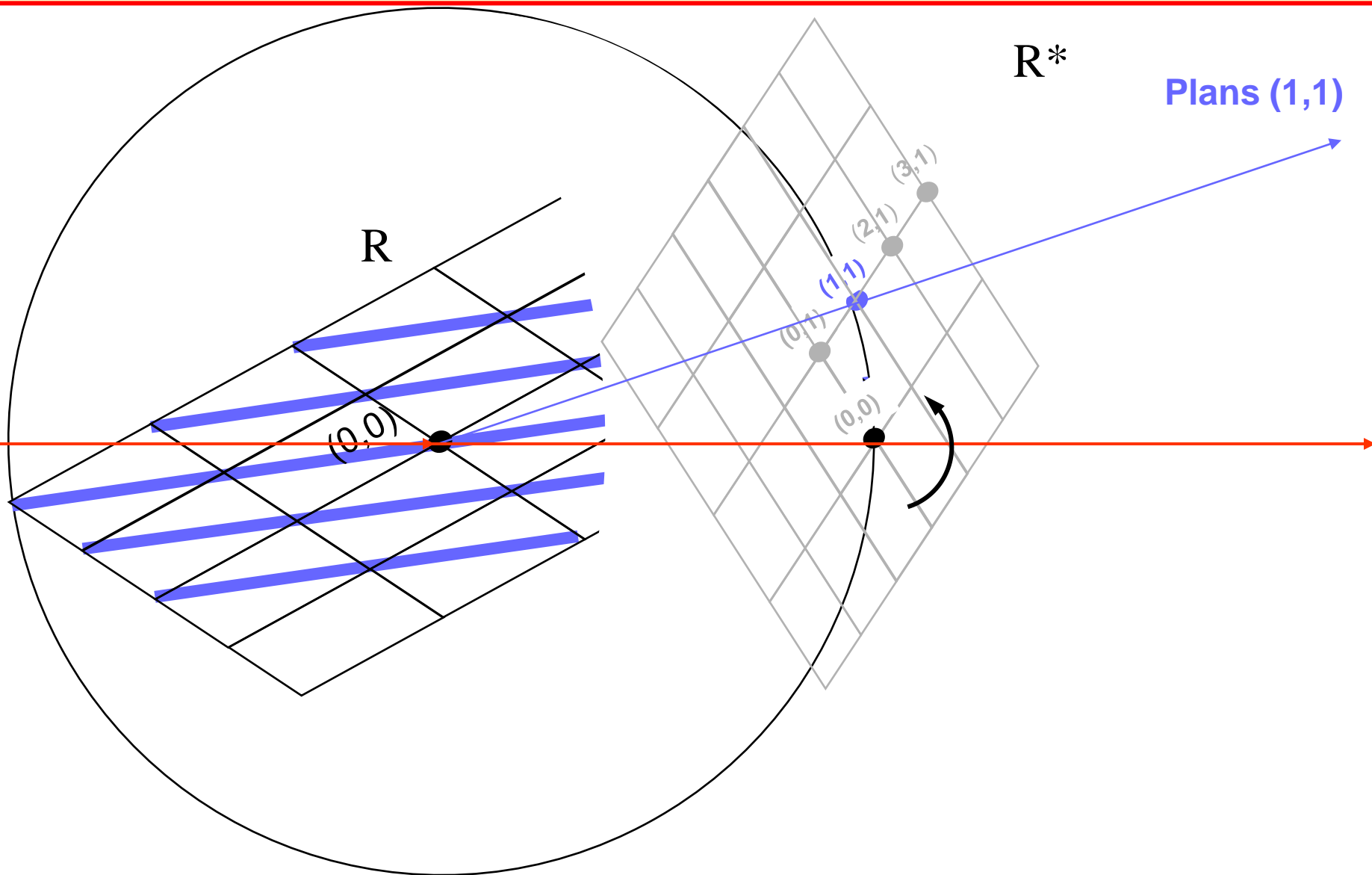
# Géométrie de la diffraction, construction d'Ewald



# Géométrie de la diffraction, construction d'Ewald

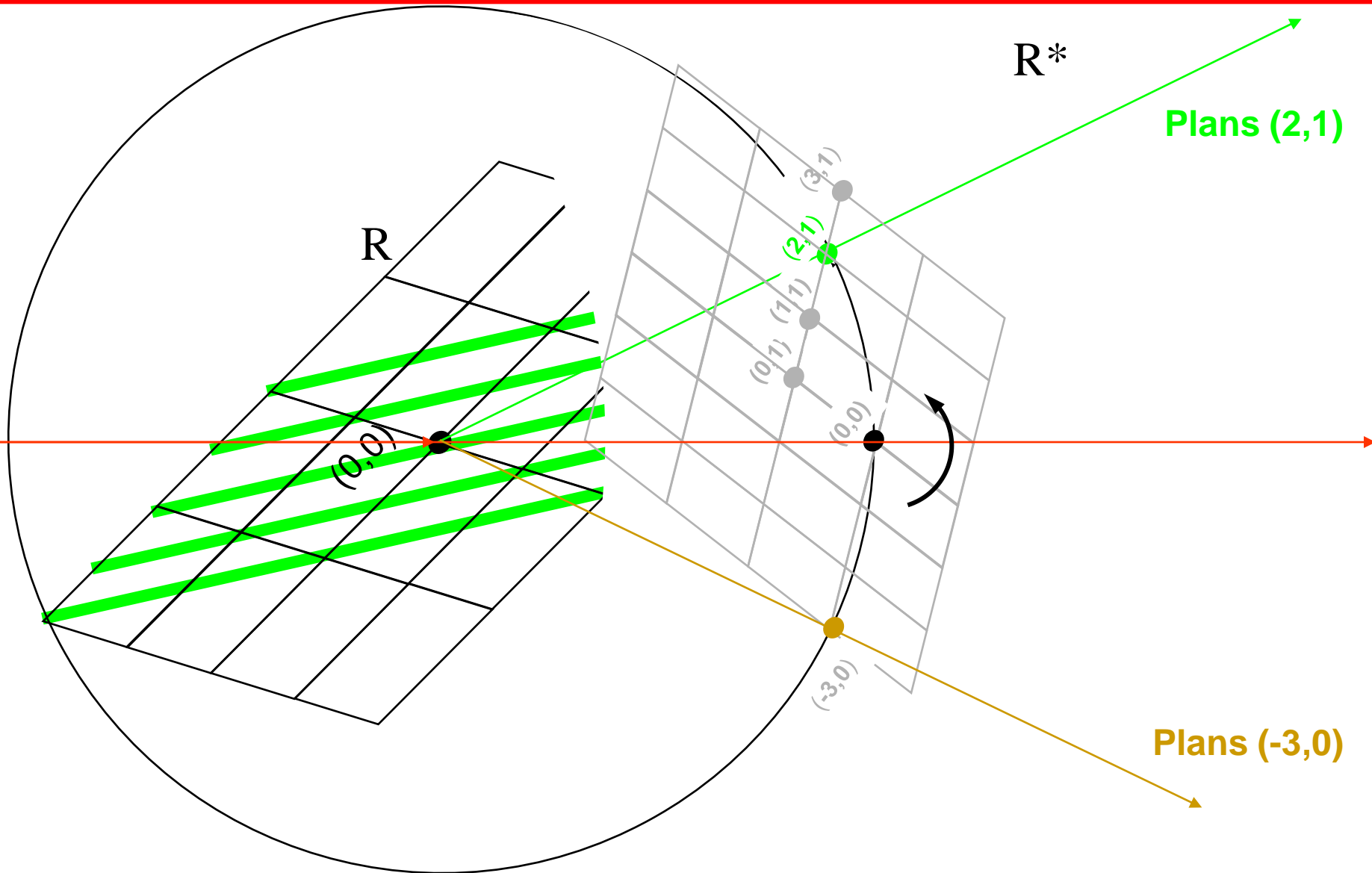


# Géométrie de la diffraction, construction d'Ewald

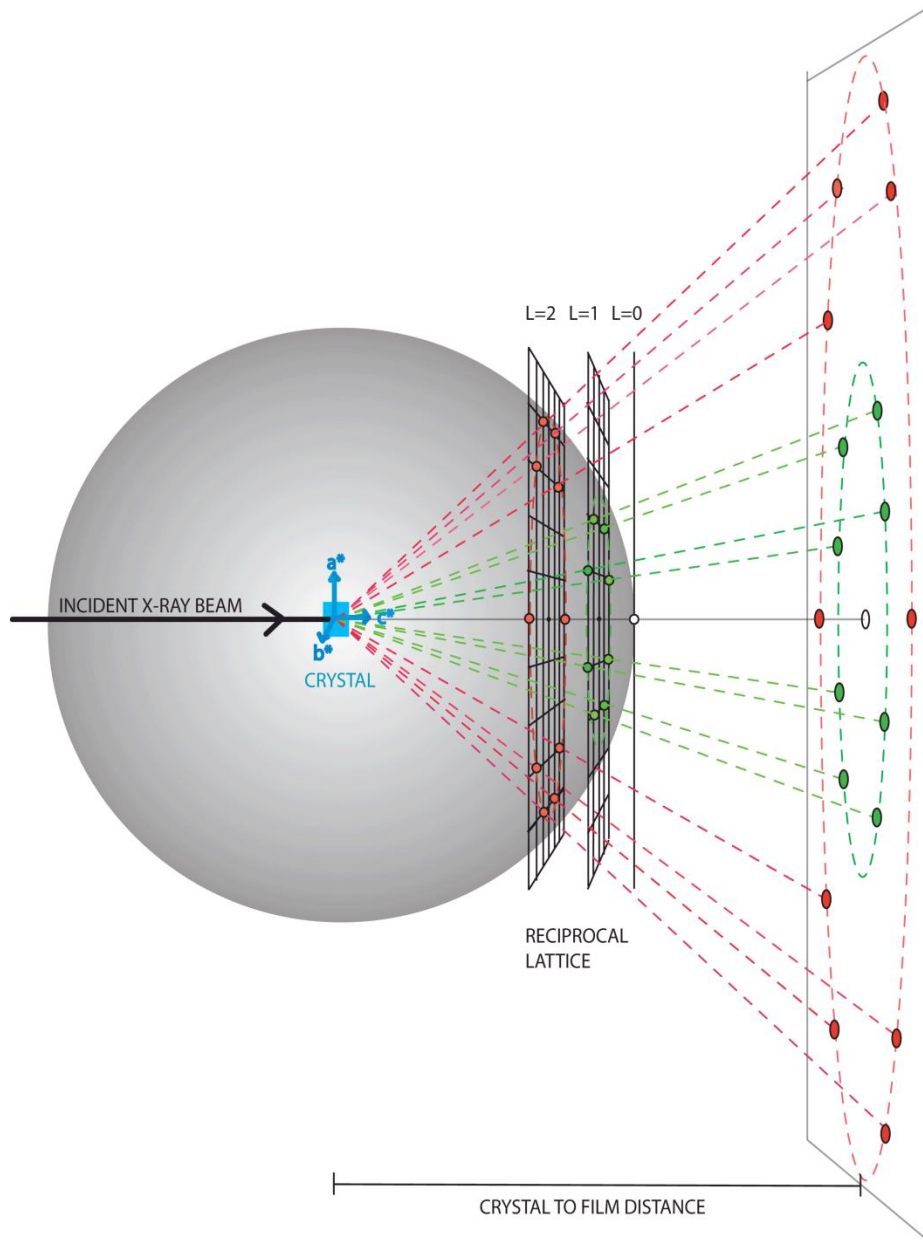




# Géométrie de la diffraction, construction d'Ewald



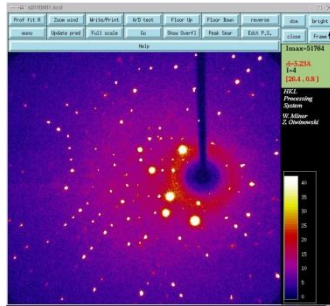
# Enregistrement d'images de diffraction



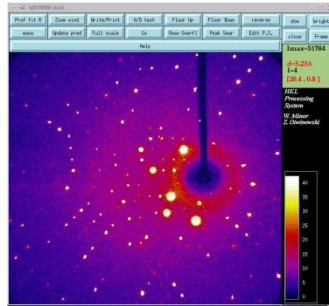
animation

# Enregistrement d'images de diffraction

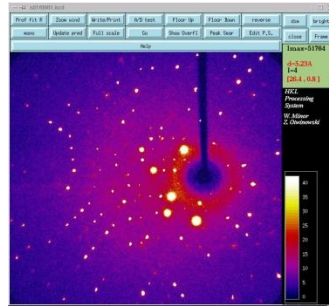
$0 < \omega < 1$



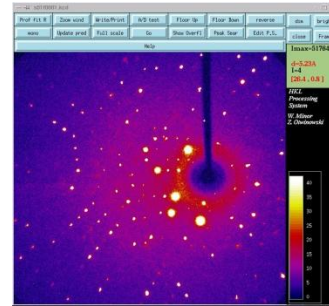
$1 < \omega < 2$



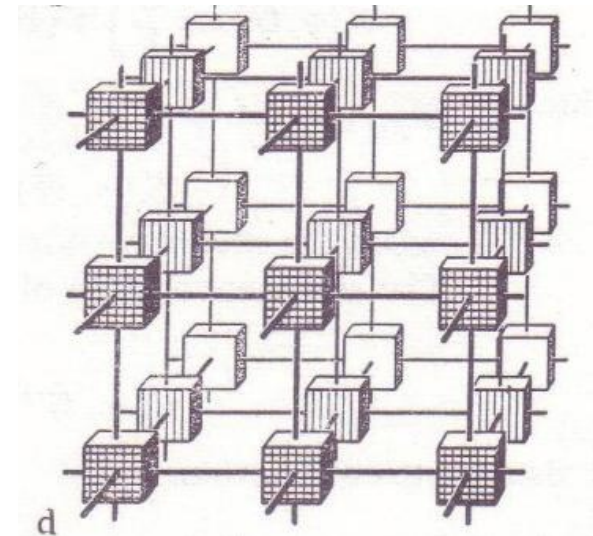
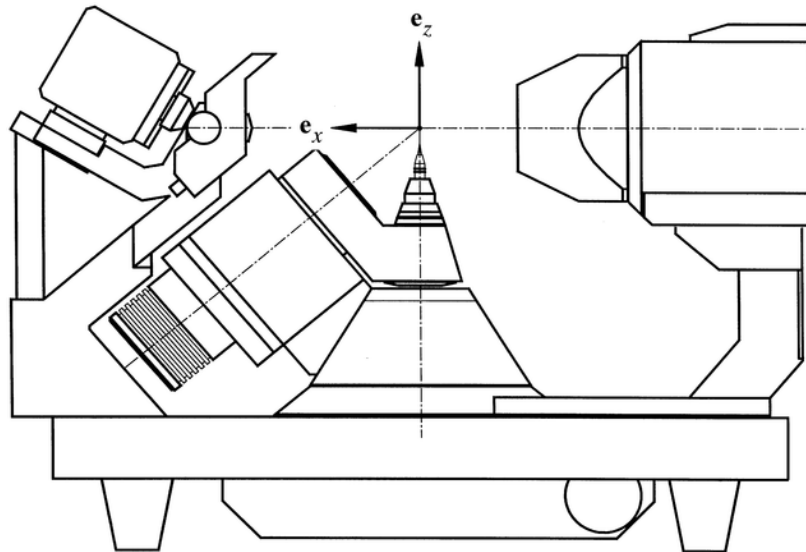
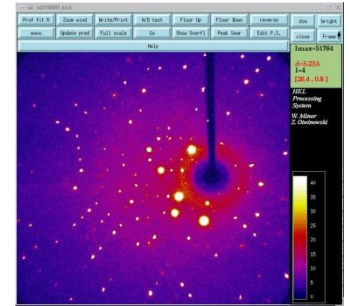
$2 < \omega < 3$



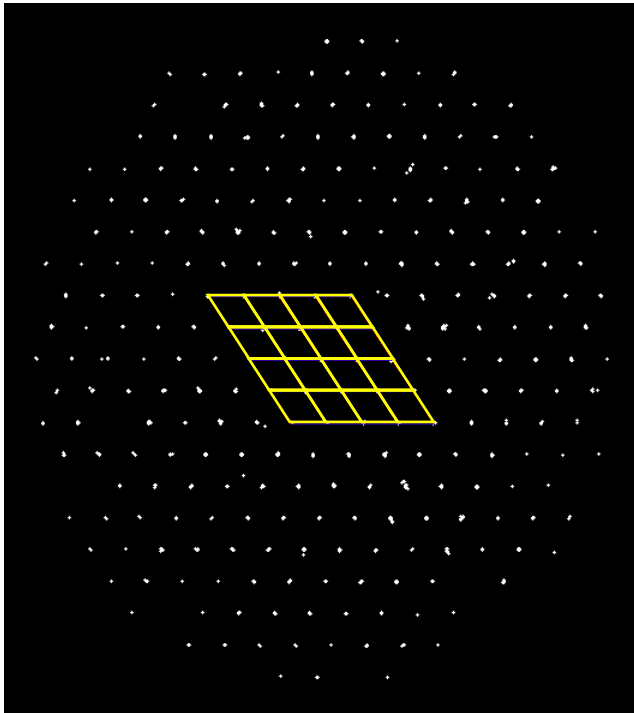
$3 < \omega < 4$



$4 < \omega < 5$

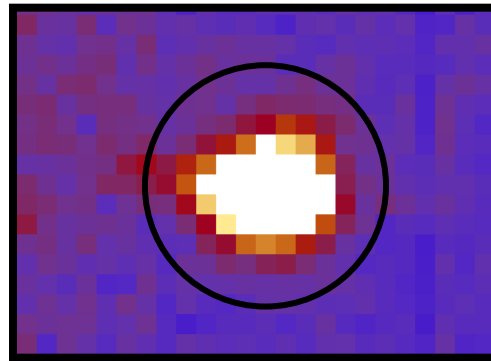


# Indexation et intégration des données

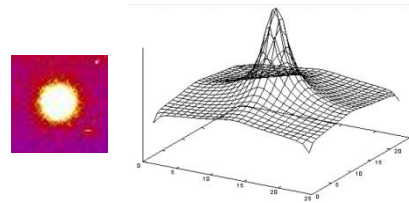
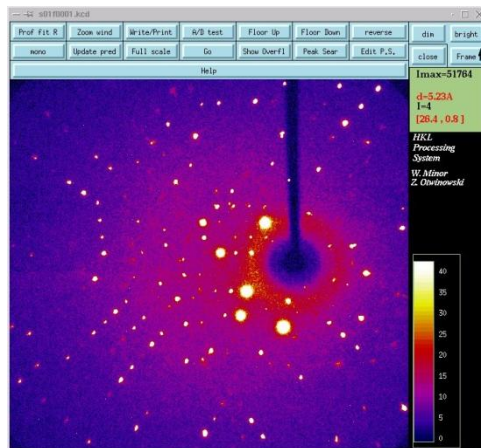


**Indexer** : déterminer la matrice d'orientation et les paramètres de maille  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ ,  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ ,  $\gamma^*$  tels que les indices de Miller  $h, k, l$  qui définissent la position de chaque pic de Bragg dans l'espace réciproque soient entiers :

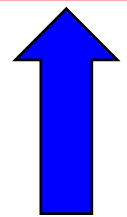
$$\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$



h	k	l	I(H)	$\sigma(I(H))$
0	0	1	5.10	0.2
0	0	1	6.30	0.4
0	0	2	47.40	2.3
-5	2	-9	159.39	7.8
...				



$$\vec{H}, I(\vec{H}), \sigma(I(\vec{H}))$$



## 1) Corrections

- correction de Lorentz
- correction de polarisation
- correction d'absorption

$$I(\vec{H}) = \lambda^3 r_e^2 \left( \frac{V_{\text{cristal}}}{V_{\text{maille}}^2} \right) LPA(\vec{H}) |F(\vec{H})|^2$$



# Réduction de données

## 1) Corrections

- correction de Lorentz
- correction de polarisation
- correction d'absorption

$$I(\vec{H}) = \lambda^3 r_e^2 \left( \frac{V_{\text{cristal}}}{V_{\text{maille}}^2} \right) LPA(\vec{H}) F(\vec{H})^2$$

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta}$$

$$P = \cos^2 2\theta$$

Faisceau polarisé linéairement  
(synchrotron)

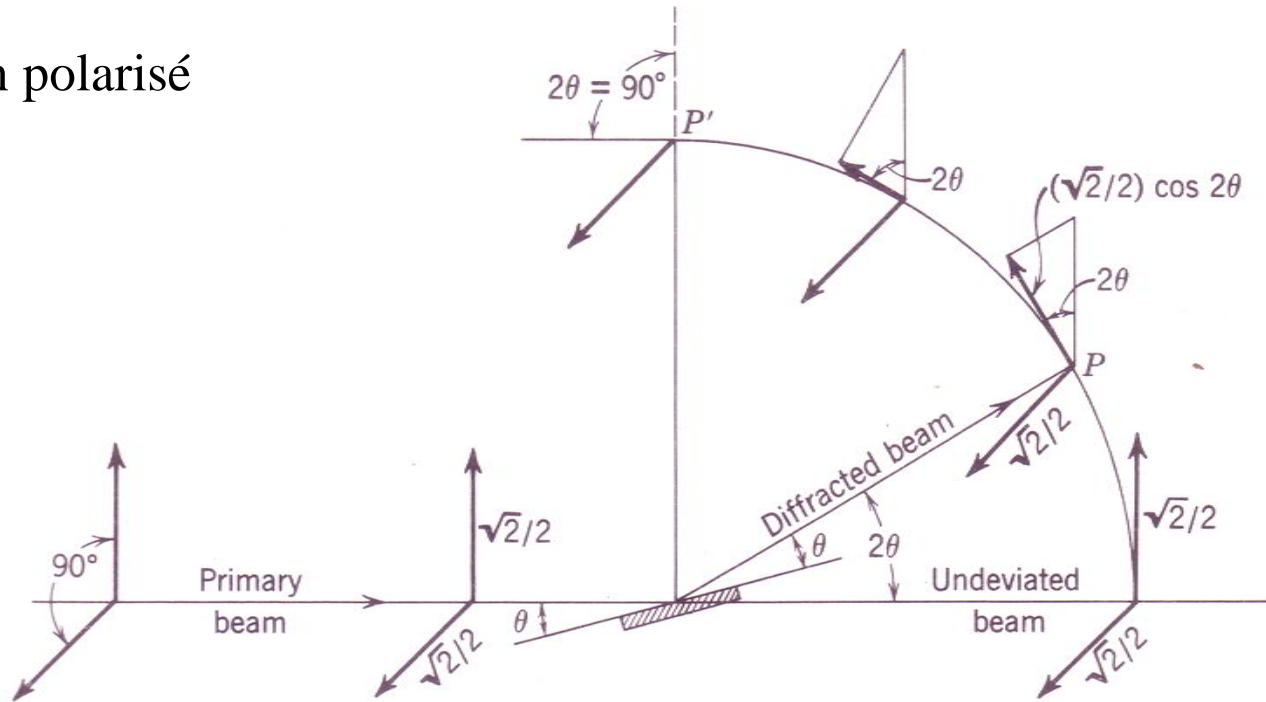
animation

$$P = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta)$$

Faisceau non polarisé

# Facteur de Polarisation

Faisceau non polarisé



Klug & Alexander, « x-ray diffraction procedures »

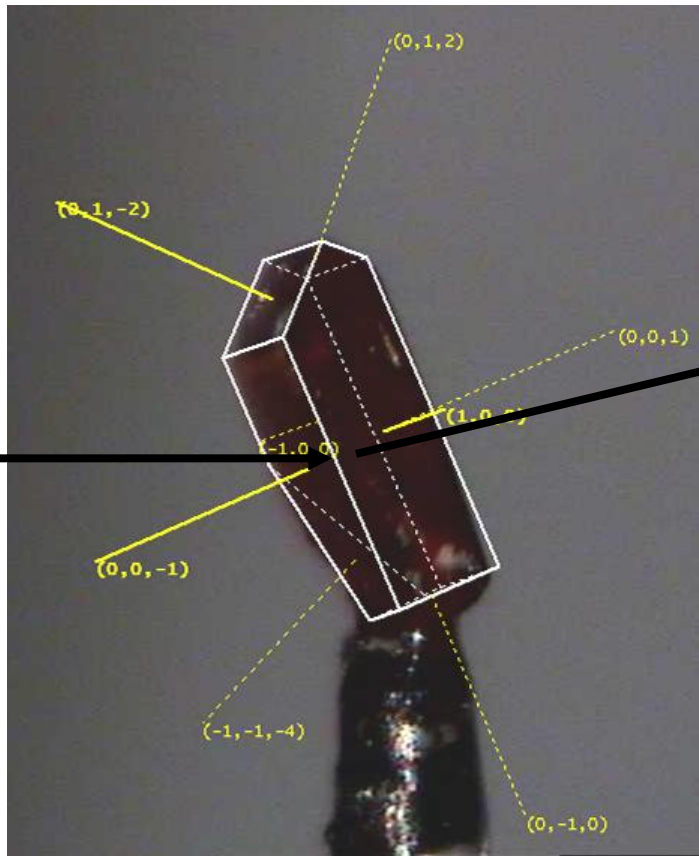
$$I = I_{\sigma} + I_{\pi} \propto E_{\sigma}^2 + E_{\pi}^2 \propto \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 \cos^2(2\theta)$$

$$I \propto \frac{1}{2}(1 + \cos^2(2\theta))$$

# Correction d'absorption

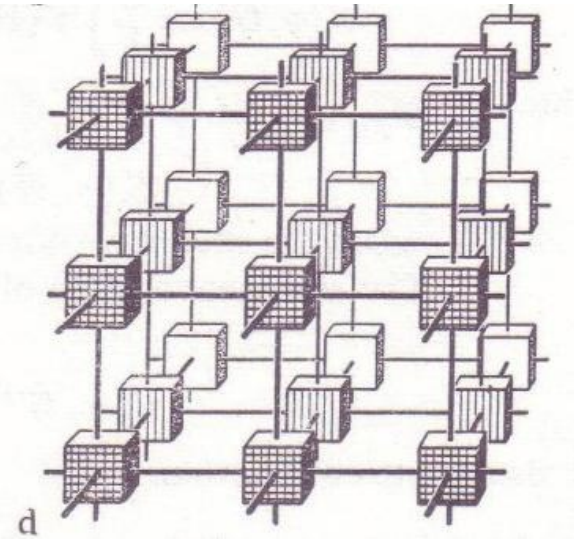
$$I = I_0 \exp(-\mu T)$$

$$I(\vec{H}) = \lambda^3 r_e^2 \left( \frac{V_{\text{cristal}}}{V_{\text{maille}}^2} \right) LPA(\vec{H}) |F(\vec{H})|^2$$

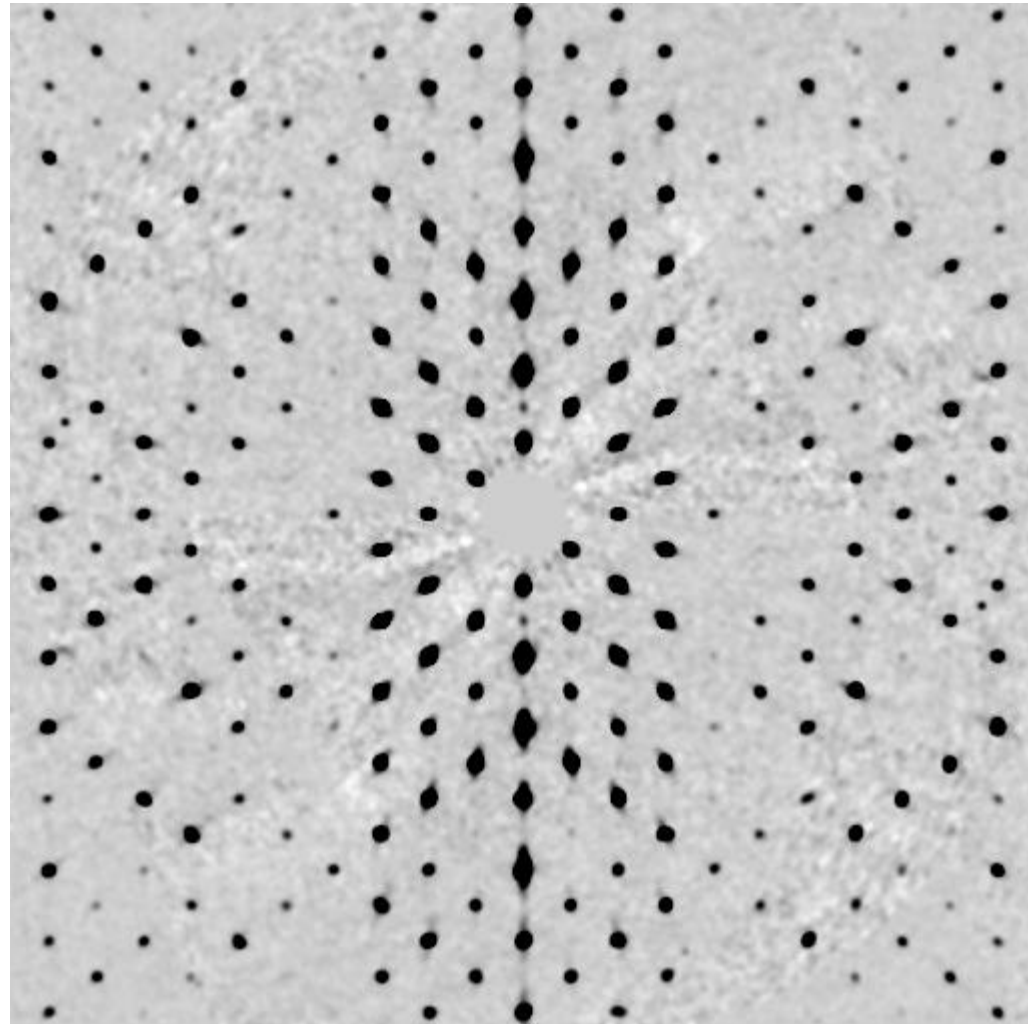


$$A(\vec{H}) = \frac{1}{V_{\text{cristal}}} \int \exp(-\mu(r_i + r_d)) dV$$

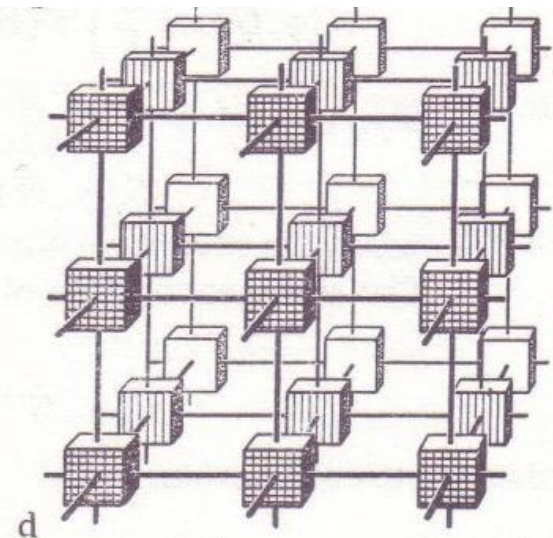
# Réduction de données



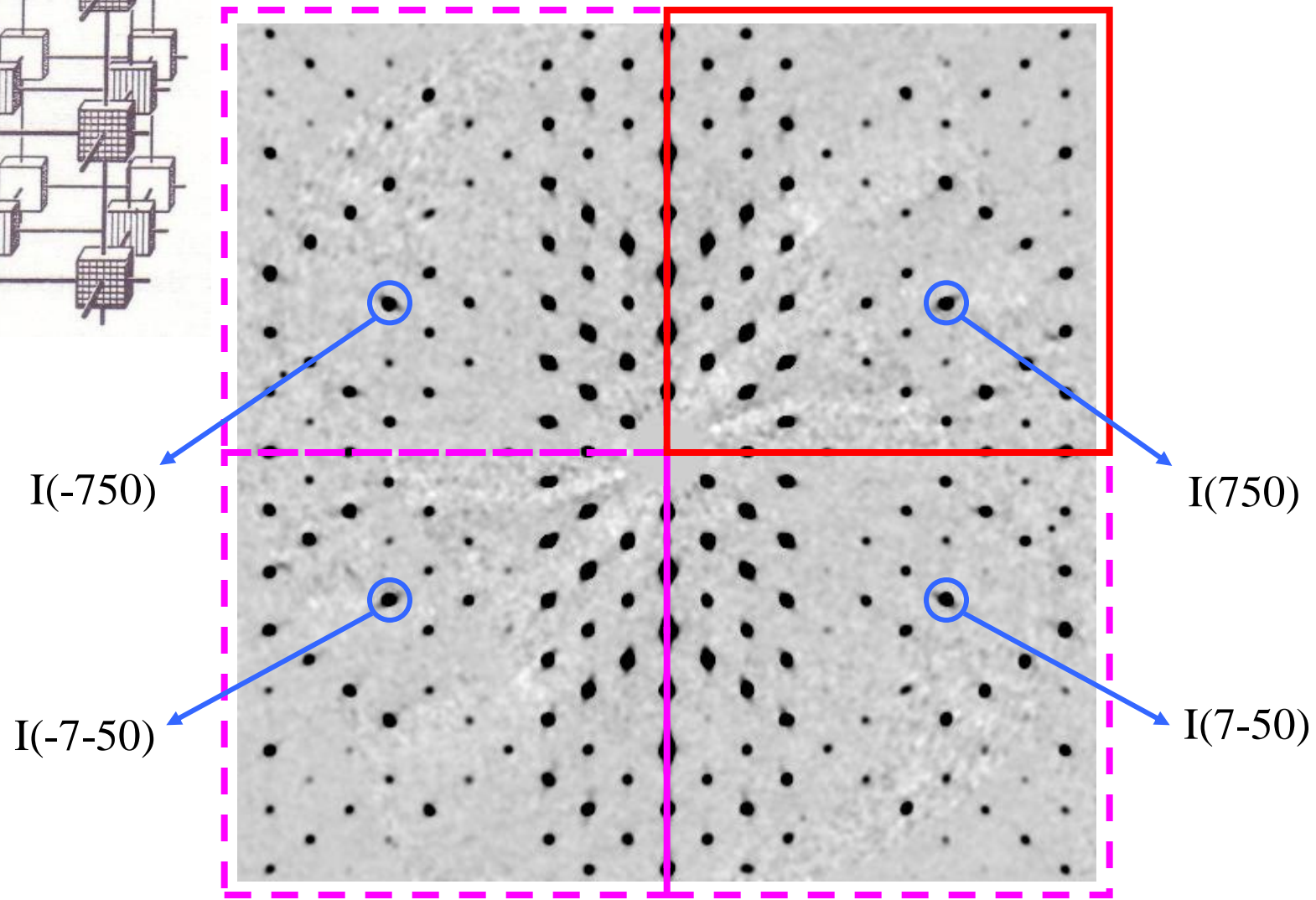
Strate (hk0)



# Réduction de données



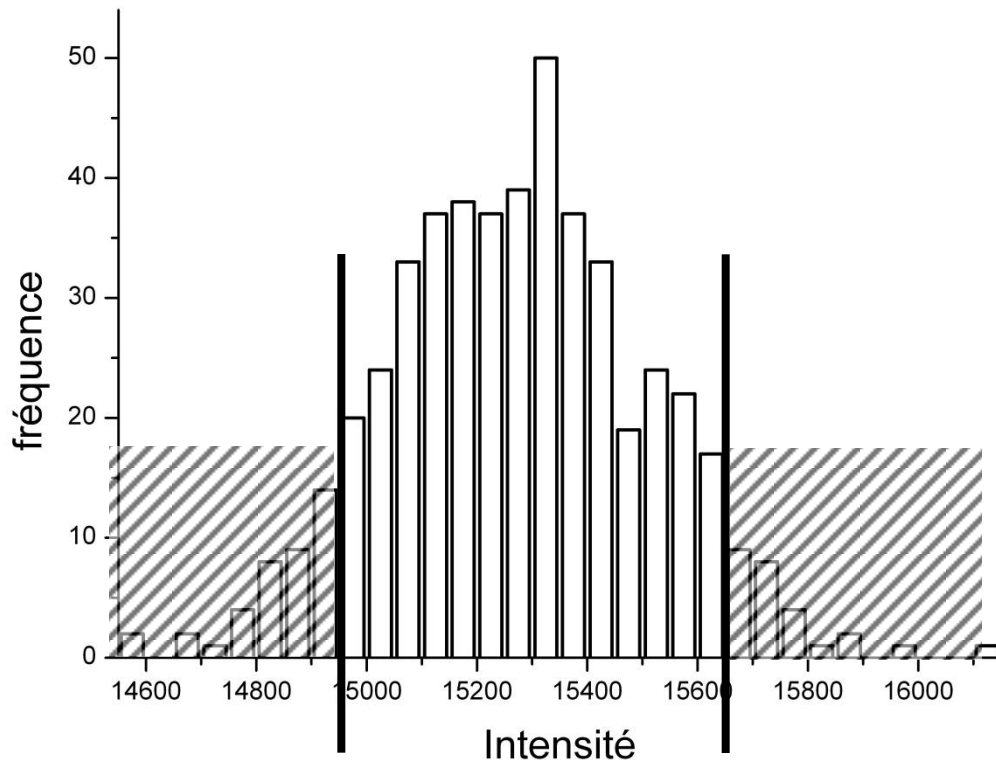
Strate (hk0)



# Traitement statistique des réflexions mesurées $n$ fois

En cas de forte redondance, on peut effectuer un traitement statistique des informations :

- 1) Rejection des réflexions fortement discordantes ~ travailler sur la zone centrale de la distribution
- 2) Pondération des réflexions fortement discordantes



## Détermination de $\langle I \rangle$

$$\langle I \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n w_i I_i}{\sum_{i=1}^n w_i}$$

## Détermination de $\sigma(\langle I \rangle)$

- la déviation standard de la distribution (RMSD)

$$\sigma_{\text{int}}(I) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (I_i - \langle I \rangle)^2}$$

- la déviation standard sur la moyenne (ESD)

$$\sigma(\langle I \rangle) = \sigma_{\text{int}}(I) / \sqrt{n}$$



# Réduction de données

## 1) Corrections

- correction de Lorentz
- correction de polarisation
- correction d'absorption

$$I(\vec{H}) = \lambda^3 r_e^2 \left( \frac{V_{\text{cristal}}}{V_{\text{maille}}^2} \right) LPA(\vec{H}) |F(\vec{H})|^2$$

## 2) Moyenne et estimation de $|F(hkl)|$ à partir de $I(hkl)$

$$I_{\text{corrigé}}(hkl) = |F(hkl)|^2$$

$$|F(hkl)| = \sqrt{I_{\text{corrigé}}(hkl)}$$

# Réduction de données

## 1) Corrections

- correction de Lorentz
- correction de polarisation
- correction d'absorption

$$I(\vec{H}) = \lambda^3 r_e^2 \left( \frac{V_{\text{cristal}}}{V_{\text{maille}}^2} \right) LPA(\vec{H}) |F(\vec{H})|^2$$

## 2) Moyenne et estimation de $|F(hkl)|$ à partir de $I(hkl)$

$$I_{\text{corrigé}}(hkl) = |F(hkl)|^2$$

$$|F(hkl)| = \sqrt{I_{\text{corrigé}}(hkl)}$$

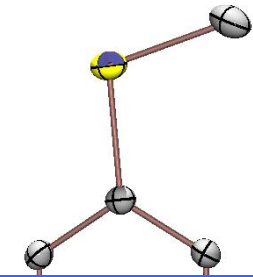
## 3) Estimation de la déviation standard $\sigma(|F|)$

$$\sigma(|F|) = \frac{1}{2|F|} \sigma(I)$$

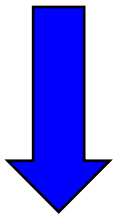
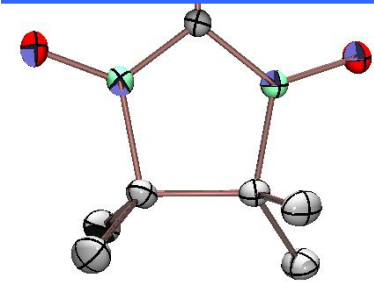
# Utilité de la diffraction x monocristal



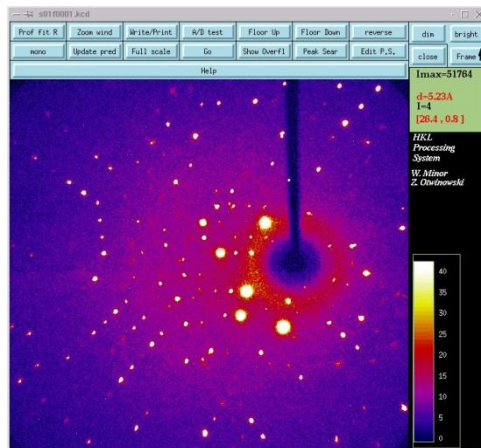
5. Déterminer
6. Affiner la structure cristalline



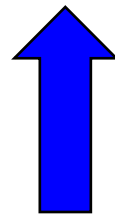
**modèle  
structural**



**DRX**



$$\left\{ \vec{H}, |F(\vec{H})|, \sigma(|F(\vec{H})|) \right\}$$

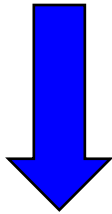


$$\left\{ \vec{H}, I(\vec{H}), \sigma(I(\vec{H})) \right\}$$

# Méthodes de résolution de structure cristalline

Objectif : déterminer la distribution de densité électronique atomique dans la maille cristalline à partir des données de diffraction

$$F_{\text{maille}}(\vec{H}) = TF(\rho(\vec{r}))$$

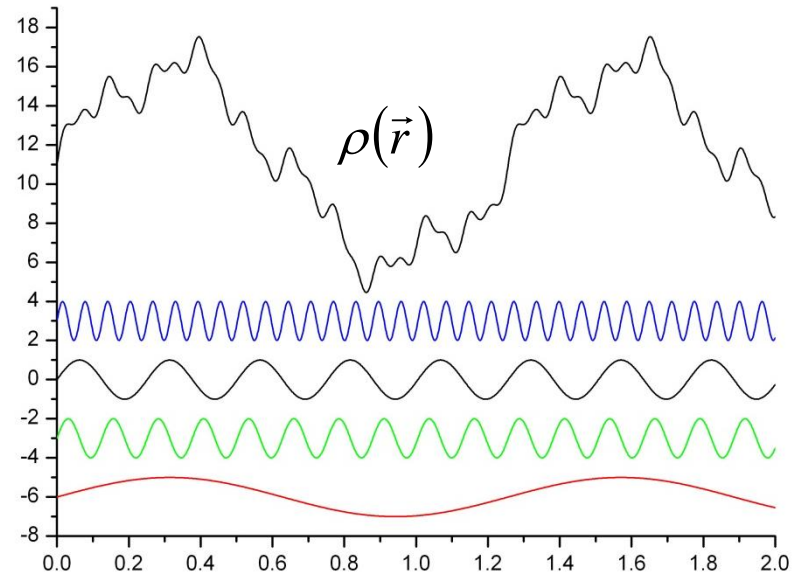
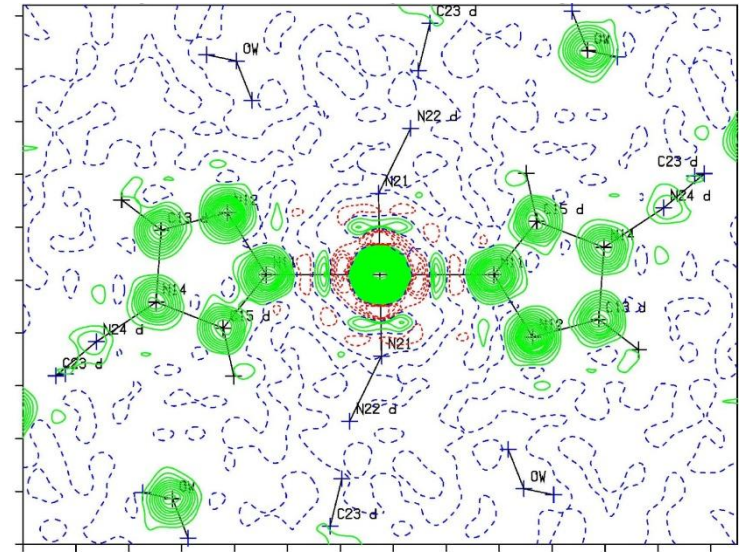


$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l=-\infty}^{+\infty} F(\vec{H}) \exp[-2i\pi\vec{H} \cdot \vec{r}]$$

avec  $F(\vec{H}) = |F(\vec{H})| \exp[i\varphi(\vec{H})]$

Problème fondamental = perte de la phase

$$I(\vec{H}) \propto F(\vec{H}) \bullet F^*(\vec{H}) \propto |F(\vec{H})|^2$$



# Méthodes de résolution de structure cristalline

## Amplitudes *versus* Phases

Karle

$$|F_{\mathbf{K}}| e^{i\varphi_{\mathbf{K}}} = \hat{\mathcal{F}}^{-1}[\rho_{\mathbf{K}}(x, y)]$$



Hauptman

$$|F_{\mathbf{H}}| e^{i\varphi_{\mathbf{H}}} = \hat{\mathcal{F}}^{-1}[\rho_{\mathbf{H}}(x, y)]$$

$$\rho(x, y) = \hat{\mathcal{F}} \left[ |F_{\mathbf{K}}| e^{i\varphi_{\mathbf{H}}} \right]$$

~ Hauptman

$$\rho(x, y) = \hat{\mathcal{F}} \left[ |F_{\mathbf{H}}| e^{i\varphi_{\mathbf{K}}} \right]$$

~ Karle

Randy J. Read (1997). Model Phases: Probabilities and Bias. *Methods in Enzymology*, vol. 277, edited by Charles W. Carter, Jr., and Robert M. Sweet, pp. 110-128. New York: Academic Press.

# Méthodes de résolution de structure cristalline

- Méthode du remplacement moléculaire :
  - connaissance à priori de fragments moléculaires
- Méthode de l'atome lourd / Patterson : Dirdif, Shelx
  - connaissance à priori = structure contient un ou plusieurs éléments de fort poids atomique. Utilise l'effet de contraste
- Méthodes directes : Shelx, Sir
  - connaissance à priori = structure cristalline est composé d'atomes discrets : accumulation de densité électronique en certaines régions de l'espace (atomicité), composition chimique, symétrie
- Charge flipping : Superflip
  - connaissance à priori = structure cristalline est composé d'atomes discrets : accumulation de densité électronique en certaines régions de l'espace (atomicité)



# Méthodes directes

Détermination directe des phases des facteurs de structure à partir des modules des facteurs de structures en utilisant des relations mathématiques et probabilistes

- **positivité** de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r}) > 0$  (Hauptman & Karle, 1953) : apporte une restriction sur les sets de phase physiquement acceptables (Déterminant de Hauptman  $\geq 0$ )
- **atomicité** de la densité électronique (Sayre, 1951)
- **symétrie** de la structure cristalline (origine)
- **composition chimique** de la maille cristalline

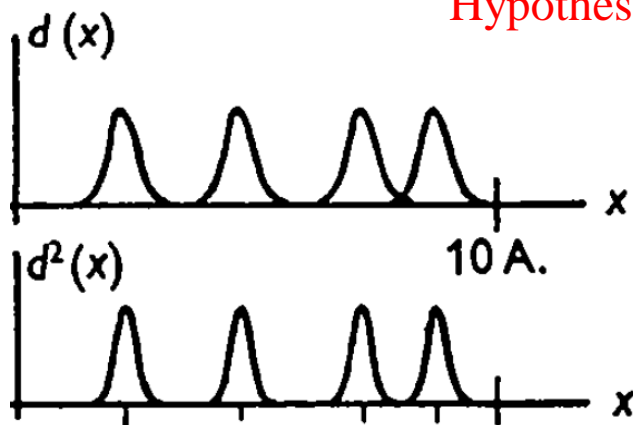
$$\text{Facteur de structure normalisé : } E(\vec{H}) = \frac{\sum_{j=1}^{Nat} f_j \exp[2i\pi\vec{H} \cdot \vec{r}_j]}{\sqrt{\sum f_j^2}} = \frac{F(\vec{H})}{\sqrt{\langle F^2(\vec{H}) \rangle_{\text{tranche de résolution}}}}$$

permet de s'affranchir de l'agitation thermique, et de considérer des atomes ponctuels

$P(E)$  permet de distinguer une structure centrosymétrique d'une structure non centrosymétrique

# Méthodes directes : équation de Sayre

Hypothèse atomique



$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l=-\infty}^{+\infty} F(\vec{H}) \exp[-2i\pi\vec{H} \cdot \vec{r}]$$

$$\rho^2(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l=-\infty}^{+\infty} G(\vec{H}) \exp[-2i\pi\vec{H} \cdot \vec{r}]$$

Equation de Sayre :  $F(\vec{H}) = \frac{\gamma(\vec{H})}{V} \sum_{\vec{K}} F(\vec{K}) F(\vec{H} - \vec{K})$   
 auto-convolution  
 $\times F(-\vec{H})$

$$|F(\vec{H})|^2 = \frac{\gamma(\vec{H})}{V} \sum_{\vec{K}} |F(-\vec{H}) F(\vec{K}) F(\vec{H} - \vec{K}) \exp[i(\varphi(-\vec{H}) + \varphi(\vec{K}) + \varphi(\vec{H} - \vec{K}))]|$$

Pour des valeurs élevées de  $|F(\vec{H})|$ ,  $|F(\vec{H})|^2$  est aussi élevée, réel et positif. Donc il est fort **probable** que les termes les plus importants de la somme de Fourier soient aussi réels et positifs.

Donc si  $F(\vec{K})$  et  $F(\vec{H} - \vec{K})$  ont également des modules élevés,

$$\varphi(-\vec{H}) + \varphi(\vec{K}) + \varphi(\vec{H} - \vec{K}) \approx 0$$



$$P(\varphi(-\vec{H}) | \varphi(\vec{K}), \varphi(\vec{H} - \vec{K}))$$

# Méthodes directes : formule de la tangente

Si on réécrit l'équation de Sayre

$$F(\vec{H}) = \frac{\gamma(\vec{H})}{V} \sum_{\vec{K}} F(\vec{K}) F(\vec{H} - \vec{K})$$

$$|F(\vec{H})| \exp[i\varphi(\vec{H})] = \frac{\gamma(\vec{H})}{V} \sum_{\vec{K}} |F(\vec{K}) F(\vec{H} - \vec{K})| \exp[i(\varphi(\vec{K}) + \varphi(\vec{H} - \vec{K}))]$$

$$|F(\vec{H})| \exp[i\varphi(\vec{H})] = A(\vec{H}) + iB(\vec{H})$$

$$A(\vec{H}) = \frac{\gamma(\vec{H})}{V} \sum_{\vec{K}} |F(\vec{K}) F(\vec{H} - \vec{K})| \cos(\varphi(\vec{K}) + \varphi(\vec{H} - \vec{K}))$$

$$B(\vec{H}) = \frac{\gamma(\vec{H})}{V} \sum_{\vec{K}} |F(\vec{K}) F(\vec{H} - \vec{K})| \sin(\varphi(\vec{K}) + \varphi(\vec{H} - \vec{K}))$$

**Formule de la  
tangente**

$$\tan \varphi(\vec{H}) = \frac{\sum_{\vec{K}} |F(\vec{K}) F(\vec{H} - \vec{K})| \sin(\varphi(\vec{K}) + \varphi(\vec{H} - \vec{K}))}{\sum_{\vec{K}} |F(\vec{K}) F(\vec{H} - \vec{K})| \cos(\varphi(\vec{K}) + \varphi(\vec{H} - \vec{K}))}$$

# Méthodes directes : formule de la tangente

## Formule de la tangente

$$\tan \varphi(\vec{H}) = \frac{\sum_{\vec{K}} |F(\vec{K})F(\vec{H} - \vec{K})| \sin(\varphi(\vec{K}) + \varphi(\vec{H} - \vec{K}))}{\sum_{\vec{K}} |F(\vec{K})F(\vec{H} - \vec{K})| \cos(\varphi(\vec{K}) + \varphi(\vec{H} - \vec{K}))}$$

Permet d'explorer l'espace des phases en corrélant des phases largement distribuées : méthode itérative d'affinement et d'extension des phases

## Méthodes directes : espace réciproque



## Cyclisation dans l'espace dual

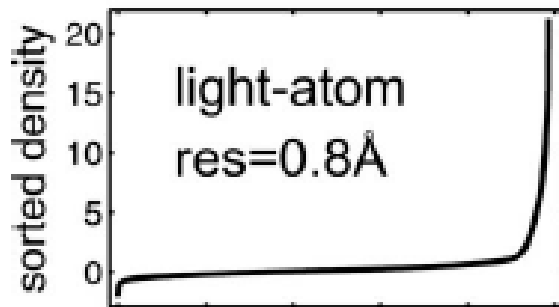
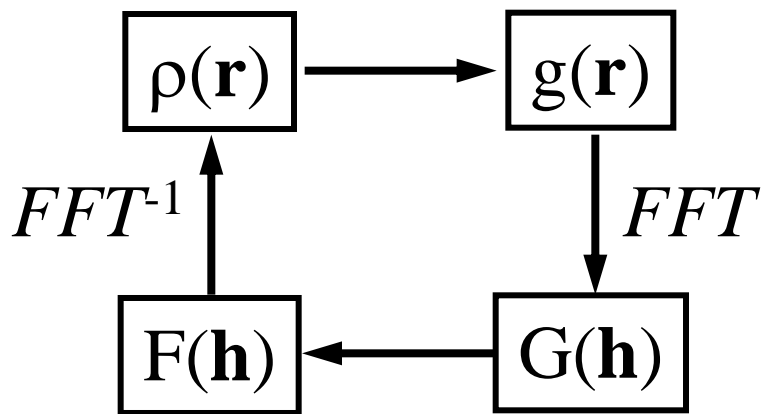
(SnB, SHELXD)

- Phases affinées dans l'espace réciproque
- Espace réel impose une forte contrainte d'atomicité sur les phases

# Méthode de charge flipping (2004)

Algorithme de détermination de structure cristalline ab-initio (structures périodiques et a périodiques, diffraction monocristal et poudre, diffraction x et N)

Méthode itérative dans l'espace dual initialement développée pour la reconstruction d'objet en imagerie (optique) (algorithme Fienup)



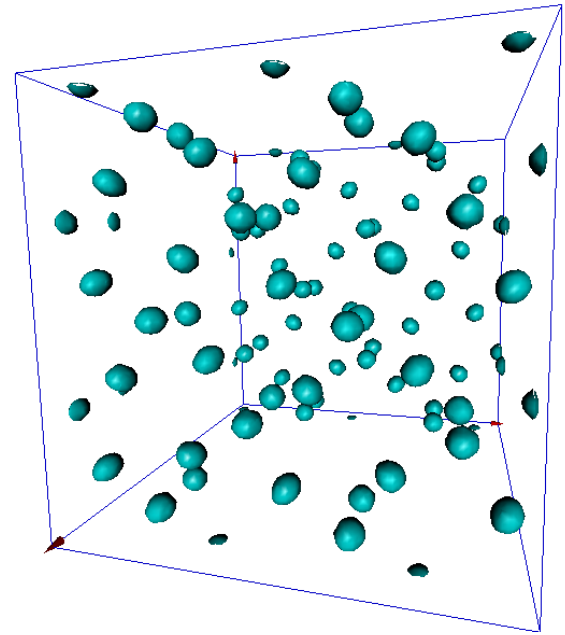
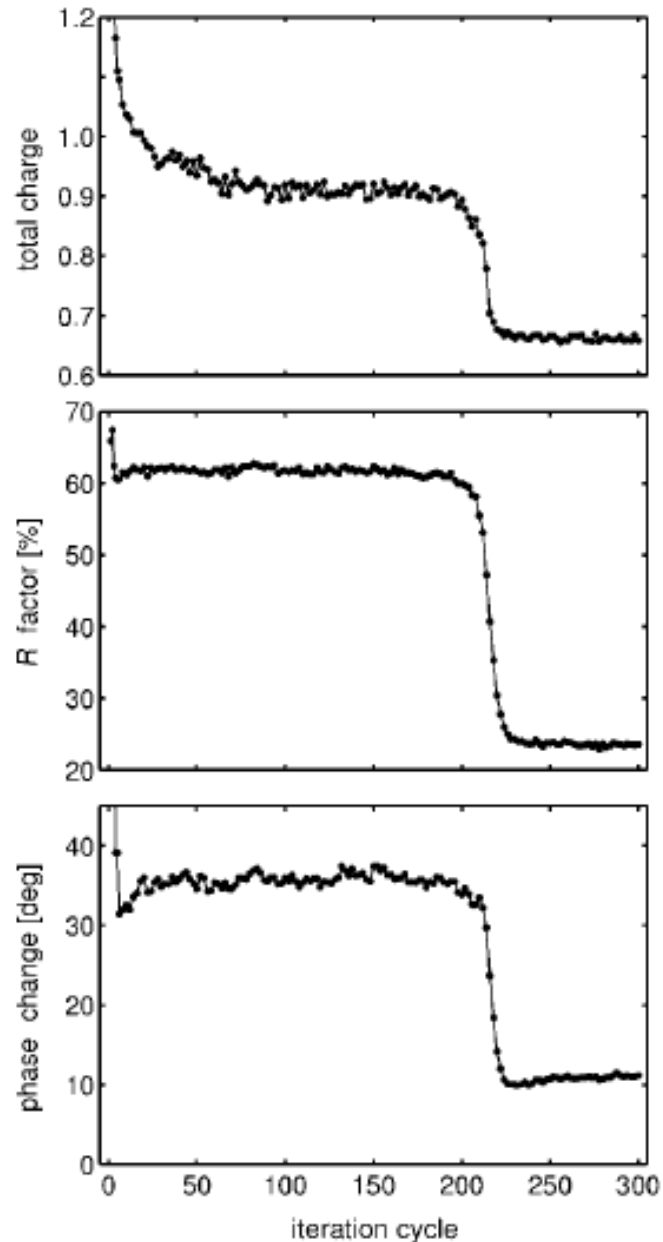
- travaille sur une grille 3D de densité électronique

- la très grande majorité des pixels correspond à une valeur faible de densité électronique

## Séquence de l'algorithme

- 1) initialisation avec des phases aléatoires  $\{\varphi(\mathbf{h})\}$
- 2) calcul de  $\rho(\mathbf{r})$  par  $FFT^{-1}$  de  $F(\mathbf{h})=F_{\text{obs}}(\mathbf{h})\exp[i\varphi(\mathbf{h})]$
- 3) inversion de la densité sur les pixels tels que  $\rho < \delta$
- 4) calcul de  $G(\mathbf{h})$  par  $FFT$  de la nouvelle densité  $g(\mathbf{r})$
- 5) calcul de  $F(\mathbf{h})$  à partir de  $F_{\text{obs}}(\mathbf{h})$  et des phases de  $G(\mathbf{h})$
- 6) calcul de  $\rho(\mathbf{r})$  par  $FFT^{-1}$  de  $F(\mathbf{h})$

# Méthode de charge flipping (2004)



- 1) Interprétation de la carte 3D de densité électronique
- 2) Compléter la structure

Avantage de la méthode : ne fait pas usage des symétries

- pseudo-symétrie
- désordre structurale
- structures a périodiques

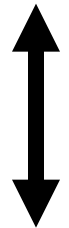
Implémentée dans : Platon, Crystals, Jana, superflip



# Amélioration (affinement) de la structure cristalline

## Observables

$$\{F_{obs}(\vec{H}), \sigma(F_{obs}(\vec{H}))\}$$



**Affinement moindres carrés**  
**ou maximum de vraisemblance**  
**ou « steepest descent »**

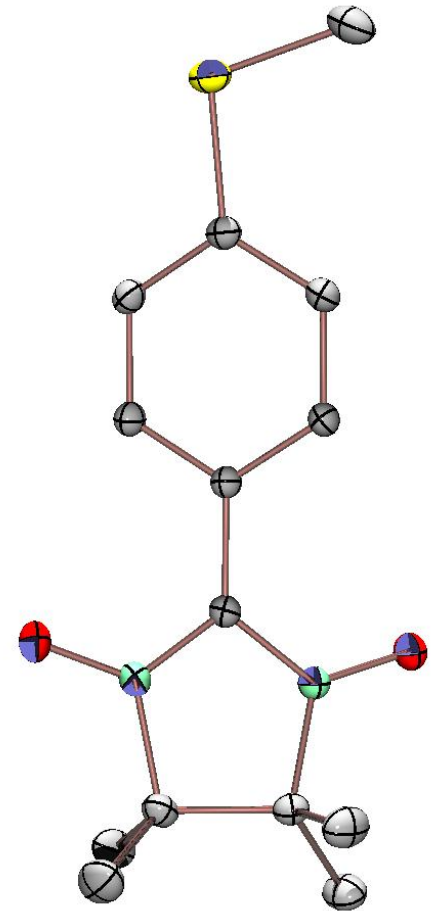
$$\{F_{calc}(\vec{H}), \varphi_{calc}(\vec{H})\}$$

$$\chi^2 = \sum_{\vec{H}} \left[ \frac{F_{obs} - F_{calc}(\{p_j\})}{\sigma(F_{obs})} \right]^2$$

$$\min \chi^2 \Rightarrow \frac{\partial \chi^2}{\partial p_j} = -2 \sum_{\vec{H}} \frac{F_{obs} - F_{calc}}{\sigma^2(F_{obs})} \frac{\partial F_{calc}}{\partial p_j} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, m$$

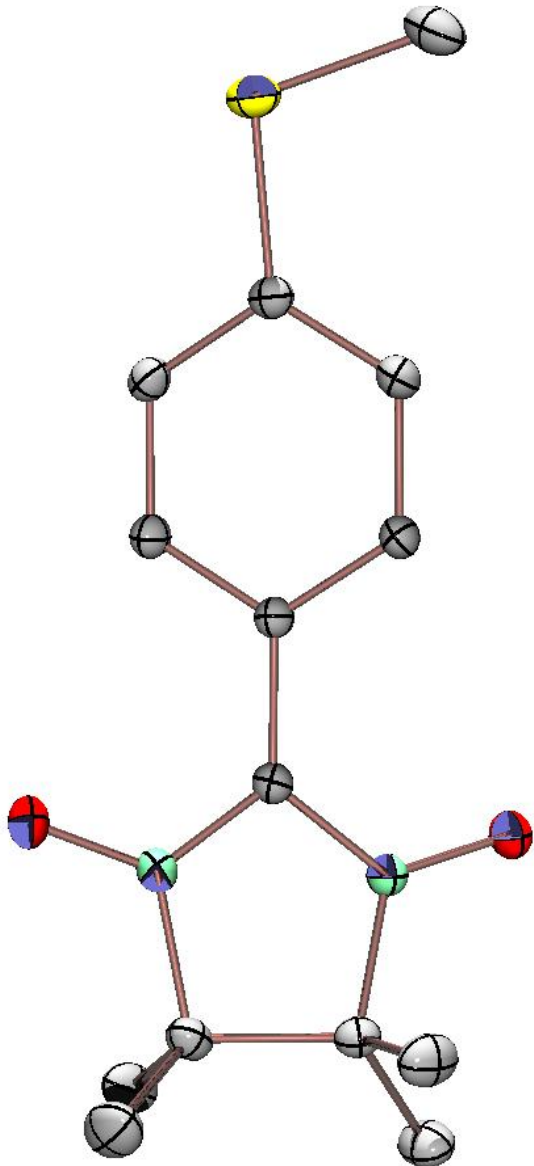
$$F_{calc}(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{Nat} f_j occ_j \exp[2i\pi\vec{H} \cdot \vec{r}_j] \exp[-2\pi^2 \vec{H}^T \cdot \tilde{U} \cdot \vec{H}]$$

## modèle structural



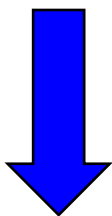
$$\left\{ \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, B_{iso}, \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{21} & U_{22} & U_{13} \\ U_{31} & U_{32} & U_{33} \end{pmatrix}, occ \right\}$$

# Modèle structural

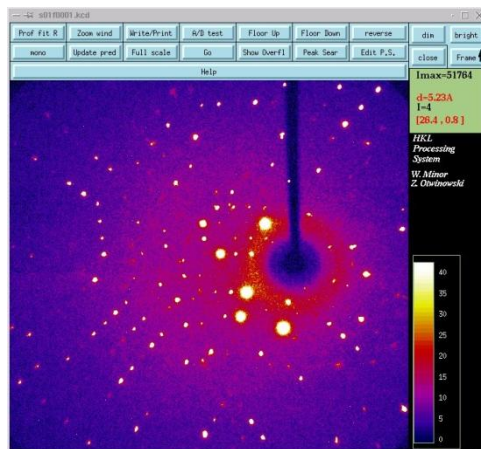


$$\left\{ \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, B_{iso}, \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{21} & U_{22} & U_{13} \\ U_{31} & U_{32} & U_{33} \end{pmatrix}, occ \right\}$$

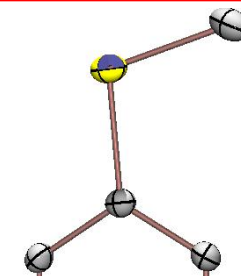
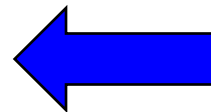
# Utilité de la diffraction x monocristal



**DRX**

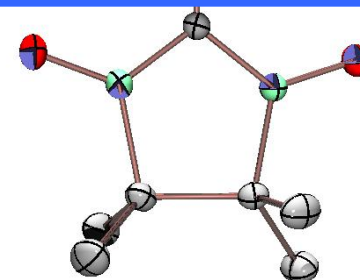


**7. Exploitation**  
Paramètres physiques  
+ déviation standard



**modèle  
structural**

Symétrie  
Distances de liaison  
Angles de liaison  
Désordre  
Agitation thermique



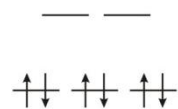
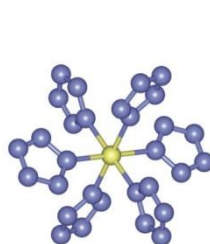
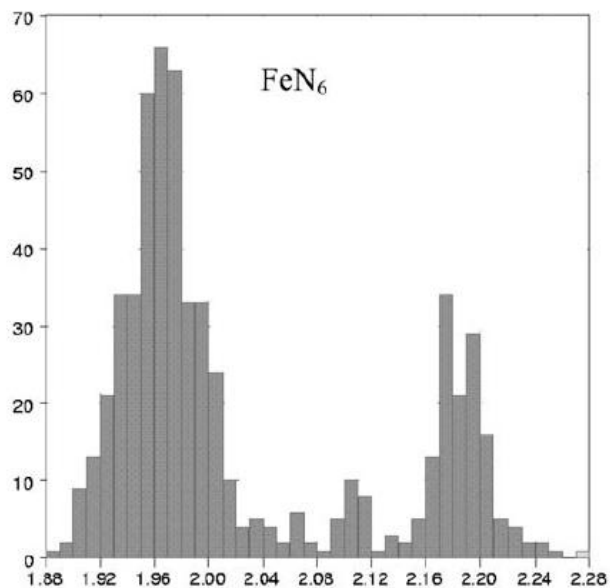
à l'équilibre thermodynamique  
ou hors équilibre



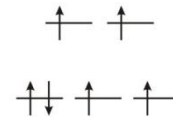
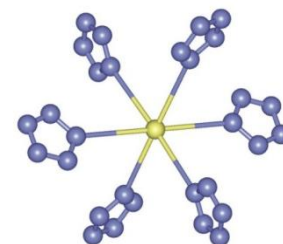
$$\left\{ \vec{H}, I(\vec{H}), \sigma(I(\vec{H})) \right\}$$



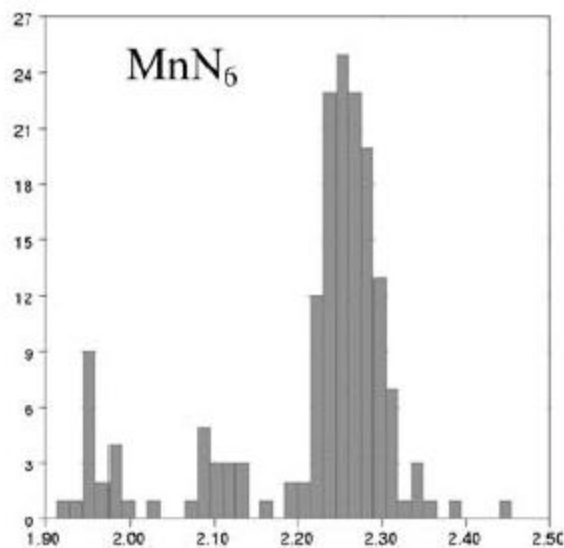
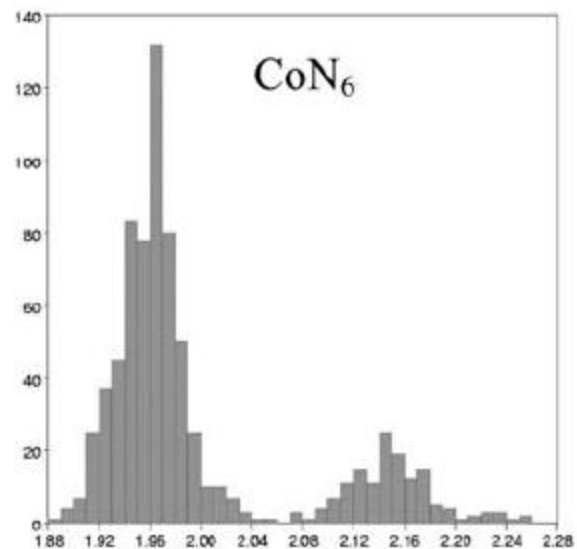
# Relations structure-propriétés



**Low Spin Fe<sup>II</sup>**  
 $d_{\text{Fe-N}} \sim 2.0 \text{ \AA}$

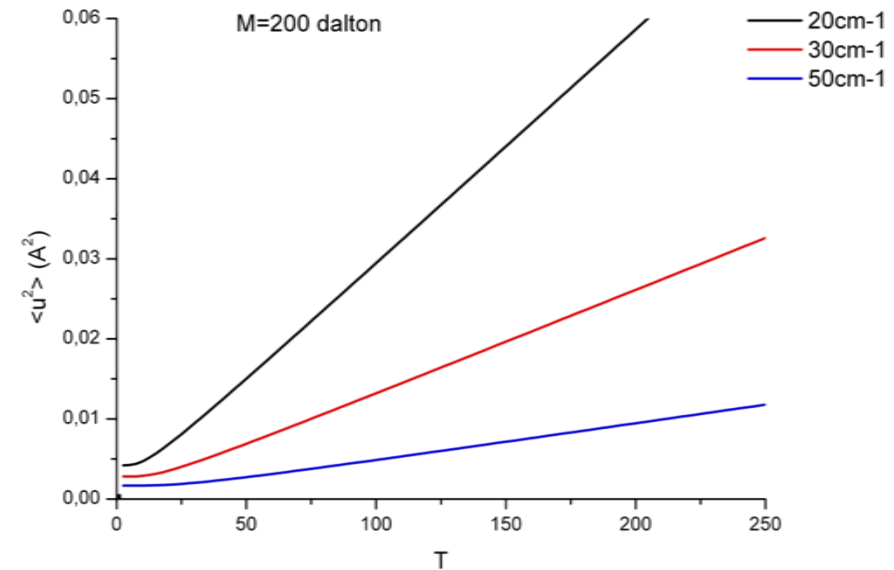
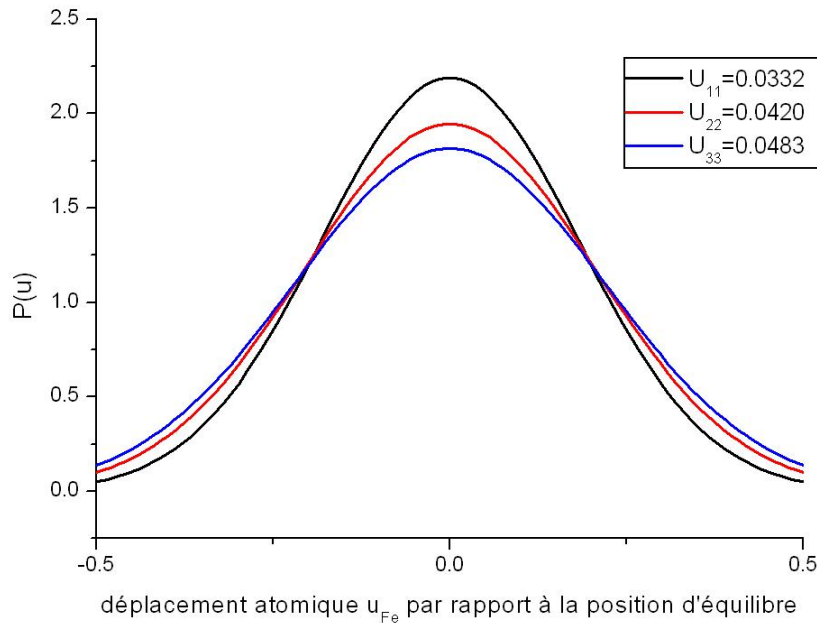


**High Spin Fe<sup>II</sup>**  
 $d_{\text{Fe-N}} \sim 2.2 \text{ \AA}$



# Agitation thermique et facteur de Debye Waller

Approximation de Born-Hoppenheimer : la densité électronique suit le déplacement du noyau



$$\rho_{dynamique}(\vec{r}) = \int \rho_{statique}(\vec{r} - \vec{u}) p(\vec{u}) d\vec{u} = \rho_{statique}(\vec{u}) * p(\vec{u})$$


Fonction de densité de probabilité :  $p(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi U}} \exp\left(\frac{-u^2}{2U}\right)$  dans l'approximation harmonique de symétrie sphérique

$U = \langle u^2 \rangle$  est le déplacement quadratique moyen de l'atome par rapport à sa position d'équilibre



# Agitation thermique et facteur de Debye Waller

$$\rho_{dynamique}(\vec{r}) = \int \rho_{statique}(\vec{r} - \vec{u}) p(\vec{u}) d\vec{u} = \rho_{statique}(\vec{u}) * p(\vec{u})$$

TF 

$$f(\vec{H}) = f_{statique}(\vec{H}) \cdot T(\vec{H})$$

Dans l'approximation harmonique isotrope :

$$T(\vec{H}) = \exp(-2\pi^2 U H^2) = \exp\left(-8\pi^2 U \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

$$= \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

$B \sim 3-10 \text{ \AA}^2 \text{ (} U \sim 0.02-0.12 \text{ \AA}^2 \text{)}$
---

# Agitation thermique et facteur de Debye Waller

$$\rho_{dynamique}(\vec{r}) = \int \rho_{statique}(\vec{r} - \vec{u}) p(\vec{u}) d\vec{u} = \rho_{statique}(\vec{u}) * p(\vec{u})$$

TF  $\rightarrow f(\vec{H}) = f_{statique}(\vec{H}) \cdot T(\vec{H})$

$$\begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ & U_{22} & U_{23} \\ & & U_{33} \end{pmatrix}$$

Dans l'approximation harmonique isotrope :

$$T(\vec{H}) = \exp(-2\pi^2 U H^2) = \exp\left(-8\pi^2 U \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

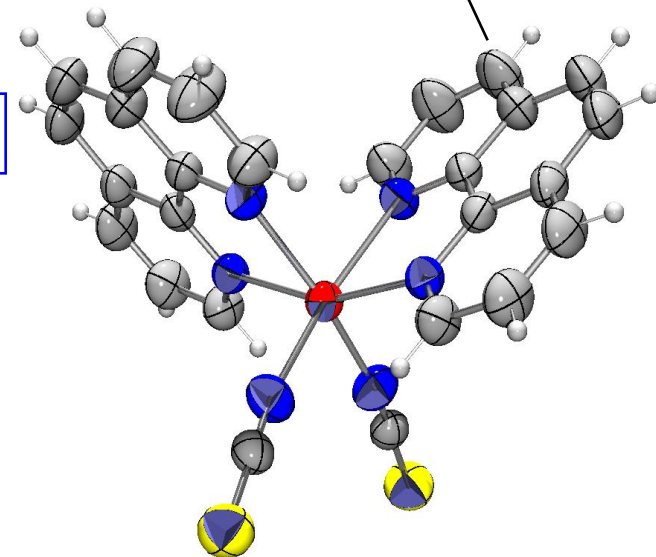
$$= \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

$$B \sim 3-10 \text{ \AA}^2 \quad (U \sim 0.02-0.12 \text{ \AA}^2)$$

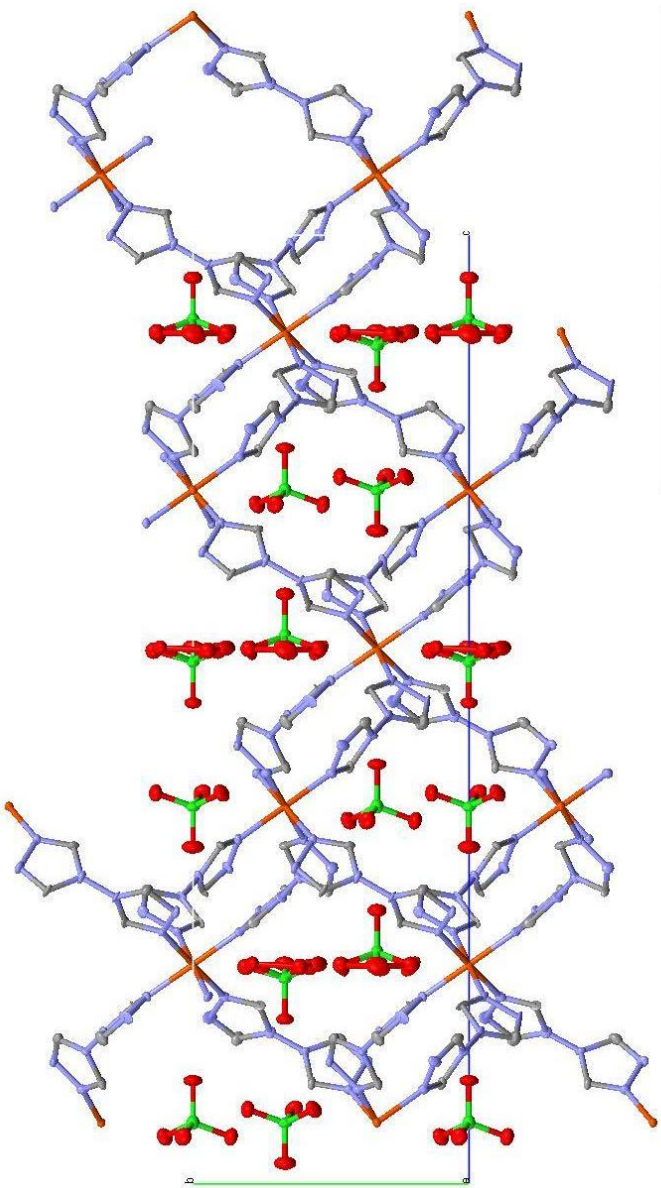
Dans l'approximation harmonique **anisotrope** :

$$T(\vec{H}) = \exp(-2\pi^2 \vec{H}^T \cdot \tilde{U} \cdot \vec{H}) = \exp\left(-\sum_{i,j} 2\pi^2 h_i h_j a_i^* a_j^* (U_{ij})\right)$$

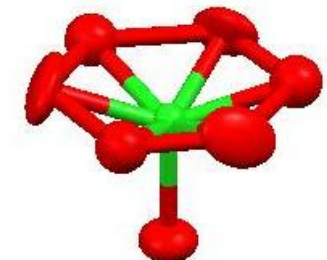
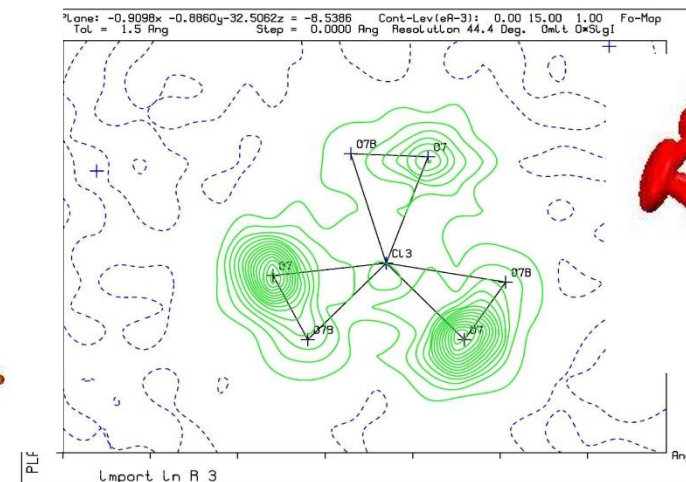
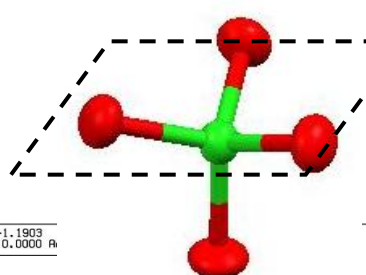
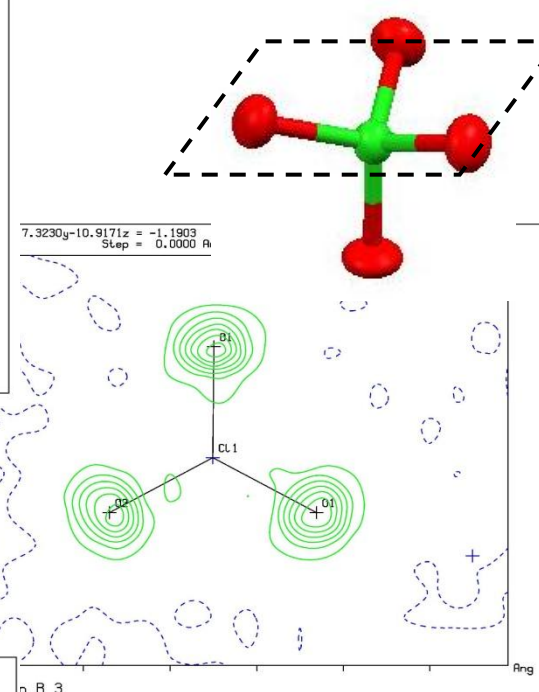
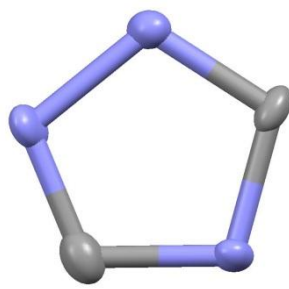
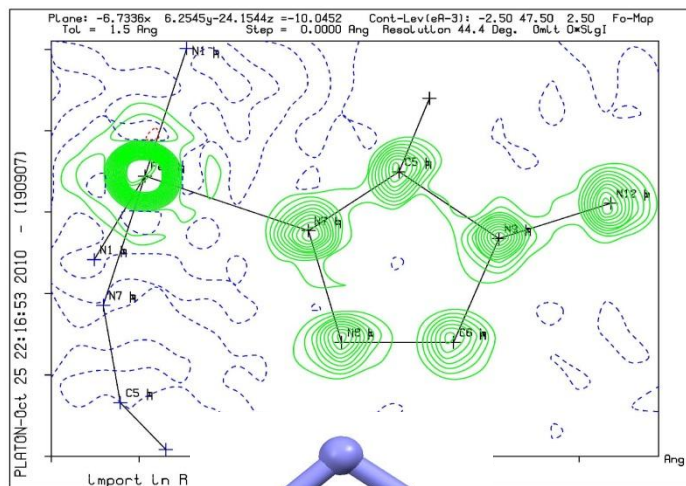
$\tilde{U}$  est le **tenseur de déplacement atomique** (symétrique)



# Désordre structurale

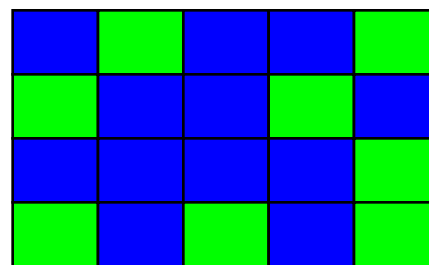
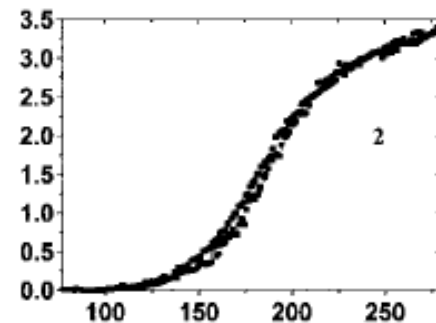
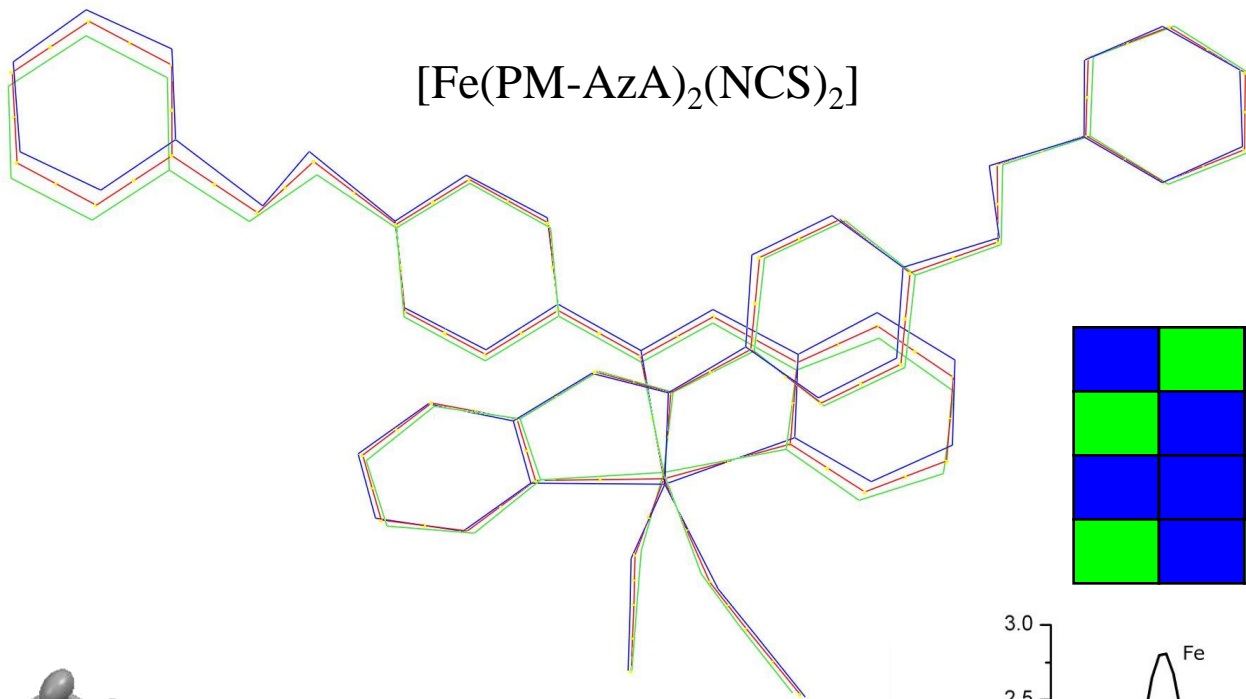


$[\text{Fe}(\text{btr})_3] \cdot (\text{ClO}_4)_2$

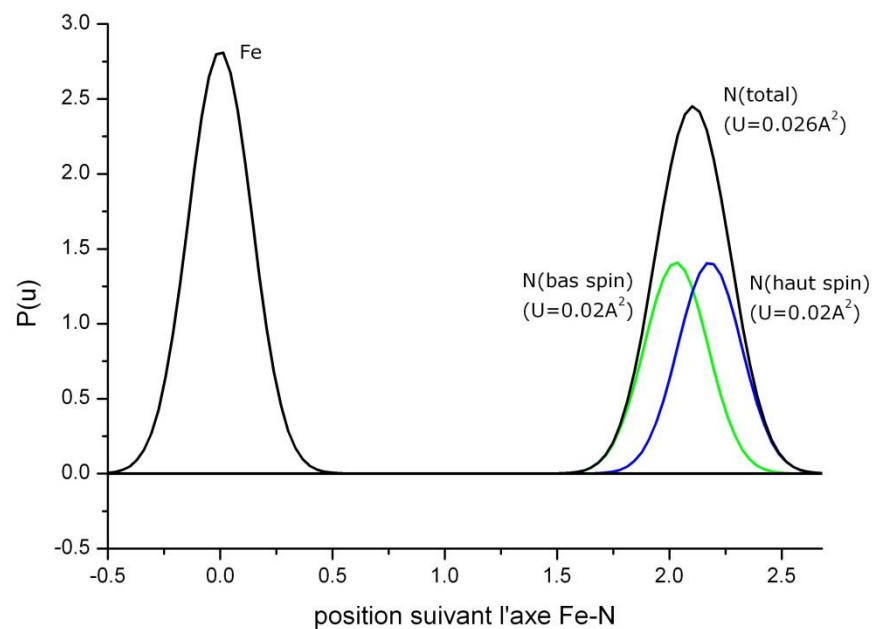
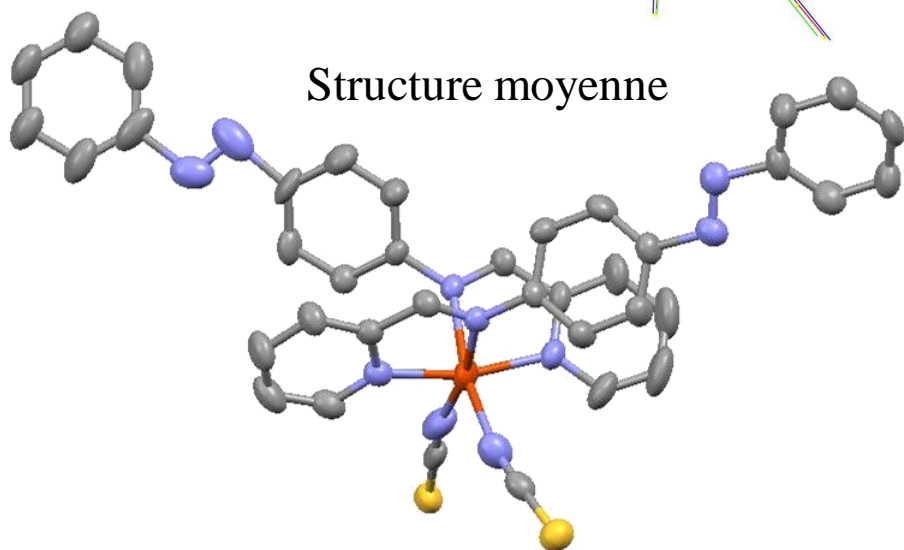


Désordre statique ?  
 Ou désordre dynamique ?

# Agitation thermique et désordre structural statique



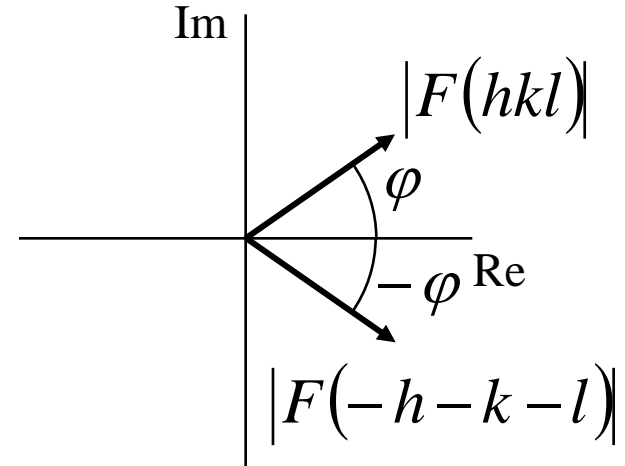
Structure moyenne



# Structures absolues

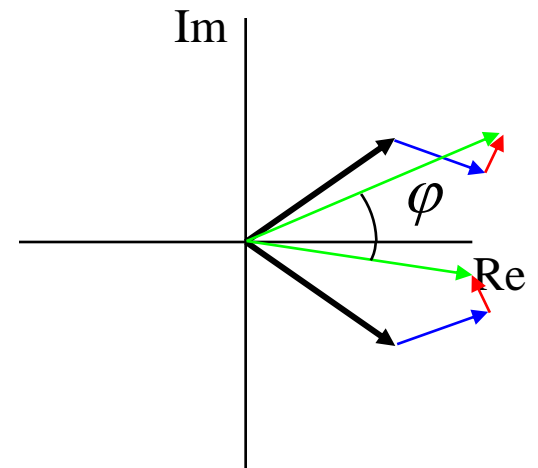
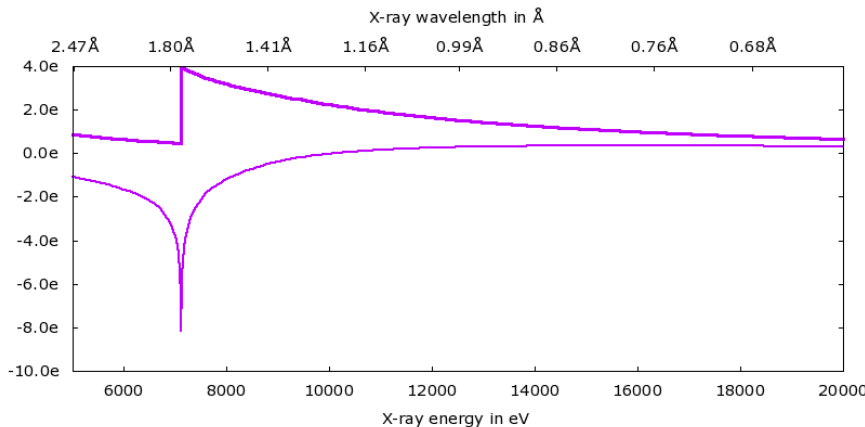
Loi de Friedel :  $|F(hkl)| = |F(-h-k-l)|$

En l'absence de dispersion anormale,  
le diagramme de diffraction est centrosymétrique :  
deux structures cristallines contenant deux  
énantiomères différents ne sont pas distinguables

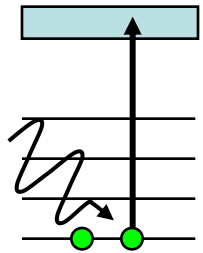


En présence de dispersion anormale :  
Phénomène de résonance (EXAFS, XANES)

$$f = f_0 + f'(E) + if''(E)$$



$$|F(hkl)| \neq |F(-h-k-l)|$$



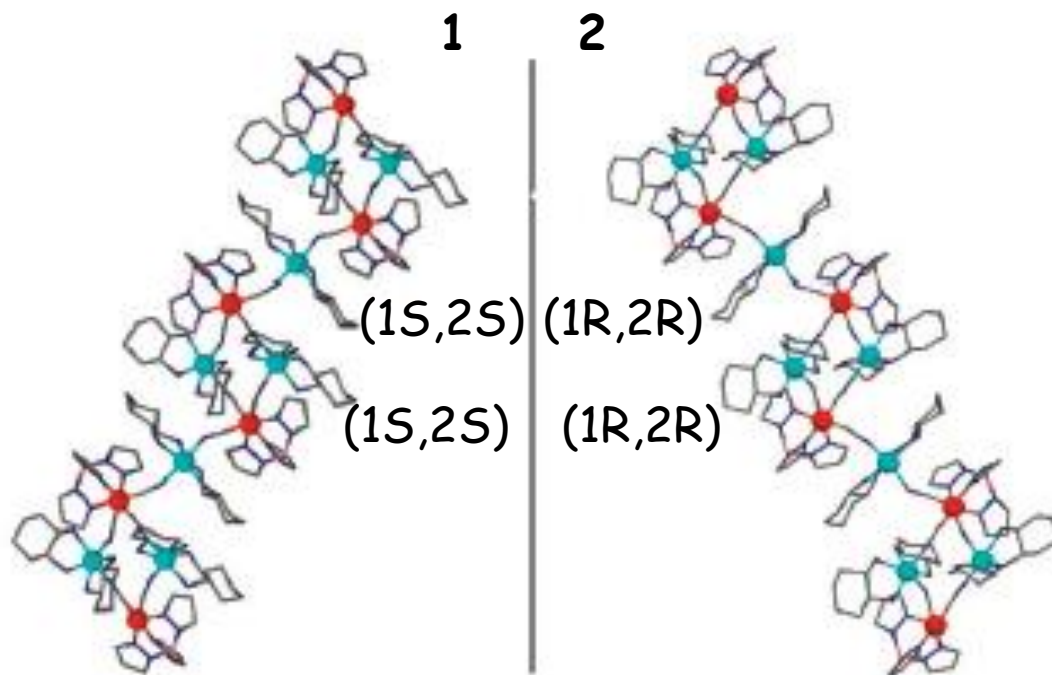
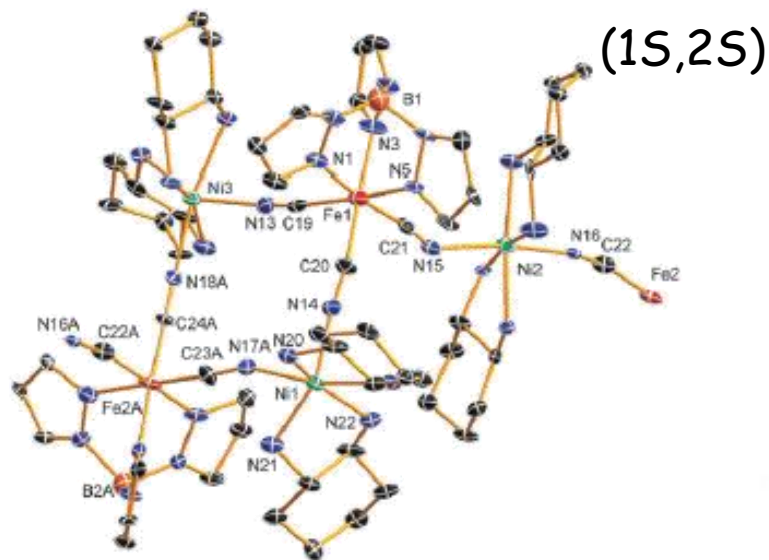


# Structures absolues et activité optique

$$F^2(hkl, x) = (1-x)|F(hkl)|^2 + x|F(-h-k-l)|^2$$

Paramètre de Flack :  $x$

Application requière un atome lourd et choix approprié de la longueur d'onde  $\lambda$

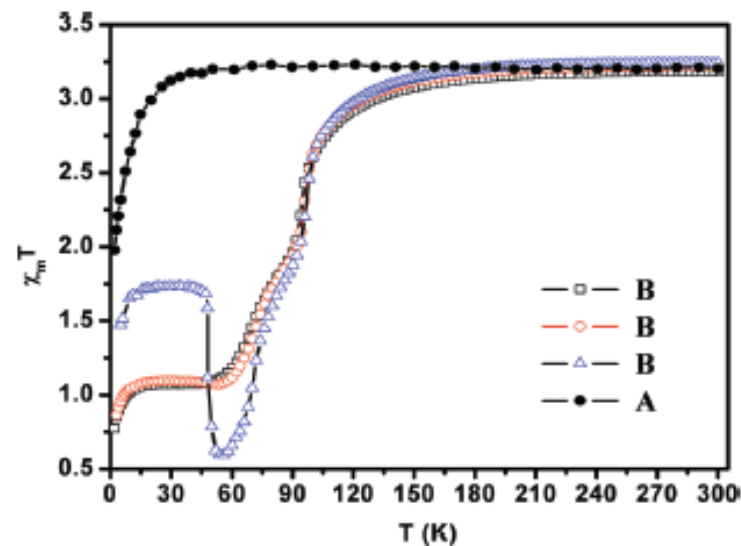
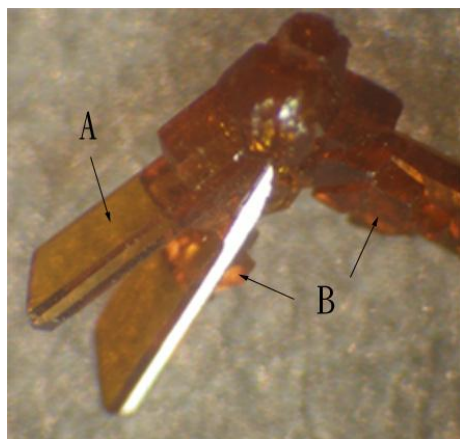
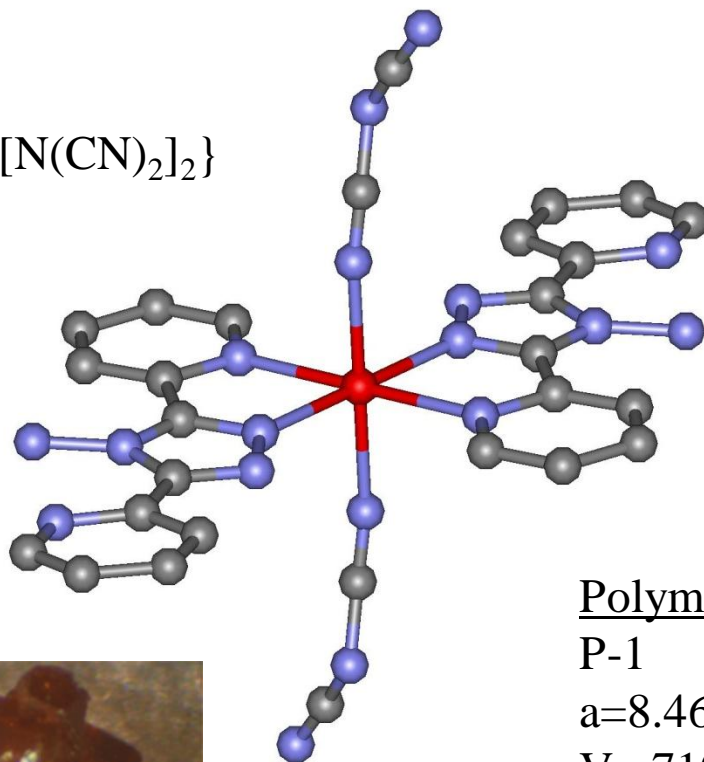


Groupe d'espace non centrosymétrique :  
Paramètre de Flack  $x$

P1  
0.012(1)

P1  
0.018(15)

# Polymorphisme



Polymorphe A:

P-1

$a=8.4618(5)\text{\AA}$ ,  $b=9.6086(3)\text{\AA}$ ,  $c=9.6381(7)\text{\AA}$

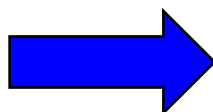
$V=710.44(7)\text{\AA}^3$ ,  $Z=1$

Polymorphe B:

P-1

$a=9.599(2)\text{\AA}$ ,  $b=9.989(2)\text{\AA}$ ,  $c=16.106(2)\text{\AA}$

$V=1491.6(4)\text{\AA}^3$ ,  $Z=2$



DRX monocristal combinée à DRX poudre

Moliner *et al.*, (2001), *Inorg Chem*, **40**, 3986.

Sheu *et al.*, (2008), *Inorg Chem*, **47**, 10866.



# Diffraction x monocristal en fonction de T

Soufflette N<sub>2</sub>



$90\text{K} < T < 300\text{K}$

Soufflette He



$10\text{K} < T < 70\text{K}$

$300\text{K} < T < 1000\text{K}$

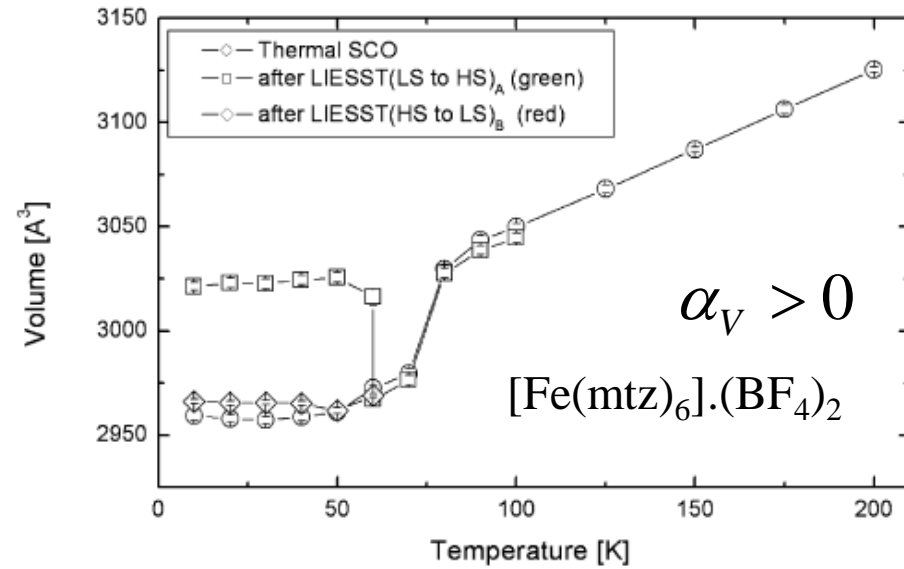


displex



# Dilatation isobare

$$\vec{x}(T) = \left[ 1 + \tilde{\alpha} \cdot (T - T_0) + \tilde{\varepsilon}_{HB} \cdot \gamma_{HS}(T) \right] \vec{x}_{BS}(T_0)$$



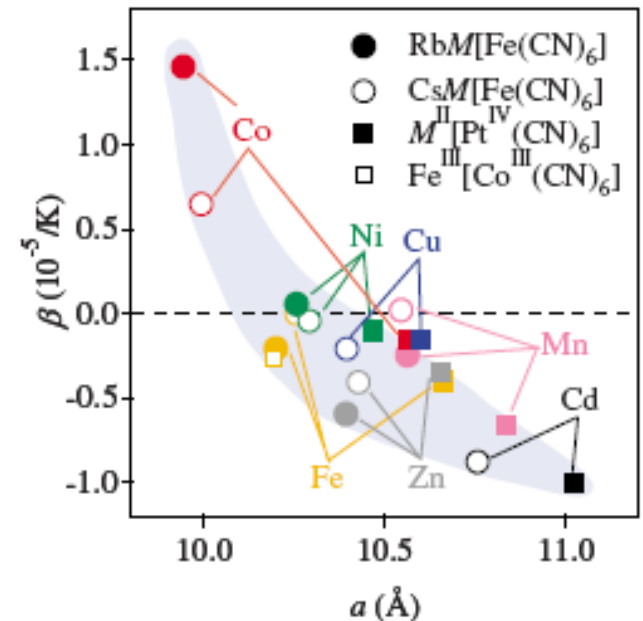
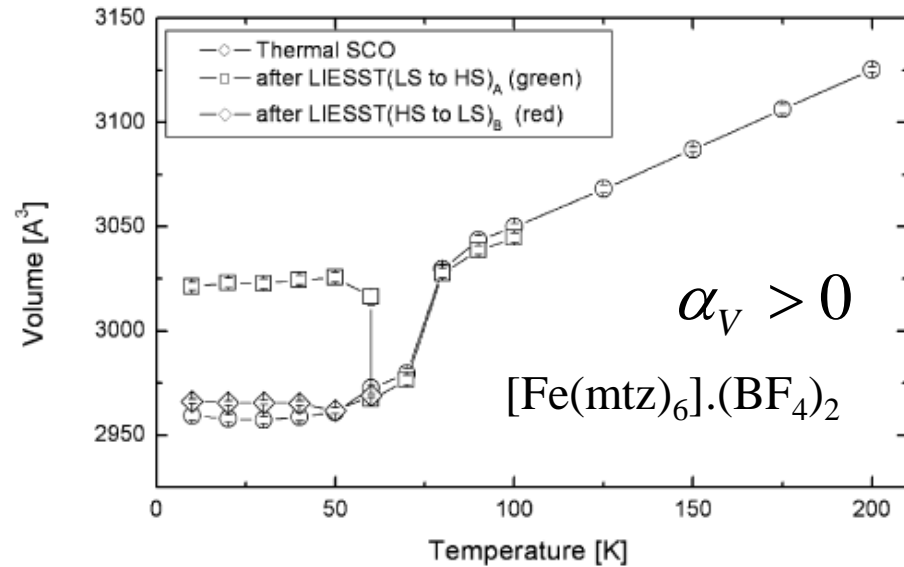
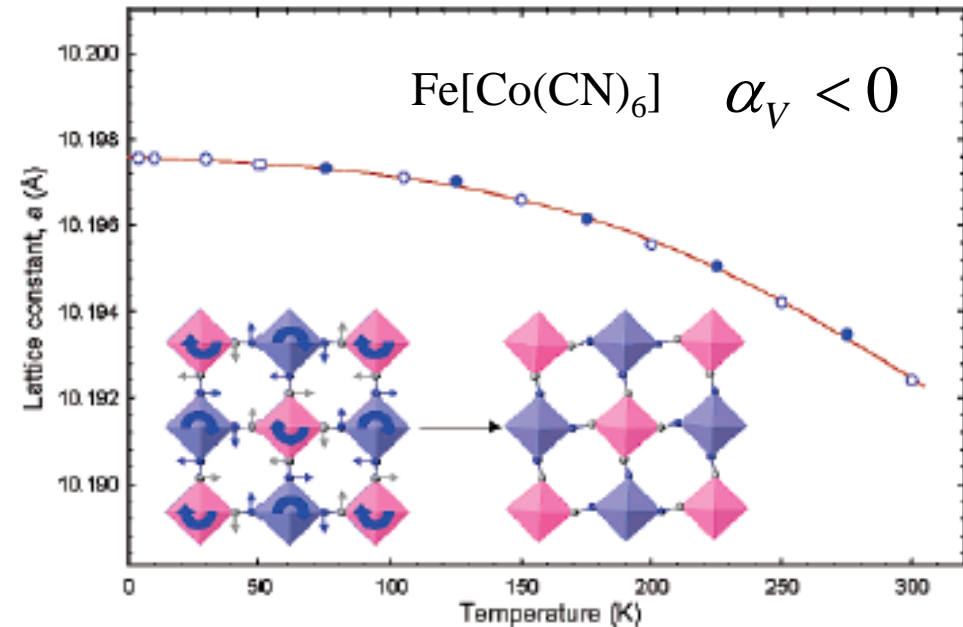
Matsuda et al. Phys. Rev B79, 172302 (2009)

Margadonna et al., J. Am. Chem. Soc. 126, 15390 (2004)

Kusz et al. *J Appl Cryst.*, **34**, 229, (2001)

# Dilatation isobare

$$\vec{x}(T) = \left[ 1 + \tilde{\alpha} \cdot (T - T_0) + \tilde{\varepsilon}_{HB} \cdot \gamma_{HS}(T) \right] \vec{x}_{BS}(T_0)$$

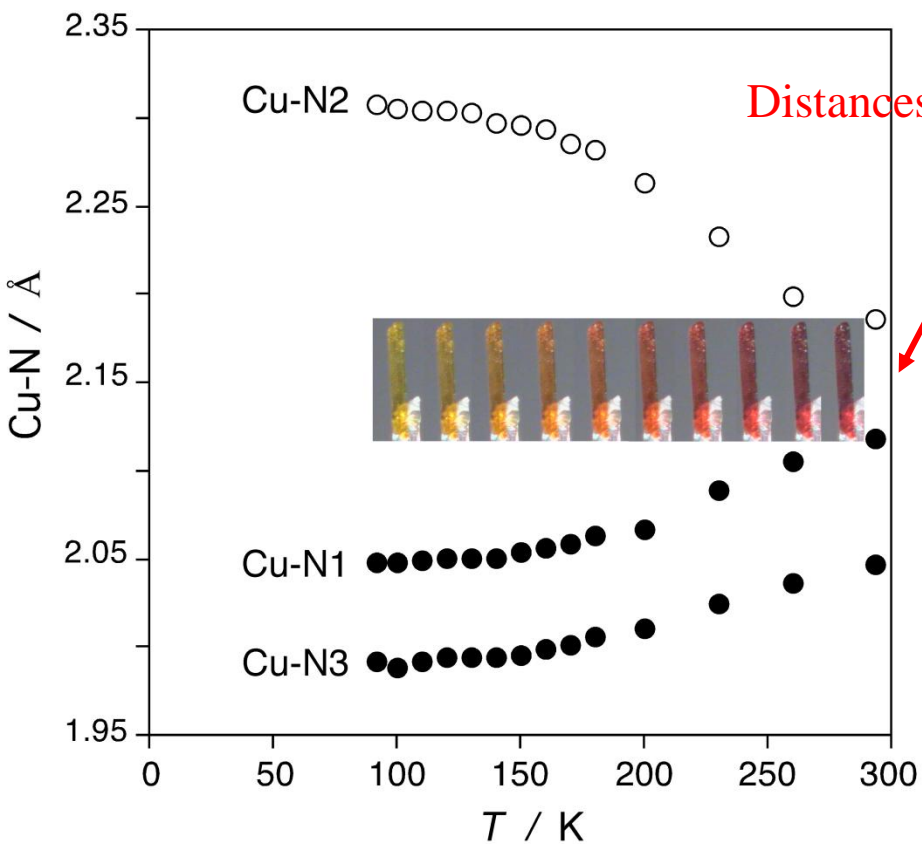


Matsuda et al. Phys. Rev B79, 172302 (2009)

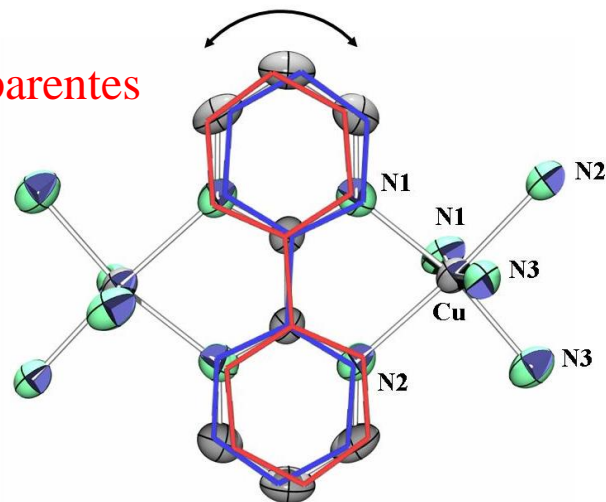
Margadonna et al., J. Am. Chem. Soc. 126, 15390 (2004)

Kusz et al. J Appl Cryst., 34, 229, (2001)

# Structure moyenne et structure locale

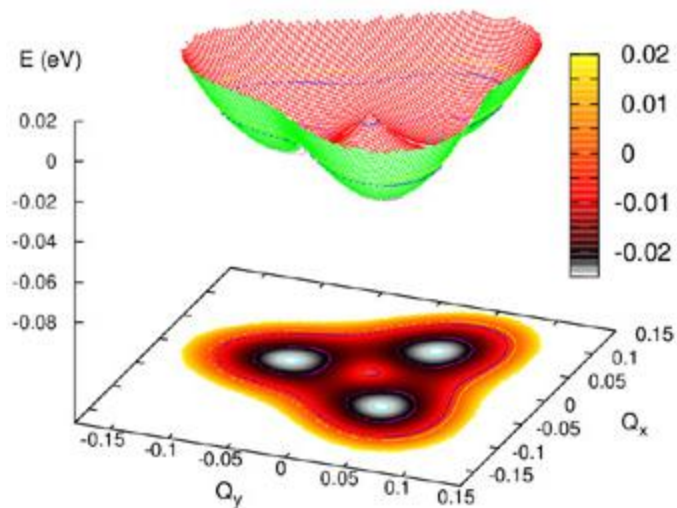


Distances Cu-N apparentes



Effet Jahn-Teller dynamique

Surface d'énergie potentielle



Couplage vibronique résultant en une dégénérescence entre 3 configurations nucléaires

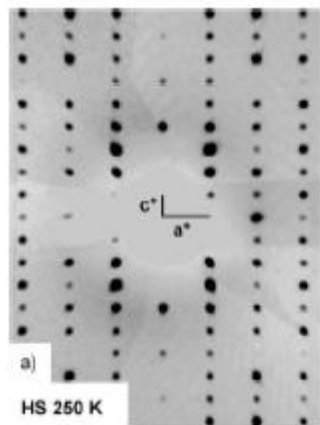
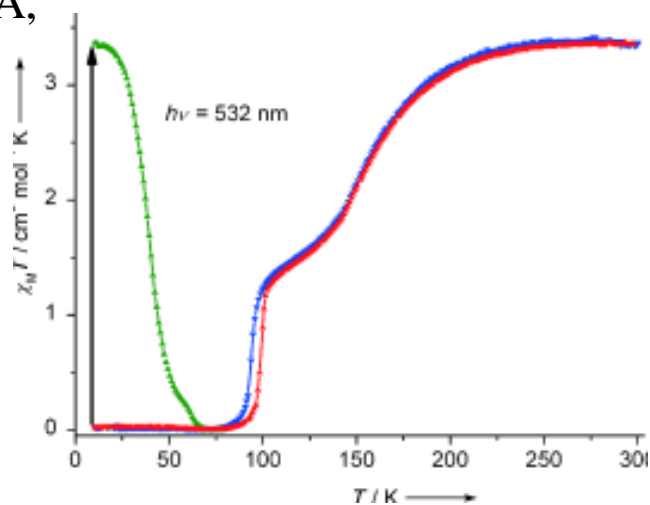
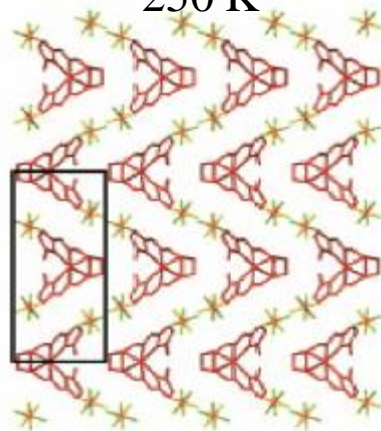
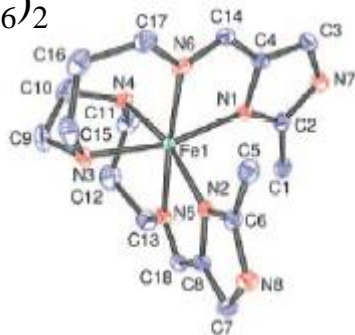
# Brisure de symétrie : développement d'une surstructure

$P2_12_1$ ,  $a=8.405(1)\text{\AA}$ ,  $b=9.469(2)\text{\AA}$ ,  
 $c=17.399(3)\text{\AA}$ ,  $V=1384.7(4)\text{\AA}^3$

$Z=2$

250 K

$[\text{FeH}_2\text{L}_2\text{Me}]-(\text{PF}_6)_2$

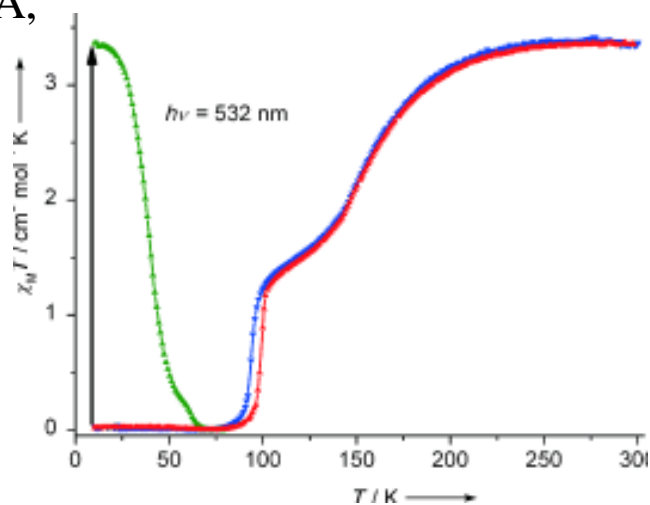


# Brisure de symétrie : développement d'une surstructure

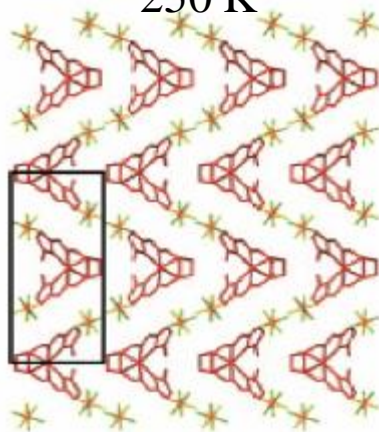
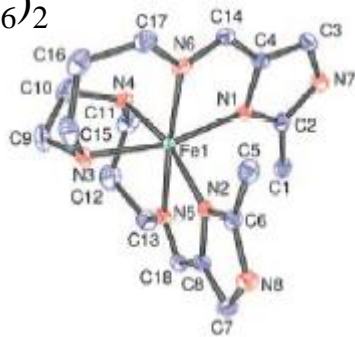
$P2_12_1$ ,  $a=8.405(1)\text{\AA}$ ,  $b=9.469(2)\text{\AA}$ ,  
 $c=17.399(3)\text{\AA}$ ,  $V=1384.7(4)\text{\AA}^3$

$Z=2$

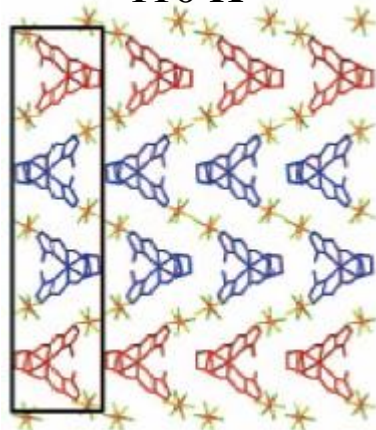
250 K



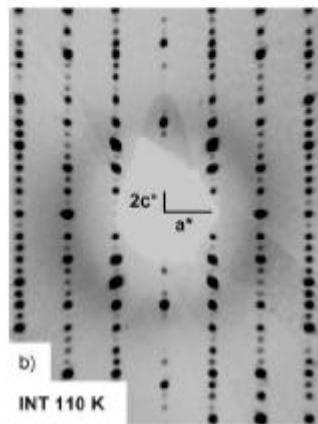
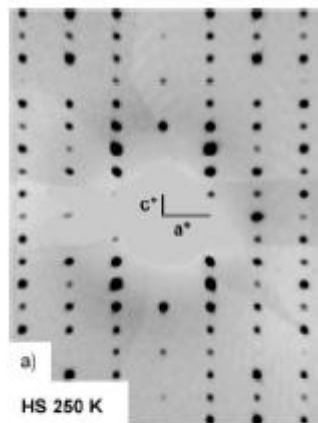
$[\text{FeH}_2\text{L}_2\text{Me}]-(\text{PF}_6)_2$



110 K



$P2_1$ ,  $c=35.543(2)\text{\AA}$ ,  
 $V=2655(2)\text{\AA}^3$ ,  $Z=4$



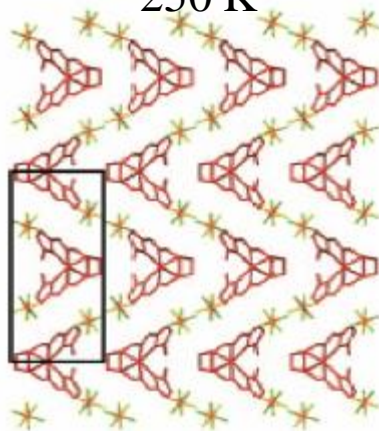
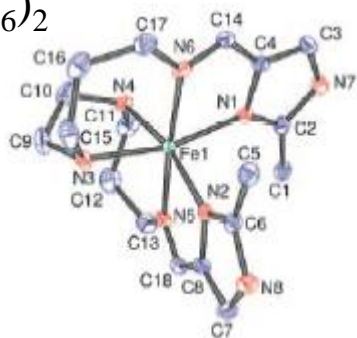
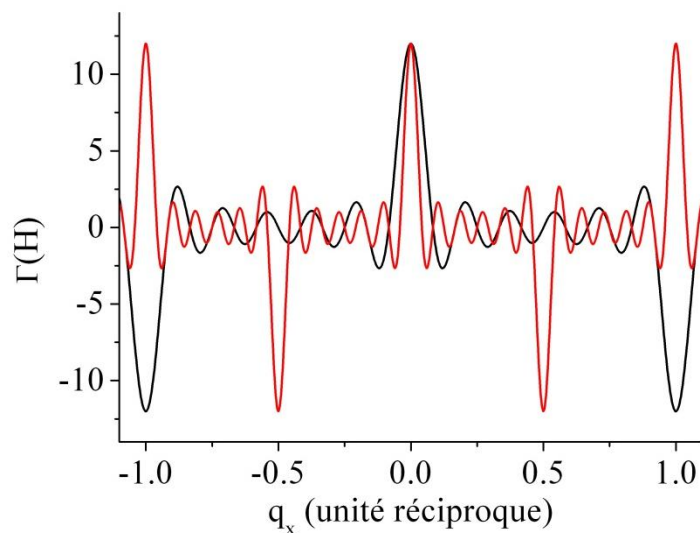


# Brisure de symétrie : développement d'une surstructure

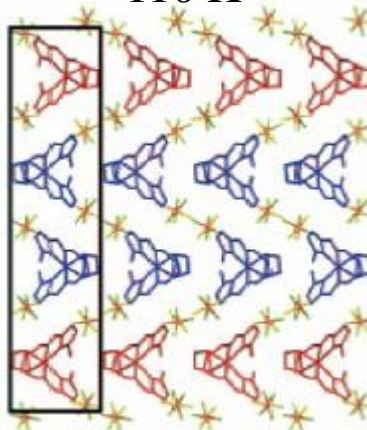
$P2_12_1$ ,  $a=8.405(1)\text{\AA}$ ,  $b=9.469(2)\text{\AA}$ ,  
 $c=17.399(3)\text{\AA}$ ,  $V=1384.7(4)\text{\AA}^3$

$Z=2$

250 K



110 K



Ordre supplémentaire 3D

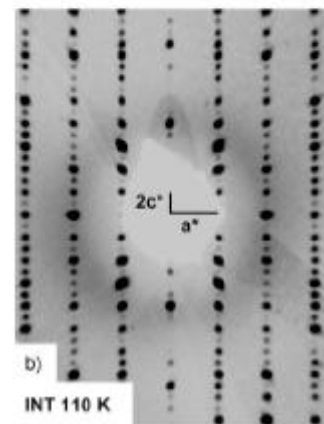
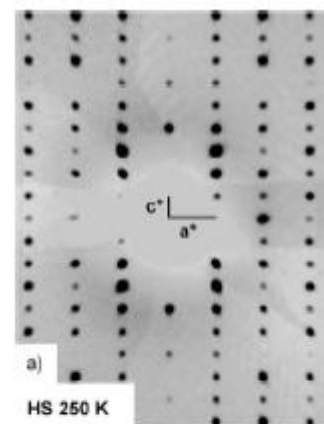


Nouvelle périodicité



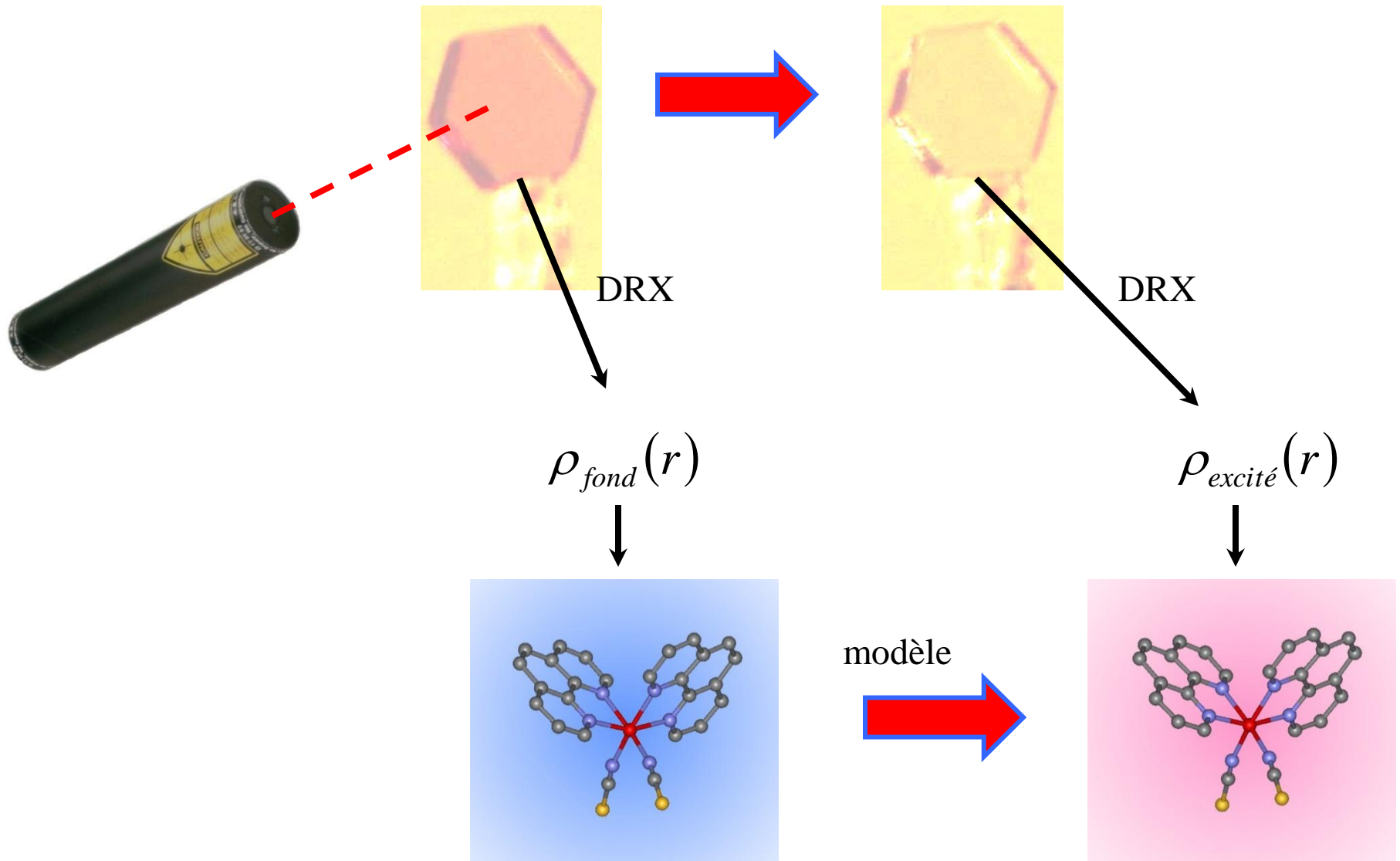
$P2_1$ ,  $c=35.543(2)\text{\AA}$ ,  
 $V=2655(2)\text{\AA}^3$ ,  $Z=4$

$[\text{FeH}_2\text{L}_2\text{Me}]-(\text{PF}_6)_2$



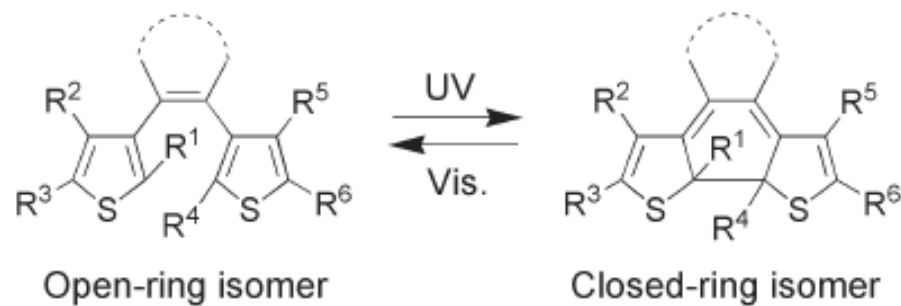
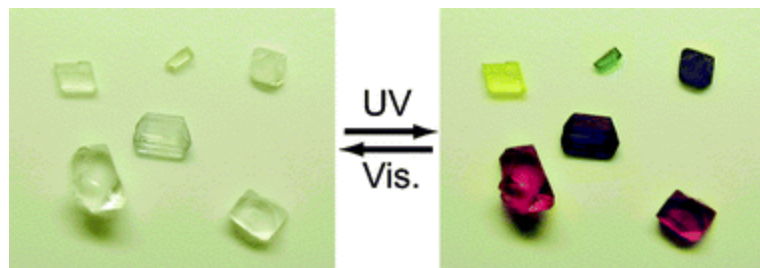


# Photo-cristallographie: principe de la technique



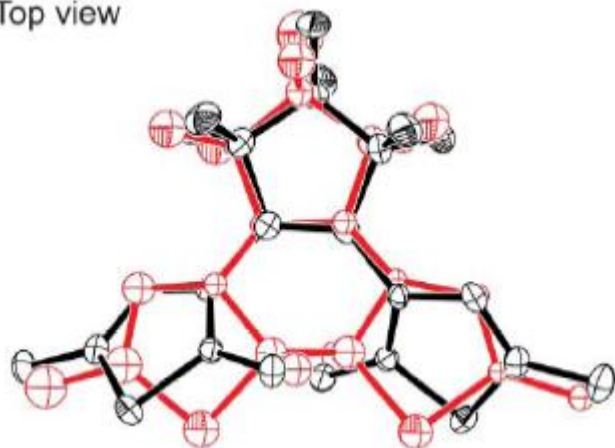
# Photo-chromisme

Dérivés de diaryléthène

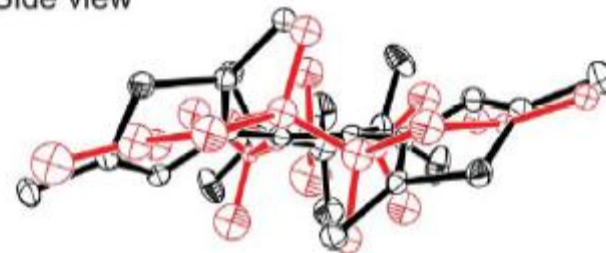


Scheme 1 Photochromism of diarylethene.

Top view



Side view

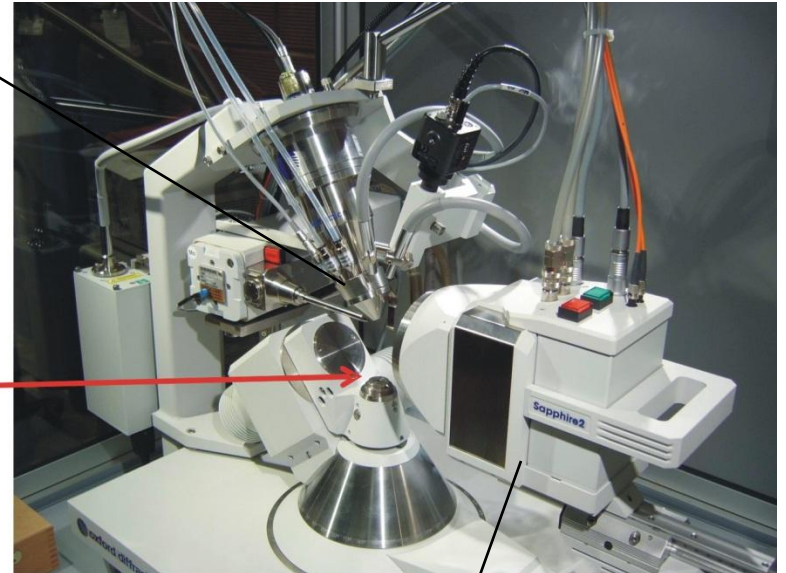


# Setup expérimental : mesure de laboratoire

**Helijet cryo-  
system ouvert**

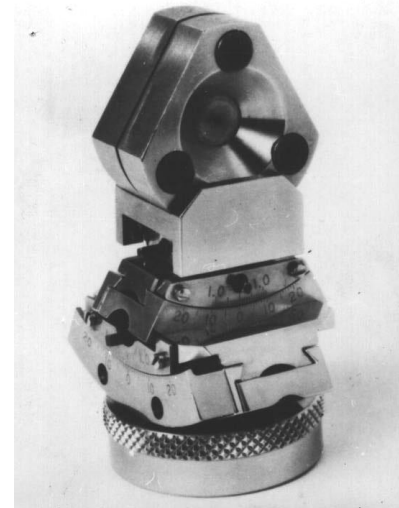
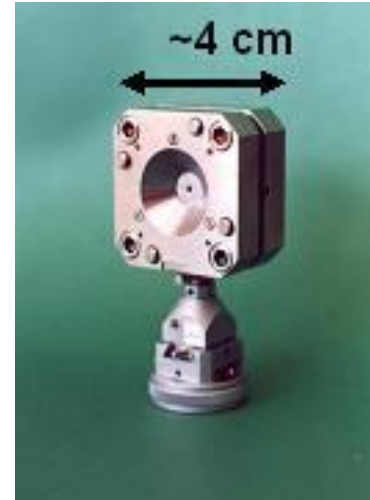
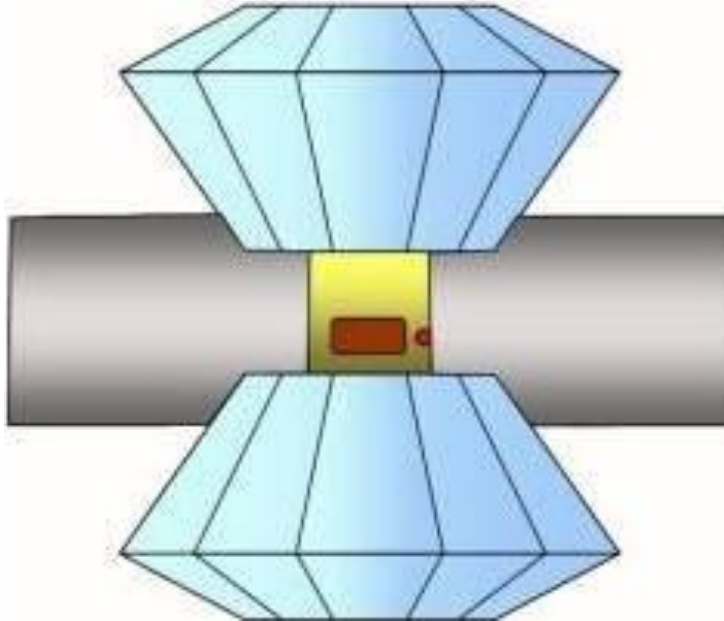


**Laser à gaz Ar-Kr**

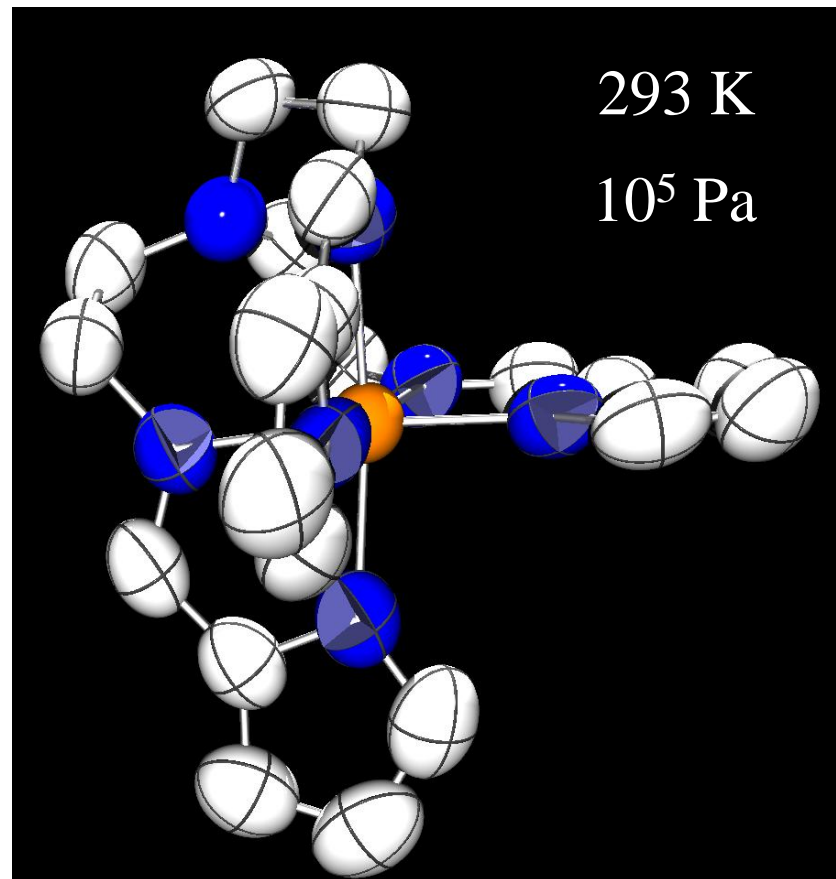
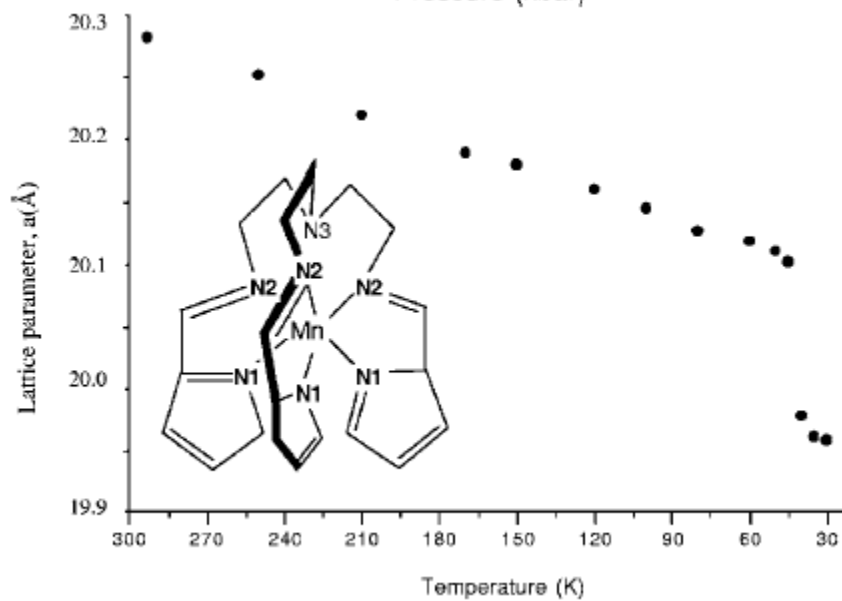
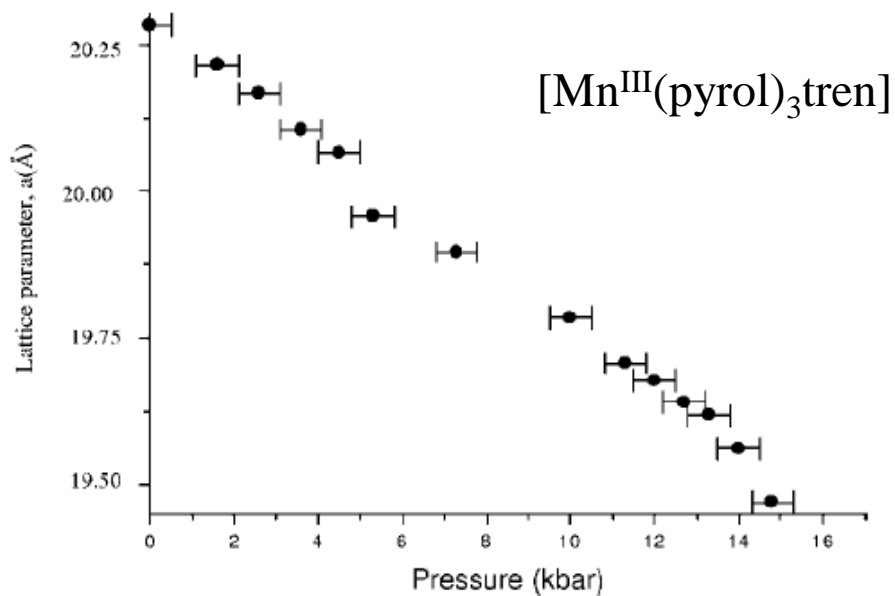


**Détecteur CCD**

# Diffraction x monocristal sous pression



# Diffraction x monocristal sous pression





# Références

- Géométrie de la diffraction, goniomètre 4 cercles, indexation

W. A. Paciorek, M. Meyer and G. Chapuis, (1999), *Acta Cryst.* A55, 543

W. Kabsch, *J. Appl. Cryst.* (1988), 21, 67-71

- Intégration des données

W. Kabsch, *J. Appl. Cryst.* (1988), 21, 916-924

Z. Otwinowski & W. Minor, (1997), *Methods in Enzymology*, Vol. 276, pp. 307-326

A. G. W. Leslie, *Acta Cryst.* (1999), D55, 1696-1702

R. Diamond, (1969), *Acta Cryst.*, A25, 43-55

- Remise à l'échelle

W. Hamilton, J.S. Rollet, and R.A. Sparks (1965). *Acta Cryst.* **18**, 129-130

- Correction de TDS

M. J. Cooper, K. D. Rouse, *Acta Cryst.* (1968), A24, 405

- Correction de polarisation

L. V. Azaroff, *Acta Cryst.* (1955), 8, 701-704

R. Kahn et al. *J. Appl. Cryst.* (1982), 15, 330

- Corrections d'absorption

## Semi empirique

R.H. Blessing (1995). *Acta Cryst.* **A51**, 33-38

A. C. T. North, D. C. Phillips and F. S. Mathews (1968), *Acta Cryst.* A24, 351

N. Walker and D. Stuart (1983), *Acta Cryst.* A39, 158

## Analytique et numérique

P. Coppens, L. Leiserowitz & D. Rabinovich, (1965), *Acta Cryst.*, 1035-1038



# Références

- Moyenne et traitement des réflexions discordantes

R.H. Blessing (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 421-426

R.H. Blessing and D.A. Langs (1987). *J. Appl. Cryst.* **20**, 427-428

- Analyse de variance

R.H. Blessing (1987). *Crystallogr. Rev.* **1**, 3-58

R.H. Blessing (1989). *J. Appl. Cryst.* **22**, 396-397

- Normal probability plot

S. C. Abrahams & E. T. Keve (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 157.

- Traitement bayésien des réflexions faibles

S. French and K. Wilson (1979). *Acta Cryst.* **A34**, 517-525.

- Méthodes directes

D. Harker & J. S. Kasper (1948), *Acta Cryst.* **1**, 70

J. Karle & H. Hauptman (1950), *Acta Cryst.* **3**, 181

H. Hauptman & J. Karle (1956), *Acta Cryst.* **9**, 45

H. Hauptman & J. Karle (1959), *Acta Cryst.* **12**, 93

D. Sayre (1952), *Acta Cryst.* **5**, 60

- Résolution de structures par charge flipping

G. Oszlanyi & A. Süto, *Acta Cryst* (2008), **A64**, 123-134

G. Oszlanyi & A. Süto, *Acta Cryst* (2004), **A60**, 134-141

G. Oszlanyi & A. Süto, *Acta Cryst* (2005), **A61**, 147-152

G. Oszlanyi & A. Süto, *Acta Cryst* (2007), **A63**, 156-163

# présentation

---

sebastien.pillet@crm2.uhp-nancy.fr

# Correction de Polarisation

$$I(\vec{H}) = \lambda^3 r_e^2 \left( \frac{V_{\text{cristal}}}{V_{\text{maille}}^2} \right) LPA(\vec{H}) [1 + \alpha(\vec{H})] F(\vec{H})^2$$

$$P = \frac{(\cos^2(2\theta_{\text{mono}}) \cos^2(\rho) + \sin^2(\rho)) \cos^2(2\theta) + \cos(2\theta_{\text{mono}}) \sin^2(\rho) + \cos^2(\rho)}{1 + \cos^2(2\theta_{\text{mono}})}$$

$\theta_{\text{mono}}$  : angle de réflexion sur le cristal monochromateur

$\theta$  : angle de diffraction de Bragg de la réflexion mesurée

$\rho$  : angle introduit par la projection sur une surface perpendiculaire au faisceau incident

parallèle :  $\rho = 90^\circ$

perpendiculaire :  $\rho = 0^\circ$

CCD :  $\rho$

- Source conventionnelle (tube à rayons x, anode tournante) :
  - faisceau non polarisé (monochromatisé par un filtre)
  - polarisé après le cristal monochromateur ( $\theta_{\text{mono}}$ )

$$P = \frac{1 + \cos^2(2\theta) \cos^2(2\theta_{\text{mono}})}{1 + \cos^2(2\theta_{\text{mono}})}$$

- Source synchrotron : faisceau polarisé linéairement dans le plan de l'orbite

$$P = P_0 - P' = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta) - \frac{1}{2} \zeta' \cos 2\rho \sin^2 2\theta$$

# Méthodes de résolution de structure cristalline

Objectif : déterminer la distribution de densité électronique atomique dans la maille cristalline à partir des données de diffraction

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l=-\infty}^{+\infty} F(\vec{H}) \exp[-2i\pi\vec{H} \cdot \vec{r}] \quad \text{avec} \quad F(\vec{H}) = |F(\vec{H})| \exp[i\varphi(\vec{H})]$$

Problème fondamental = perte de la phase

Il n'est pas possible de reconstruire la densité électronique d'une manière automatique et **unique**. Il est nécessaire de déterminer l'information manquante.

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{Nat} f_j \exp[2i\pi\vec{H} \cdot \vec{r}_j] \quad \text{d'où} \quad |F(\vec{H})|^2 = \sum_{j=1}^{Nat} f_j^2 + \sum_{j>k=1}^{Nat} f_j f_k \cos[2\pi\vec{H} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)]$$

Les intensités diffractées dépendent seulement des distances interatomiques.

Résoudre une structure = déterminer un set initial de  $\left\{ |F_{initial}(\vec{H})|, \varphi_{initial}(\vec{H}) \right\}$

# Méthodes directes : changement d'origine

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{Nat} f_j \exp[2i\pi\vec{H} \cdot \vec{r}_j] \quad \vec{r}_j \rightarrow \vec{r}_j - \vec{r}_0$$

$$F'(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{Nat} f_j \exp[2i\pi\vec{H} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_0)]$$

$$F'(\vec{H}) = |F(\vec{H})| \exp[i(\varphi(\vec{H}) - 2\pi\vec{H} \cdot \vec{r}_0)]$$

$$\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_0 \quad \Rightarrow \quad \varphi(\vec{H}') = \varphi(\vec{H}) - 2\pi\vec{H} \cdot \vec{r}_0$$

changement  
d'origine

changement  
de phase



**Fixer l'origine ou s'affranchir de l'origine**

# Algorithme moindres carrés non linéaire

$$\chi^2 = \sum_{\bar{H}} \left[ \frac{F_{obs} - F_{calc}(\{p_j\})}{\sigma(F_{obs})} \right]^2 \quad \min \chi^2 \Rightarrow \frac{\partial \chi^2}{\partial p_j} = -2 \sum_{\bar{H}} \frac{F_{obs} - F_{calc}}{\sigma^2(F_{obs})} \frac{\partial F_{calc}}{\partial p_j} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, m$$

Linéarise l'expression de F

$$F_{calc}(\{p\}) = F_{calc}(\{p_0\}) + \sum_j \left( \frac{\partial F_{calc}}{\partial p_j} \right) (p_j - p_{0,j})$$

$$\chi^2 = \sum_{\bar{H}} \frac{1}{\sigma^2} \left[ F_{obs} - F_{calc}(\{p_0\}) - \sum_j \left( \frac{\partial F_{calc}}{\partial p_j} \right) (p_j - p_{0,j}) \right]^2$$

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial p_k} = -2 \sum_{\bar{H}} \frac{1}{\sigma^2} \left[ F_{obs} - F_{calc}(\{p_0\}) - \sum_j \left( \frac{\partial F_{calc}}{\partial p_j} \right) \Delta p_j \right] \left( \frac{\partial F_{calc}}{\partial p_k} \right) = 0, \quad \Delta p_j = (p_j - p_{0,j})$$

$$\sum_{\bar{H}} \frac{1}{\sigma^2} \sum_j \left( \frac{\partial F_{calc}}{\partial p_j} \right) \left( \frac{\partial F_{calc}}{\partial p_k} \right) \Delta p_j = \sum_{\bar{H}} \frac{1}{\sigma^2} [F_{obs} - F_{calc}(\{p_0\})] \left( \frac{\partial F_{calc}}{\partial p_k} \right)$$

$$A \Delta p = B \Rightarrow \Delta p = A^{-1} B$$

# Algorithme moindres carrés non linéaire

$$\sum_{\bar{H}} \frac{1}{\sigma^2} \sum_j \left( \frac{\partial F_{calc}}{\partial p_j} \right) \left( \frac{\partial F_{calc}}{\partial p_k} \right) \Delta p_j = \sum_{\bar{H}} \frac{1}{\sigma^2} [F_{obs} - F_{calc}(\{p_0\})] \left( \frac{\partial F_{calc}}{\partial p_k} \right) \quad A\Delta p = B \Rightarrow \Delta p = A^{-1}B$$

La matrice de variance-covariance pour les paramètres  $p_j$  ajustés par moindres carrés est l'inverse de la matrice normale  $A^{-1}$  multiplié par le goodness of fit  $Z$

$$Z^2 = \frac{\chi^2}{N - m} \sum_{\bar{H}} \left[ \frac{F_{obs} - F_{calc}(\{p_j\})}{\sigma(F_{obs})} \right]^2$$

$$\begin{pmatrix} \text{var}(p_1) & \text{cov}(p_1, p_2) & \cdots & \text{cov}(p_1, p_m) \\ & \text{var}(p_2) & \cdots & \text{cov}(p_2, p_m) \\ & & \ddots & \vdots \\ & & & \text{var}(p_m) \end{pmatrix} = Z^2 A^{-1}$$

$$\text{cov}(p_i, p_j) = \rho_{ij} \sigma(p_i) \sigma(p_j)$$

$$\text{var}(p_i) = \sigma^2(p_i)$$



# Rappels de probabilités et statistiques pour la réduction de données et l'analyse d'erreur

- Analyse de la **tendance** d'une distribution

## - la valeur moyenne

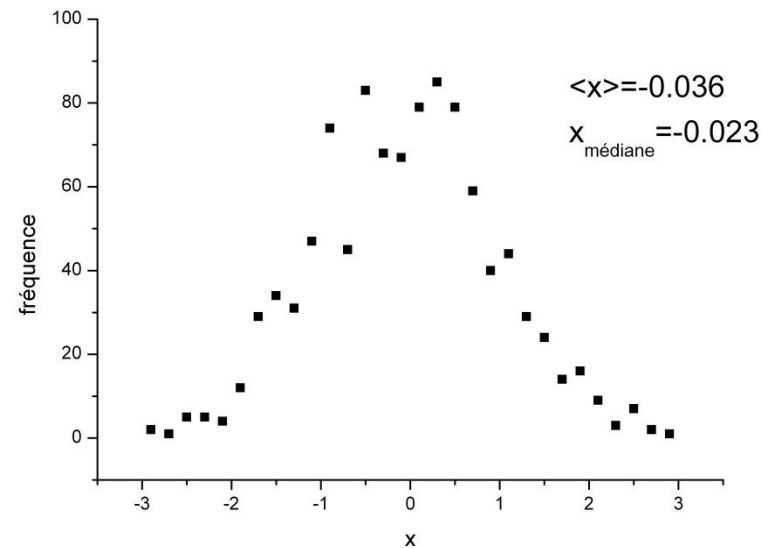
Soit un échantillon de données redondantes mesurées  $n$  fois,  $\{x_i, \sigma(x_i) | i = 1, 2, \dots, n\}$

$$\langle x \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \qquad \langle x \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n w_i x_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad \text{moyenne pondérée}$$

## - la valeur médiane

Soit un échantillon rangé de données mesurées  $n$  fois,  $\{x_1 < x_2 < \dots < x_n\}$

$$x_{\text{médiane}} = \begin{cases} x_{(n+1)/2} & \text{si } n = 2m+1 \\ \frac{1}{2} [x_{n/2} + x_{(n/2)+1}] & \text{si } n = 2m \end{cases}$$



# Rappels de probabilités et statistiques pour la réduction de données et l'analyse d'erreur

- Analyse de la **dispersion** d'une distribution

- la variance de la distribution

$$\sigma_{\text{int}}^2(x) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \langle x \rangle)^2 \quad \sigma_{\text{int}}^2(x) = \frac{n}{n-1} \sum_{i=1}^n w_i (x_i - \langle x \rangle)^2 / \sum_{i=1}^n w_i$$

- la déviation standard de la distribution (RMSD)

$$\sigma_{\text{int}}(x) = \sqrt{\sigma_{\text{int}}^2(x)}$$

- la déviation standard sur la moyenne (si les données individuelles  $x_i$  sont des mesures indépendantes avec des erreurs non corrélées)

$$\sigma(\langle x \rangle) = \sigma_{\text{int}}(x) / \sqrt{n}$$

# La distribution Gaussienne (normale)

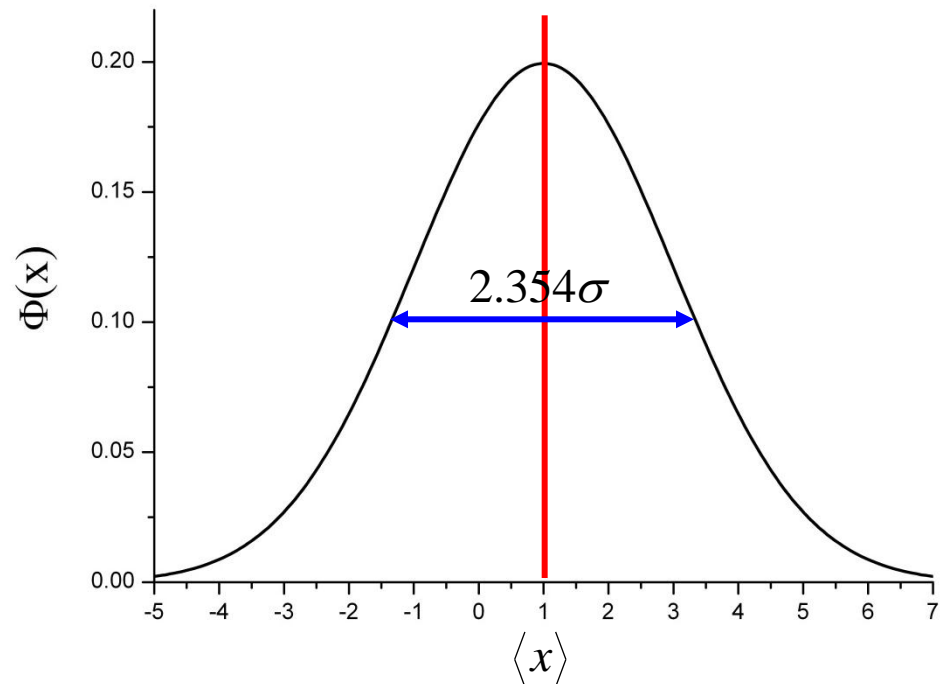
Si on considère une variable  $x$  continue, la probabilité que  $x$  soit compris entre  $x$  et  $x+dx$  est donnée par

$$P(x) = \Phi(x)dx$$

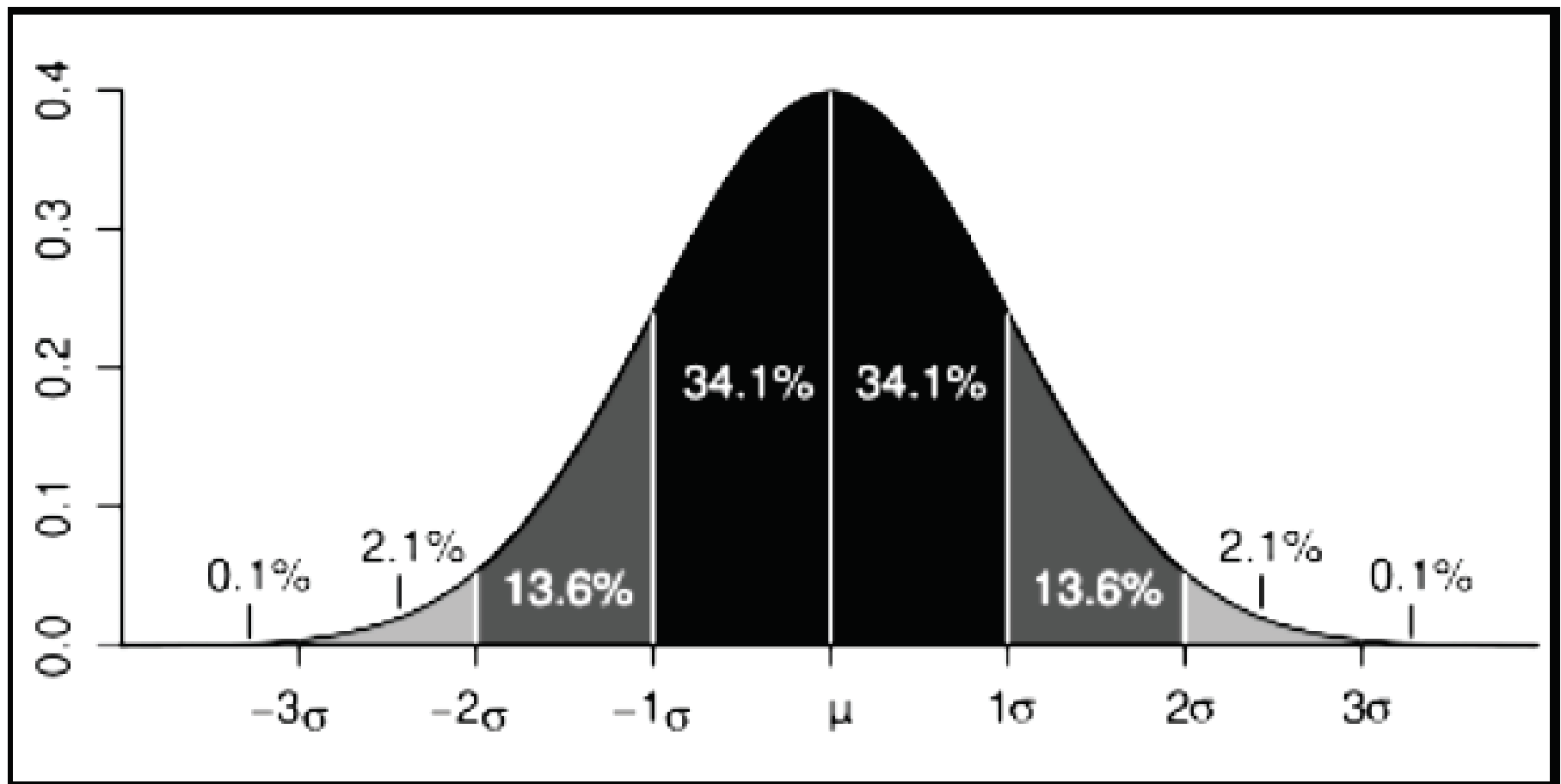
Où  $\Phi(x)$  est la fonction de densité de probabilité de  $x$

La fonction de densité de probabilité Gaussienne est donnée par

$$\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \frac{-(x - \langle x \rangle)^2}{2\sigma^2}$$



# La distribution Gaussienne (normale)



# $I(hkl) \rightarrow |F(hkl)|$

Etant donné  $\langle I(\vec{H}) \rangle$  et  $\sigma(\langle I(\vec{H}) \rangle)$

$$\text{var}(y) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 \sigma^2(x_i)$$



$$I_{\text{corrigé}}(hkl) = |F(hkl)|^2$$

$$|F(hkl)| = \sqrt{I_{\text{corrigé}}(hkl)}$$

$$\sigma^2(I) = \left( \frac{\partial I}{\partial F} \right)^2 \sigma^2(|F|)$$

$$\sigma^2(I) = (2|F|)^2 \sigma^2(|F|)$$

$$\sigma(|F|) = \frac{1}{2|F|} \sigma(I)$$

# Propagation des erreurs

Soit  $y$  une fonction de  $n$  variables  $y = y(x_1, \dots, x_n)$

Un développement limité au premier ordre donne

$$dy = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial y}{\partial x_i} \right) dx_i \quad \text{et} \quad d^2 y = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial^2 y}{\partial x_i \partial x_j} \right) dx_i dx_j$$

D'où en première approximation

$$\text{var}(y) = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial y}{\partial x_i} \right) \left( \frac{\partial y}{\partial x_j} \right) \text{cov}(x_i, x_j) \quad \text{avec}$$
$$\text{cov}(x_i, x_i) = \sigma^2(x_i) = \langle [x_i - \langle x_i \rangle]^2 \rangle$$
$$\text{cov}(x_i, x_j) = \rho_{ij} \sigma(x_i) \sigma(x_j) = \langle [x_i - \langle x_i \rangle][x_j - \langle x_j \rangle] \rangle$$

$\rho_{ij}$  est le coefficient de corrélation

Si  $\rho_{ij}=0$ , les deux variables  $x_i$  et  $x_j$  sont indépendantes

Si  $\rho_{ij} \neq 0$ , les deux variables  $x_i$  et  $x_j$  sont dépendantes l'une de l'autre

# Propagation des erreurs

Si  $\rho_{ij}=0, \forall i, \forall j$  alors  $\text{var}(y) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 \sigma^2(x_i)$

Ex:  $I(hkl) = I_{\text{int}}(hkl) - b$  d'où  $\sigma^2(I) = \sigma^2(I_{\text{int}}) + \sigma^2(b)$

$I_{\text{corr}}(hkl) = \frac{I(hkl)}{LP}$  avec L et P toutes deux des fonctions de l'angle de diffraction  $\vartheta$

$$\sigma^2(I_{\text{corr}}) = I_{\text{corr}}^2 \left[ \frac{\sigma^2(I_{\text{int}}) + \sigma^2(b)}{(I_{\text{int}} - b)^2} + \frac{\sigma^2(L)}{L^2} + \frac{\sigma^2(P)}{P^2} + \frac{\sigma(L)\sigma(P)}{LP} \right]$$



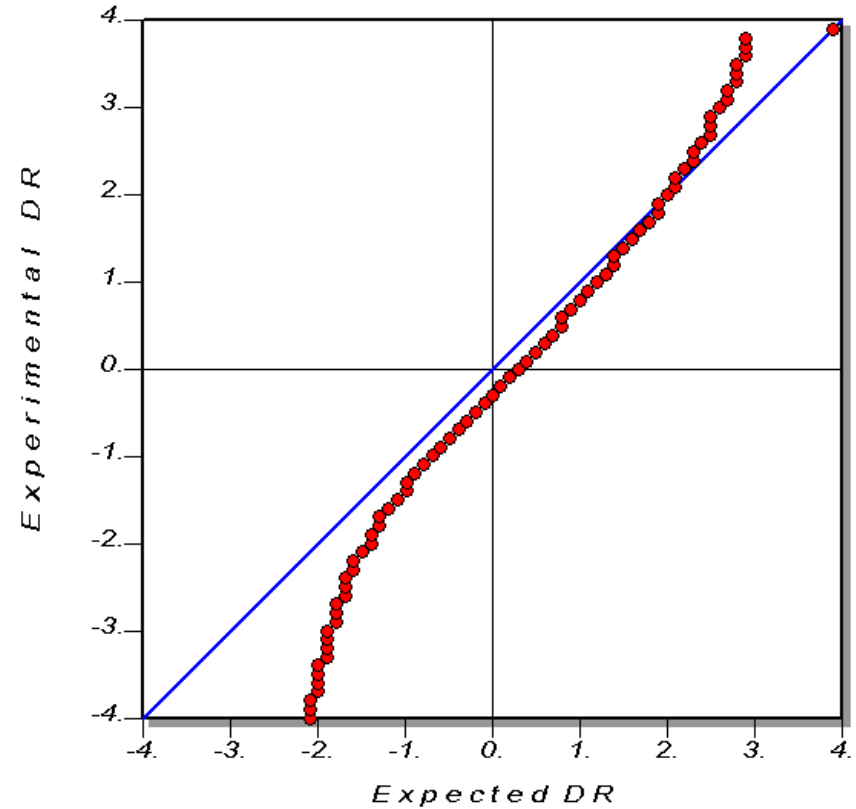
# Qualité du modèle structural

$$R1 = \frac{\sum_H |F_{obs}| - |F_{calc}|}{\sum_H |F_{obs}|}$$

$$wR2 = \left( \frac{\sum_H w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{\sum_H w(F_{obs}^2)^2} \right)^{1/2}$$

$$GoF = S = \left( \frac{1}{n - p} \sum_H w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2 \right)^{1/2}$$

Normal probability plot



$$\delta R = \frac{F_{obs} - F_{calc}}{\sigma(F_{obs})}$$

# Symétrie cristalline

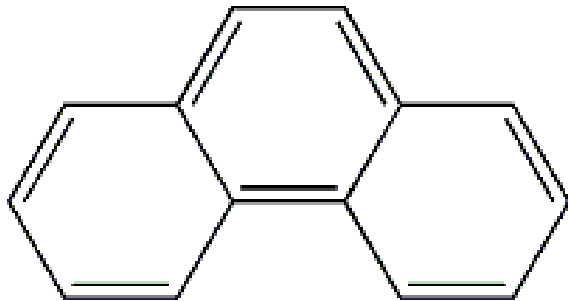
**Éléments de symétrie cristallographique** : inversion, rotation, translation, rotoinversion, rototranslation, réflexion, réflexion-translation

**Groupe ponctuel** : groupe de symétrie qui laisse invariant un point du réseau : **32**

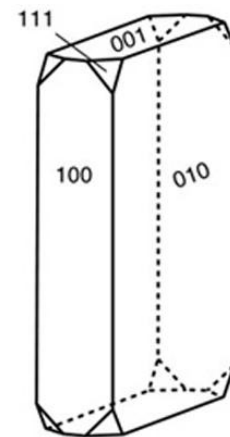
L'ensemble des cristaux présentant le même groupe ponctuel appartiennent à la même **classe cristalline**

**Principe de Neumann** : les éléments de symétrie d'une propriété physique doivent inclure tous les éléments de symétrie du groupe ponctuel du cristal (la symétrie des propriétés physiques doit être au moins celle du groupe ponctuel du cristal)

La morphologie extérieure d'un cristal se conforme en général à sa symétrie ponctuelle



$mm2$



$mmm$

# Groupes d'espace

Un groupe d'espace est un ensemble d'opérations de symétrie qui laissent invariant un cristal.

**230 groupes d'espace** résultent de la combinaison des 32 groupes ponctuels avec les 14 réseaux de Bravais.

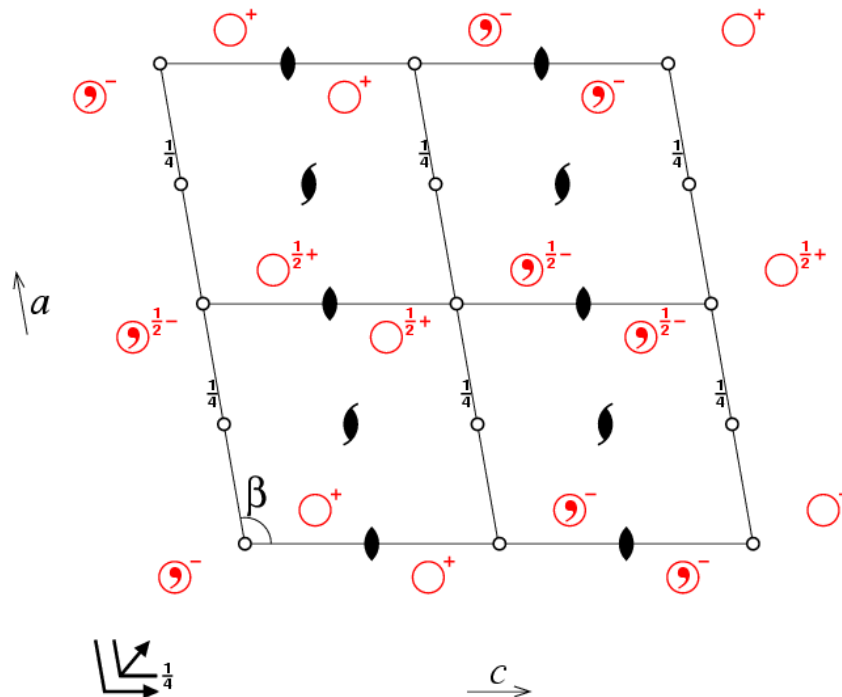
En cristallographie, on les représente suivant la notation de Hermann-Mauguin :  $C2/c$

$C2/c$

$C 1 2/c 1$

$2/m$

No. 15



1  $x, y, z$

2  $x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$

3  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$

4  $\bar{x}, y, \frac{1}{2} - z$

+  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$

# Symétrie cristalline

La présence des éléments de symétrie impose certaines restrictions sur la géométrie du réseau cristallin : **7 systèmes cristallins** dans lesquels on rassemble les groupes ponctuels

Triclinique :  $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$

Monoclinique :  $\alpha = \gamma = 90^\circ$

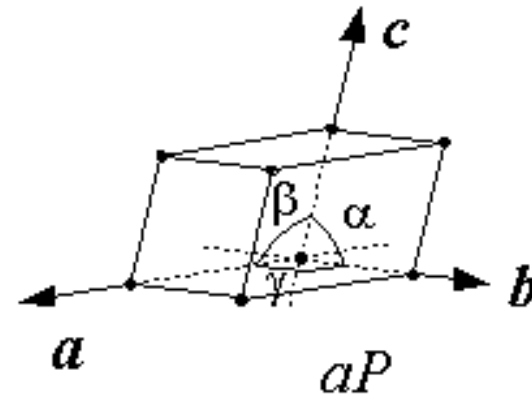
Orthorhombique :  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Quadratique :  $a = b, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

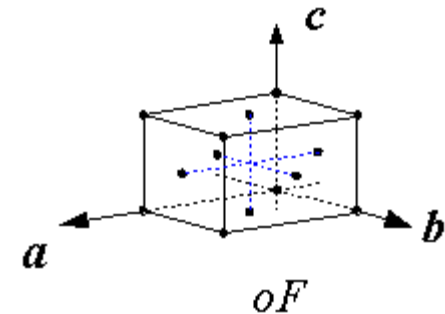
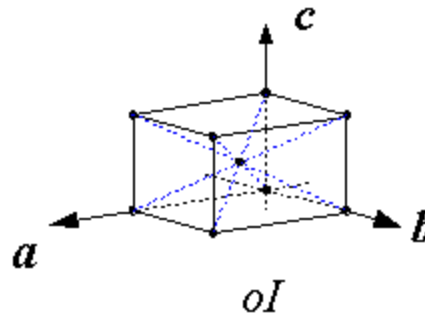
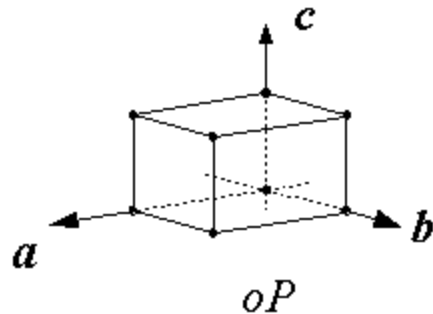
Trigonal :  $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma$

Hexagonal :  $a = b, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Cubique :  $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

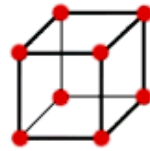


La maille élémentaire peut être **primitive** ou **non primitive**, selon qu'elle contient un ou plusieurs nœud du réseau

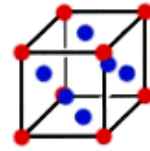


# Symétrie cristalline

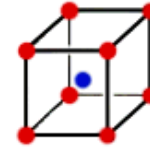
Il existe **14** réseaux d'espace basés sur des mailles primitives et non primitives que l'on appelle des **réseaux de Bravais**.



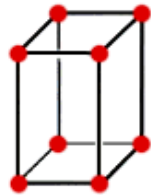
Simple cubic



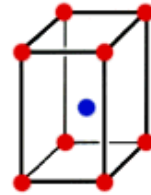
Face-centered cubic



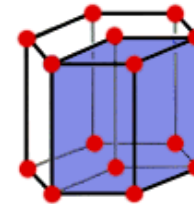
Body-centered cubic



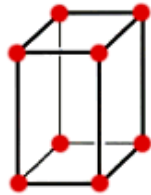
Simple tetragonal



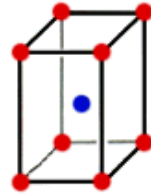
Body-centered tetragonal



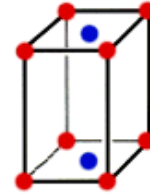
Hexagonal



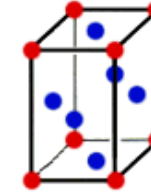
Simple orthorhombic



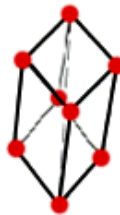
Body-centered orthorhombic



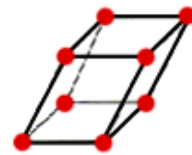
Base-centered orthorhombic



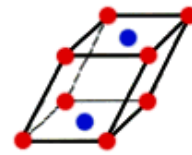
Face-centered orthorhombic



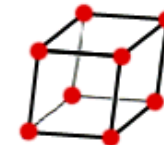
Rhombohedral



Simple Monoclinic



Base-centered monoclinic



Triclinic

# Désordre et diffusion diffuse

Le phénomène de diffusion diffuse est due à (1) la diffusion diffuse thermique liée aux déplacements atomiques corrélés (TDS) et (2) la diffusion liée au désordre cristallin

1) La diffusion diffuse thermique provient des vibrations de réseau (phonons)

2) La diffusion diffuse peut provenir d'un désordre de substitution ou de déplacement

$$F_{\text{cristal}}(\vec{H}) = \sum_{n_a} \sum_{n_b} \sum_{n_c} \sum_j^{\text{maille}} f_j e^{2i\pi\vec{H}\cdot\vec{r}_{jn}} = \sum_n F(\vec{H}) e^{2i\pi\vec{H}\cdot\vec{R}_n}$$

$$I(\vec{s}) \propto \left\langle \sum_{n,m} F_n e^{-2i\pi\vec{s}\cdot\vec{R}_n} F_{n+m}^* e^{2i\pi\vec{s}\cdot(\vec{R}_n+\vec{R}_m)} \right\rangle_t \propto \sum_m \langle F_n F_{n+m}^* \rangle_{n,t} e^{2i\pi\vec{s}\cdot\vec{R}_m}$$

$$\propto \underbrace{\left| \langle F_n(\vec{s}) \rangle_n \right|^2 \sum_{h,k,l} \delta(\vec{s} - \vec{H}_{h,k,l})}_{\text{Structure moyenne}} + \underbrace{\sum_m \left( \langle F_n F_{n+m}^* \rangle_n - \left| \langle F_n(\vec{s}) \rangle_n \right|^2 \right) e^{2i\pi\vec{s}\cdot\vec{R}_m}}_{\text{Désordre}} \quad \text{Diffusion diffuse}$$

Pics de Bragg

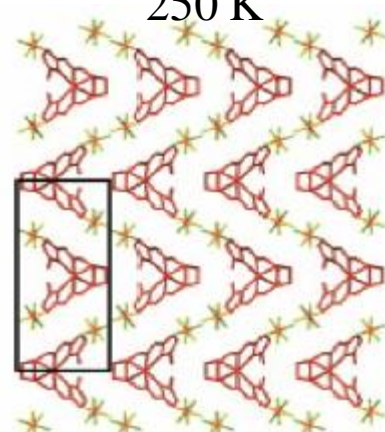
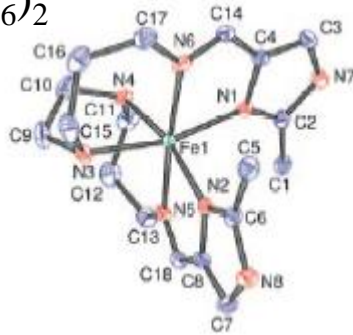
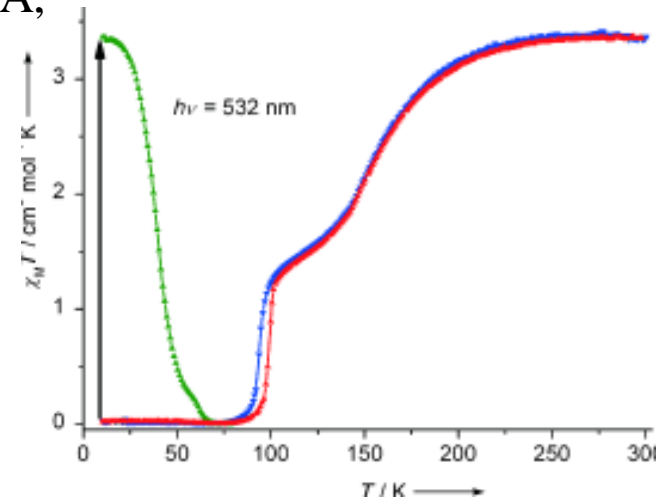
# Brisure de symétrie : développement d'une surstructure



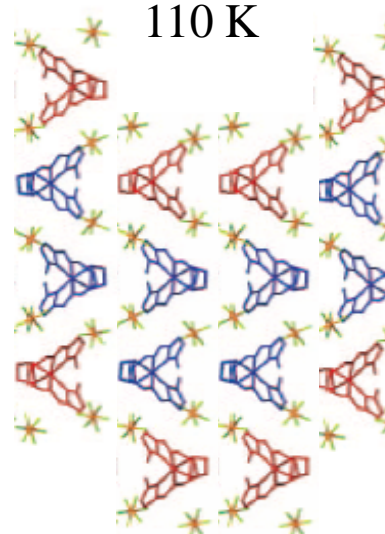
$P2_12_1$ ,  $a=8.405(1)\text{\AA}$ ,  $b=9.469(2)\text{\AA}$ ,  
 $c=17.399(3)\text{\AA}$ ,  $V=1384.7(4)\text{\AA}^3$

$Z=2$

250 K



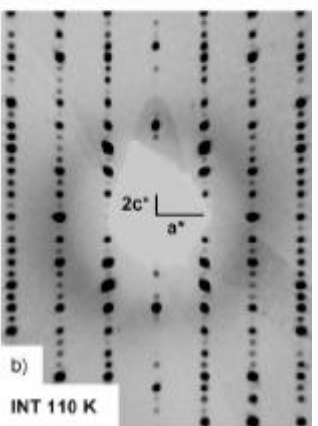
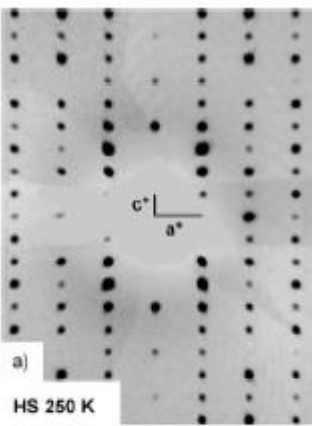
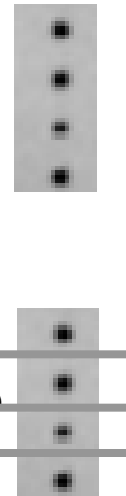
110 K



Mise en ordre 1D

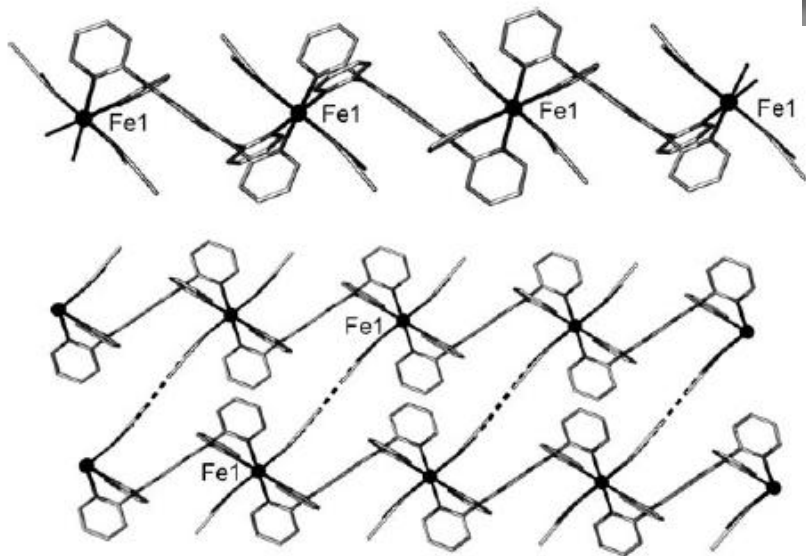
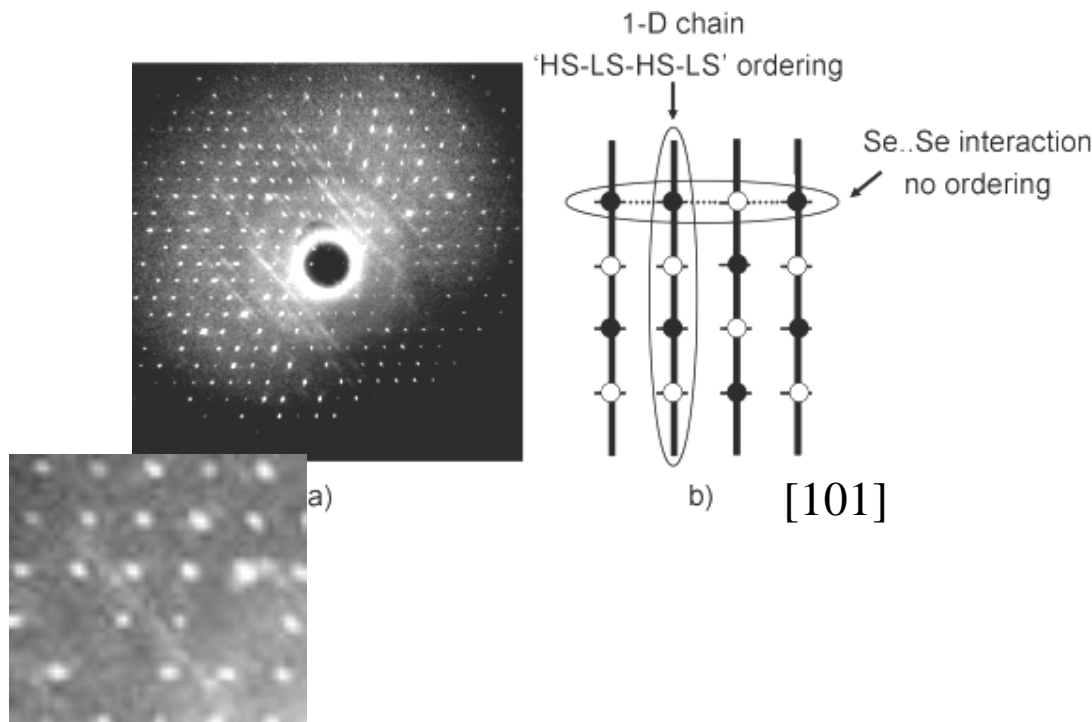
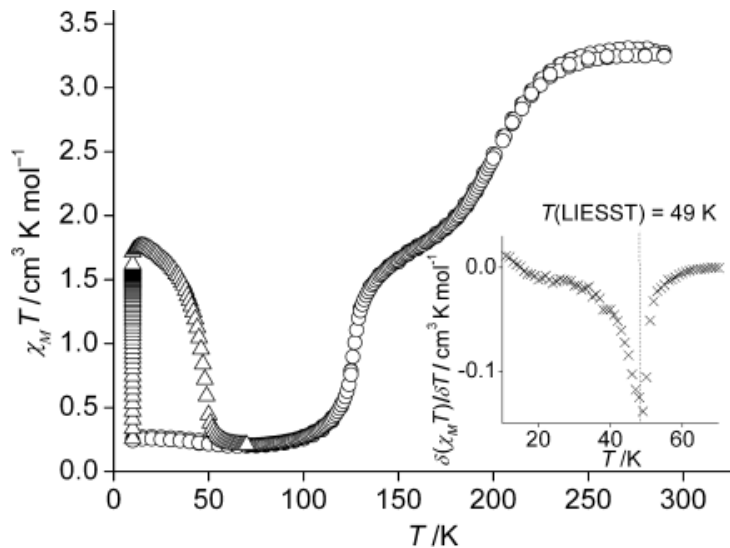
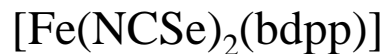


Nouvelle périodicité 1D





# Désordre et diffusion diffuse



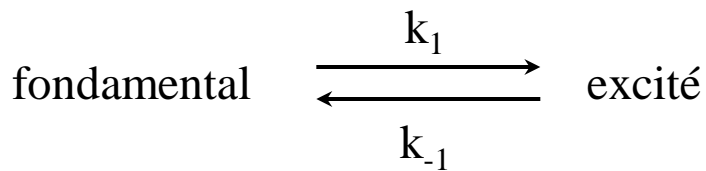
Plan diffus  $\perp$  à [101]

→ fortes corrélations 1D suivant [101]

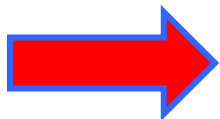
Mise en ordre HS-LS-HS-LS

Pas de corrélations entre chaînes

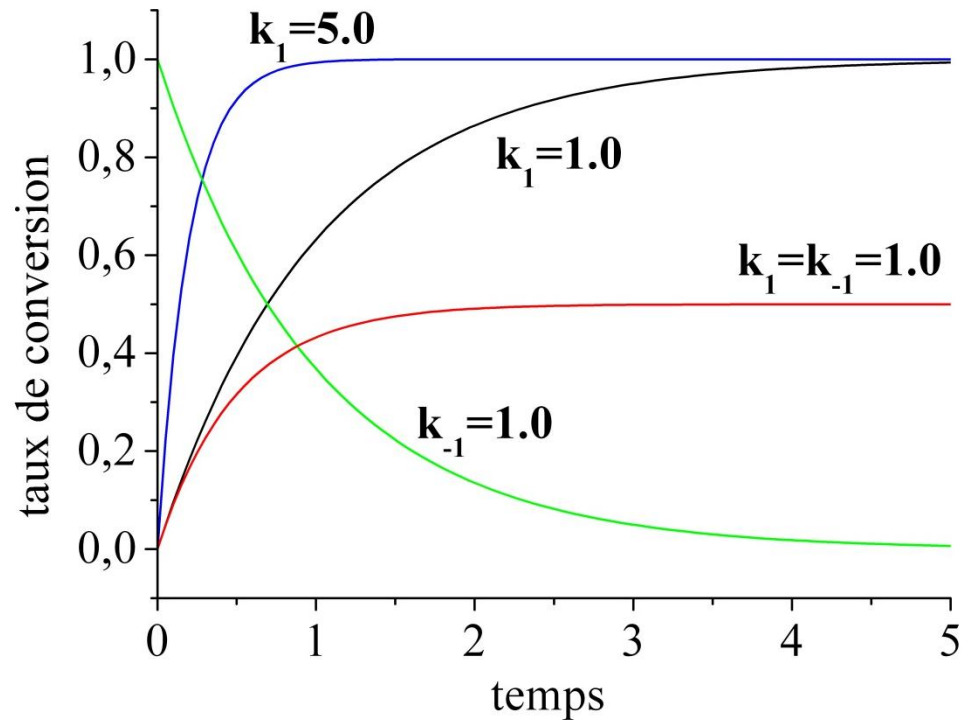
# Aspects cinétiques: état photo-stationnaire



$$\frac{dn(t)}{dt} = (1-n)k_1 - nk_{-1}$$



**saturation**



La concentration à l'état photo-stationnaire d'espèces excitées est donnée par l'égalité entre le nombre de molécules activées et le nombre de molécules relaxant vers l'état fondamental

$$n_{stat.} = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}}$$

$$n(t) = 1 - \frac{1 + n_{stat.} (\exp((k_1 + k_{-1})t) - 1)}{\exp((k_1 + k_{-1})t)}$$

# Dilatation isobare

L'augmentation de température  $T$  d'un solide d'une quantité  $\Delta T$  à pression constante induit une déformation de la maille cristalline qui peut être décrite à l'aide du tenseur de déformation :

$$\varepsilon_{ij} = \alpha_{ij} \Delta T$$

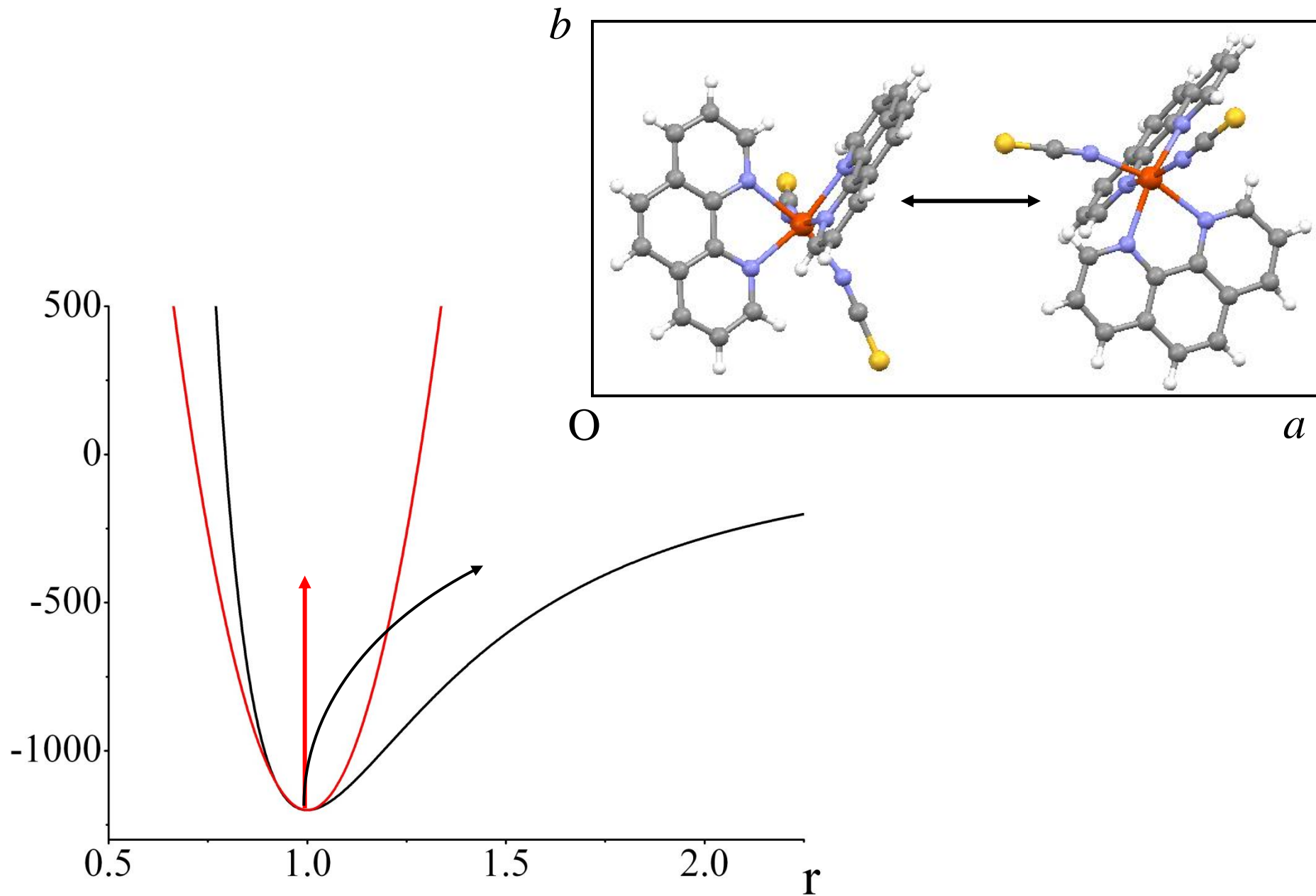
Les composantes du tenseur d'expansion thermique sont définies par :

$$\alpha_{ij} = \left( \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T} \right)_p$$

L'expansion thermique volumique est donnée par la trace du tenseur :

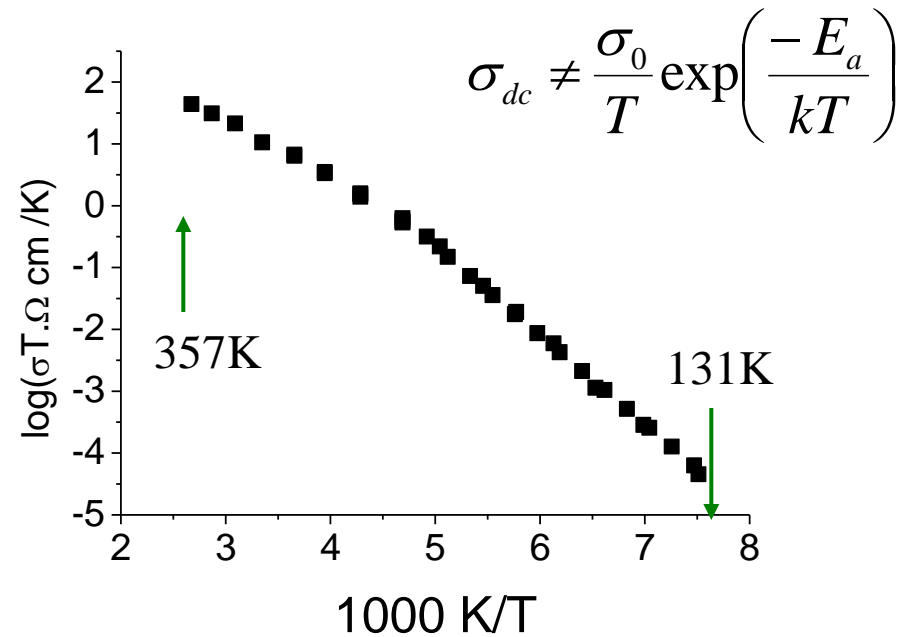
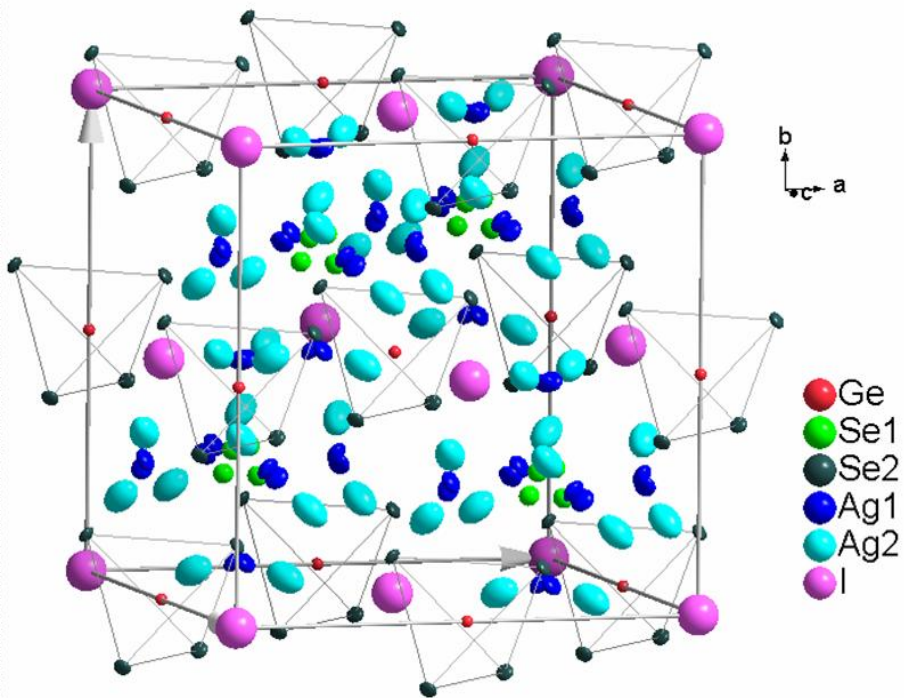
$$\alpha_V = \left( \frac{1}{V} \right) \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right) = \sum_{i=1}^3 \alpha_{ii} = \text{tr}(\alpha)$$

# Dilatation isobare



## 7.

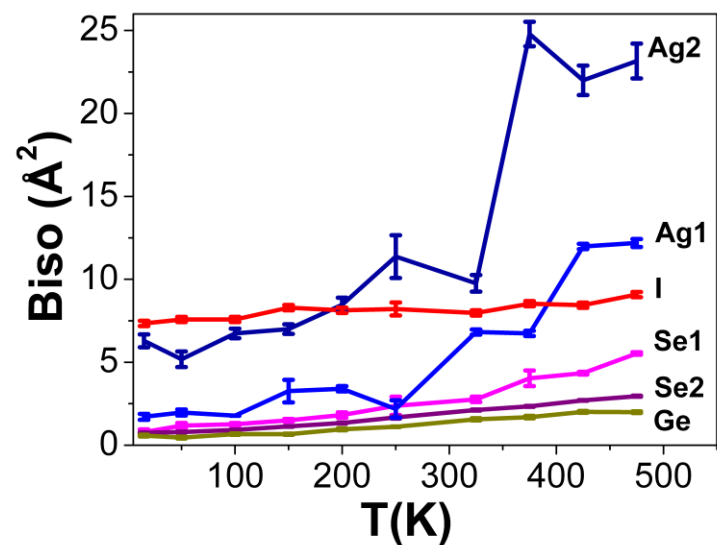
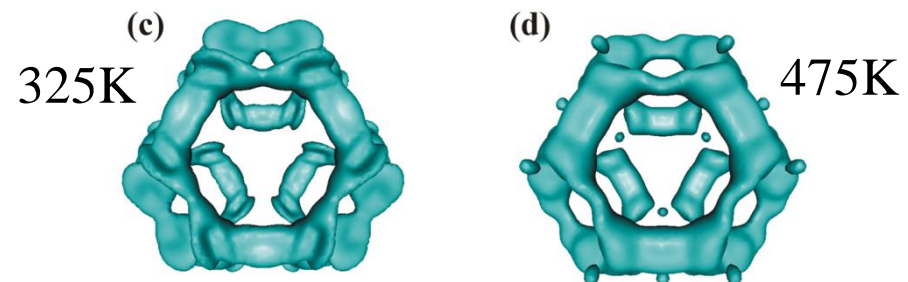
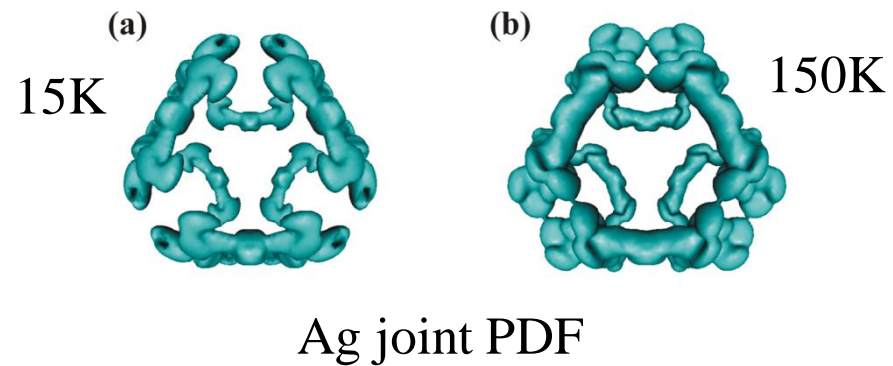
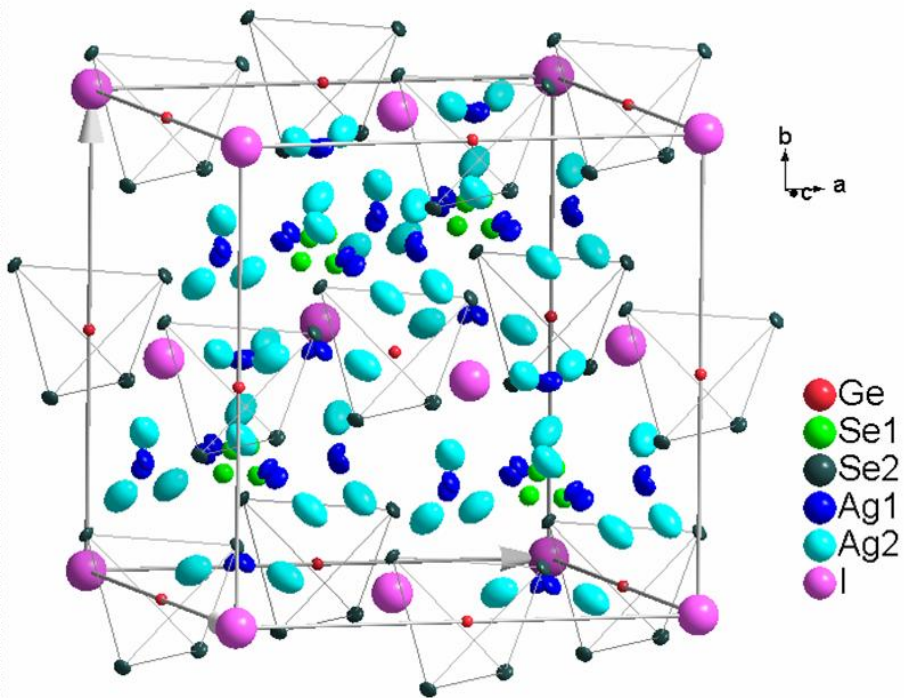
## Superconducteur ionique : argyrodite



La conductivité ne suit pas une loi de type Arrhénus

7.

# Superconducteur ionique : argyrodite



# Méthodes directes : initialisation des phases

Invariant de structure : une combinaison de facteurs de structure dont la phase est invariante par changement d'origine étant donnée une structure et  $\forall$  le groupe d'espace

$$F(000) = \sum_{j=1}^{Nat} Z_j \quad \text{phase nulle et connue } \forall \text{ la structure}$$

$$F(\vec{H})F(-\vec{H}) = |F(\vec{H})|^2 \quad \text{ne contient aucune information de phase}$$

**triplet de phase**  $F(-\vec{H})F(\vec{K})F(\vec{H} - \vec{K})$  avec la phase  $\varphi(-\vec{H}) + \varphi(\vec{K}) + \varphi(\vec{H} - \vec{K})$

$$\sum_i \vec{H}_i = 0$$

Semi-invariant de structure : une combinaison de facteurs de structure dont la phase est invariante par changement d'origine conservant la symétrie ponctuelle de l'origine

dans des groupes d'espace de symétrie supérieure à P1, il existe plusieurs choix d'origine en des positions spéciales, par ex en P2 [(0 y 0), (1/2 y 0), (0 y 1/2), (1/2 y 1/2)]

$$F(\vec{H})F(\vec{K})F(\vec{L}) \quad h_1 + h_2 + h_3 = 2n \quad k_1 + k_2 + k_3 = 0 \quad l_1 + l_2 + l_3 = 2n$$



# Absorption et agitation thermique (Rouse & Hewat)

Pour des cristaux faiblement absorbant, le facteur de transmission pour un cylindre ou une sphère peut être approximé par :

$$A = \exp\left[-\left\{a_1\mu R + a_2(\mu R)^2\right\} - \left\{b_1\mu R + b_2(\mu R)^2\right\}\sin^2\theta\right]$$

Que l'on peut factoriser en :

$$A = \exp\left[-\left\{a_1\mu R + a_2(\mu R)^2\right\}\right] \exp\left[-\lambda^2\left\{b_1\mu R + b_2(\mu R)^2\right\}\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right] = k \exp\left[-\Delta B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right]$$

C'est-à-dire en un facteur d'échelle et un terme de Debye-Waller moyen.

