

Nouveaux développements et méthodes émergentes en détermination structurale

Pascal Roussel et Olivier Pérez

Résumé Cet article traite des développements récents en cristallographie en se focalisant sur les problèmes des résolutions structurales de nouveaux matériaux, que ce soit sur monocristal ou sur poudre. Sans exhaustivité, l'intérêt est porté aux outils nouveaux que la cristallographie peut offrir aux chimistes du solide au sein d'un laboratoire de recherche pour mieux appréhender la structure de la matière cristallisée. Y sont abordés une nouvelle stratégie de mesure de données de diffraction sur un microscope électronique à transmission, la tomographie aux électrons, puis les développements récents de trois nouvelles approches des méthodes de traitement de données de diffraction. Si les méthodes de « charge flipping » et de maximum entropie peuvent être utilisées quelle que soit la nature du matériau à étudier, le formalisme des super-espaces est principalement dédié à l'étude des phases aperiodiques.

Mots-clés **Cristallographie, structure, aperiodicité, maximum entropie, renversement de charge, tomographie aux électrons.**

Abstract **Recent developments and emerging methods in structural determination**

This article is devoted to recent developments in crystallography focusing the attention on problems of structure solutions for new materials. Being not exhaustive, it presents some new tools, fully accessible within a research laboratory, available for solid state chemists for improving the description of crystallized materials. So three of the developments discussed in this article are new approaches for processing diffraction data. If the super space formalism is mainly dedicated to the study of the aperiodic phases, the maximum entropy and the "charge flipping" methods can be used whatever the nature of the studied material. The last point concerns the electron tomography which is a new strategy for measuring diffraction data using a transmission electron microscope.

Keywords **Crystallography, structure, aperiodicity, maximum entropy, charge flipping, electron tomography.**

La tomographie 3D dans l'espace réciproque : le diffractomètre à électrons

Un microscope électronique à transmission permet de travailler en mode image et en mode diffraction. Le mode imagerie, « plus facile à comprendre », est très souvent mis en avant avec par exemple des instruments présentant des résolutions subatomiques, grâce à l'apparition de correcteurs d'aberration sphérique. Toutefois, ce type d'équipement est particulièrement onéreux. Le mode diffraction, qui peut paraître un peu plus « désuet », a lui aussi bénéficié d'innovations tant dans la technique que dans sa stratégie d'utilisation, tout en restant accessible financièrement pour nombre de laboratoires. Un microscope « standard », un détecteur type CCD (« charge coupled device ») avec une grande dynamique de comptage et une suite de logiciels libres de droit suffisent pour transformer un microscope électronique d'« entrée de gamme » en un puissant instrument pour la caractérisation de nouveaux matériaux : un diffractomètre à électrons.

En réalité, l'innovation est ici plus liée à la façon d'utiliser le microscope qu'au matériel lui-même : on s'en sert à la manière d'un diffractomètre RX monocristal. Au lieu de chercher à orienter une cristallite pour obtenir un plan de diffraction bien particulier, le spécimen choisi (orienté

aléatoirement) sera tourné par pas de 1° autour de l'axe du porte-objet, dans le faisceau d'électrons. Pour chacun de ces pas, une image de diffraction est enregistrée et, après extraction des positions des pics de diffractions (information contenue en 2D dans les images, la troisième dimension étant apportée par la rotation de l'échantillon), une vision exhaustive du réseau réciproque est obtenue. De cette façon, tous les phénomènes de diffraction (réflexions de Bragg classiques, aperiodicités et même diffusion diffuse) auront été mesurés. Ce mode de mesure est maintenant communément appelé « tomographie aux électrons ». Cette approche bénéficie de développements récents, tant logiciels (la suite PETS [1], libre de droits, permet d'extraire les positions des réflexions et d'affiner les paramètres de maille déterminés) que matériels. En effet, un module permettant la précession du faisceau d'électrons peut aussi être utilisé. Ce module va dévier le faisceau d'électrons (avant l'interaction avec l'échantillon) et permettre ainsi d'obtenir une condition d'illumination inclinée de sorte que (après interaction avec l'échantillon), les faisceaux diffractés soient déviés de façon à compenser la déviation initiale.

L'intérêt de cette technique est double : d'une part en limitant le nombre de faisceaux diffractant au même moment, on se rapproche d'une approximation « diffraction cinématique », et d'autre part la portion observable du réseau réciproque est augmentée. Les données sont alors

exploitables pour réaliser une étude de la symétrie et peuvent même permettre, si ce n'est un affinement précis de la structure, tout du moins une détermination structurale tout à fait acceptable. L'intérêt principal de cette approche est de conduire à une vision globale du réseau réciproque et de fournir une métrique et un modèle structural. Cette technique palie aux difficultés rencontrées lors du traitement de données de diffraction sur échantillons polycristallins et est certainement l'un des outils les plus performants développés ces dernières années pour la recherche de nouveaux matériaux.

Une nouvelle méthode de résolution des structures : le « charge flipping »

Le processus de résolution d'une structure cristalline consiste en la détermination des paramètres de maille, du groupe d'espace et des positions des atomes dans la maille élémentaire. La première étape, purement géométrique, consiste simplement à trouver trois vecteurs non coplanaires expliquant tous les nœuds du réseau réciproque. Après simplification (différentes mailles peuvent décrire l'arrangement périodique des réflexions ; la plus simple et la plus symétrique possible est généralement choisie), vient ensuite l'analyse des conditions systématiques d'existence de réflexions qui va conduire à un choix de groupes d'espace compatibles avec les observations. La dernière étape se subdivise en la détermination d'un premier modèle, généralement approximatif, qui sera complété, *via* une interprétation de cartes de densité électronique obtenues soit par inversion de Fourier, soit par méthode de maximum d'entropie, puis affiné par moindres carrés.

Dans ce processus, le problème central est la détermination du premier modèle qui est lié au « problème de la phase ». Il est facile de calculer la densité électronique quand on connaît les facteurs de structure. Malheureusement, le facteur de structure est une valeur complexe caractérisée par une amplitude et une phase, et lors d'une expérience de diffraction, nous recueillons seulement les intensités diffractées, *i.e.* le carré de l'amplitude du facteur de structure mais pas sa phase. Et c'est là tout le problème : les phases contiennent la majeure partie de l'information structurale ; la résolution est dès lors un vrai casse-tête ! Pour trouver le modèle atomique (donc la distribution de la densité électronique), il faut trouver une façon de « retrouver les phases perdues ». Plusieurs méthodes ont été développées pour résoudre ce problème des phases : les méthodes directes, la méthode de Patterson, le recuit simulé... et la méthode dite de « charge flipping », dont une traduction littérale pourrait être « par retournement de charge », découverte en 2004 [2].

Cette méthode de résolution entièrement *ab initio* (aucune connaissance de la composition chimique ou de la symétrie n'est requise) connaît actuellement un franc succès et de nombreux développements ; elle est implémentée notamment dans le programme libre de droit « superflip » [3]. Elle est tout simplement basée sur le fait que la maille élémentaire est principalement vide. En effet, la densité électronique d'un cristal est surtout constituée de vastes régions où la densité est nulle ; l'algorithme de « charge flipping » va se concentrer sur les régions, peu nombreuses, de haute densité électronique en négligeant les zones de faible densité. Cette approximation n'est pas trop contraignante car, une fois qu'un modèle structural de départ est disponible, les programmes d'affinement

standards peuvent en toute sécurité compléter la densité électronique manquante. L'algorithme de « charge flipping » fonctionne par allers-retours successifs entre les amplitudes des facteurs de structures (c'est-à-dire la mesure) et la fonction densité électronique reconstruite, c'est-à-dire le modèle recherché, en imposant une seule contrainte : la densité reconstruite doit être positive (soit une valeur physiquement acceptable puisqu'elle représente une densité électronique). L'algorithme utilisé peut se décrire de la façon itérative suivante :

0. L'étape d'initialisation consiste à affecter une phase aléatoire $\Phi_o(H)$ à chaque amplitude des facteurs de structure observés, $F_o(H)$. À partir de ces facteurs de structure, une densité électronique ρ_c compatible avec les amplitudes observées est calculée par transformée de Fourier.

1. La densité électronique ρ_c est ensuite séparée en deux groupes : toute la densité qui est positive d'un côté, les parties négatives (dénuées de signification physique) d'un autre côté. On retourne alors toutes les charges qui sont négatives en leurs opposées (c'est le « charge flipping ») et on obtient donc une nouvelle carte de densité électronique ρ_f qui ne contient que des valeurs positives.

2. Les phases et les amplitudes des facteurs de structure $\Phi_c(H)$ et $F_c(H)$ sont calculées par transformée de Fourier de la carte de densité ρ_f . L'accord R entre $|F_c(H)|$ et $|F_o(H)|$ est calculé.

3. Les amplitudes $|F_c(H)|$ sont remplacées par les amplitudes observées $|F_o(H)|$.

4. Par une nouvelle transformée de Fourier, basée sur $\Phi_c(H)$ et $|F_o(H)|$, une nouvelle carte de densité électronique ρ_c est obtenue. Le cycle d'itération suivante est démarré à partir de l'étape 1.

Le processus d'itération est inconditionnel et plusieurs quantités de base comme le facteur R , la charge totale et le changement de phase peuvent être utilisés pour repérer la convergence, qui se traduit par une chute brutale de chacun des critères calculés.

En conclusion, la méthode de « charge flipping » résout le problème des phases et conduit à des cartes de densités électroniques, calculées seulement à partir des amplitudes des facteurs de structure observés sans aucune considération de symétrie. L'interprétation de ces cartes permet d'obtenir un premier modèle structural. De surcroît, la méthode de « charge flipping », *via* l'analyse des densités électroniques, est un puissant outil de détermination ou, tout du moins, de vérification de la symétrie cristalline.

La méthode de l'entropie maximum (MEM)

Dans le cas qui nous intéresse, le but d'une expérience de diffraction est de fournir des informations sur la structure de systèmes physiques. Lorsque ces systèmes sont cristallisés, l'information concernant l'ordre moyen (à longue distance) se trouve contenue dans les pics de Bragg. L'information concernant l'ordre local (à courte distance) est contenue dans la diffusion diffuse située entre ces pics et permet de décrire le désordre affectant la périodicité cristalline. Classiquement, pour décrire ces désordres, des cartes de Fourier sont calculées à partir des amplitudes des facteurs de structure $|F(hkl)|$ mesurés par l'expérience et leurs phases déterminées, par exemple, par la méthode de « charge flipping ». La transformée de Fourier joue un rôle clé en cristallographie en permettant la visualisation de la densité électronique de systèmes physiques à partir de

données de diffraction (poudres ou monocristaux, RX, neutrons, électrons...).

Cependant, la représentation d'une carte de densité électronique par inversion de Fourier n'est ni la seule ni la meilleure façon de visualiser cette densité. C'est une carte particulière, parmi d'autres. En effet, l'inversion de Fourier souffre de plusieurs inconvénients : elle ne prend pas en compte les incertitudes expérimentales (des facteurs de structure mesurés avec des précisions inégales auront le même poids dans le traitement). Le caractère incomplet par nature du jeu de données entraîne des effets de troncature et la carte de densité électronique résultante n'est pas forcément la carte la plus probable... Son utilisation trouve ses limites pour l'observation de détails fins et donc difficiles à observer, rencontrés lors de l'étude de matériaux où l'ordre n'est que partiel ou lorsque la complétude des jeux de données est limitée. Afin d'aller plus loin dans la critique de l'inversion de Fourier, définissons le facteur χ^2 :

$$\chi^2 = \frac{1}{n} \sum_{hkl} \frac{1}{\sigma^2} |F_{calc}(hkl) - F_{obs}(hkl)|^2$$

où n est le nombre de réflexions indépendantes et σ l'écart type sur la mesure ; c'est un des critères habituels pour évaluer la validité d'un affinement structural. Dans le cas de la série de Fourier, on utilise, quelle que soit l'erreur expérimentale, $F_{calc}(hkl) = F_{obs}(hkl)$. Cela signifie que parmi toutes les reconstructions possibles compatibles avec les données expérimentales (c'est-à-dire telles que $\chi^2 \leq 1$), on choisit celle qui donne exactement $\chi^2 = 0$ pour les réflexions qui ont été mesurées, et pose $F_{calc}(hkl) = 0$ pour celles qui n'ont pas été mesurées. C'est une carte bien particulière et pas forcément la plus probable...

La méthode de l'entropie maximum (MEM) est une procédure générale d'imagerie, idéalement adaptée à la résolution de systèmes d'équations linéaires pour lesquels le nombre d'inconnues est bien supérieur au nombre d'équations. Elle est appliquée avec succès en astronomie, radioastronomie et en imagerie médicale. Son apport par rapport aux transformées de Fourier conventionnelles vient du fait qu'elle i) prend en compte les barres d'erreurs expérimentales, ii) prend en compte l'information *a priori* (par exemple la positivité de la densité électronique), iii) permet de calculer des cartes de densité électronique à partir de jeux de données incomplètement phasés ou de pics de Bragg qui se recouvrent, iv) réduit considérablement les effets de troncature traditionnellement associés aux transformées de Fourier expérimentales.

La reconstruction d'une carte de densité électronique à partir de la connaissance d'un jeu de données de diffraction par MEM est basée sur l'analyse de probabilités et de probabilités conditionnelles qui permettent d'appréhender la notion d'incertitude. Considérant toutes les cartes possibles, on va tenter d'évaluer pour chacune d'entre elles leur probabilité d'exister, sachant que les facteurs de structure sont ceux qui ont été mesurés. Une telle probabilité conditionnelle $p(\text{carte}|\text{data})$ peut s'écrire $p(\text{carte}|\text{data}) = p(\text{data}|\text{carte})p(\text{carte})$. Dans cette relation, $p(\text{data}|\text{carte})$ représente la probabilité du jeu de données expérimentales, si on considère qu'une carte de densité donnée est correcte, et est donc relié à χ^2 ; $p(\text{carte})$, probabilité *a priori*, représente une probabilité intrinsèque de la carte, sans aucune référence aux données. Si l'inversion de Fourier néglige complètement ce dernier terme, il est le levier permettant à la MEM de choisir, parmi toutes les configurations possibles, compatibles avec les données, celle qui correspond à la plus

grande probabilité intrinsèque de la distribution. Cette probabilité intrinsèque d'une carte, $p(\text{carte})$, peut s'exprimer en termes d'entropie de la densité électronique.

En cristallographie, pour définir l'entropie de la densité électronique, on découpe la maille unité en sous-mailles i (appelées pixels) dans chacune desquelles la densité est supposée constante : $\rho_i = \rho(r_i)$. La densité électronique la plus probable est donc celle qui à la fois adapte au mieux les données et qui a le maximum d'entropie. Pour construire la carte de maximum entropie, on démarre avec une distribution plate de l'entropie, on calcule alors les facteurs de structure F_{calc} et on évalue l'accord avec les données observées en calculant le facteur χ^2 . La distribution est alors affinée afin de faire tendre χ^2 vers 1 et d'atteindre la valeur la plus élevée possible pour l'entropie. Le logiciel Baymem, développé par S. van Smaalen *et coll.* [4], libre de droit, permet des applications de MEM pour la cristallographie. L'apport des reconstructions d'images par MEM est illustré par quelques exemples sur la figure 1.



Figure 1 - Exemples d'images originales (en haut) et reconstruites par maximum entropie (en bas) : un espoir pour les mauvais photographes (à gauche), un cauchemar pour les mauvais conducteurs (au centre), un progrès pour les cristallographes (à droite).

Une question reste maintenant en suspens : quand et pour quelle finalité utiliser cette méthode plutôt que la classique transformée de Fourier ? La réponse est à chaque fois que l'on souhaite mettre en évidence des détails dans la densité électronique (visualisation précise de désordre, localisation d'atomes à faible pouvoir diffusant, détermination de chemins de conduction ioniques...) et/ou que notre jeu de données va induire des effets de troncature élevés ; en fait, toutes les caractéristiques de la densité, même insoupçonnées, apparaissent. Toutefois, ce traitement nécessite de ne pas sous-estimer les erreurs expérimentales !

Le formalisme des super-espaces (FSE)

Dans leur quête incessante de matériaux cristallins originaux à applications potentielles, les chimistes sont souvent confrontés à des états complexes entre l'ordre parfait et le désordre absolu. Nous focaliserons notre attention ici sur les structures aperiodiques ou à grande périodicité et/ou imparfaitement désordonnées. Longtemps, les aperiodicités furent considérées par les chimistes comme des épiphénomènes, des raretés tout à fait anecdotiques... Aujourd'hui, elles sont presque courantes, observées dans les composés organiques, inorganiques, intermétalliques et même les protéines ! Et que dire des nombreux matériaux considérés dans la littérature comme désordonnés mais qui appartiennent en réalité à cet « état frontière ».

Il serait déraisonnable d'attribuer la relative abondance d'observations de ces états complexes de la matière à l'exploration par les chimistes ou les physiciens du solide de nouveaux domaines. Les progrès considérables des instruments commerciaux de diffraction ont ouvert ces dernières années à tout laboratoire de recherche, pour un coût raisonnable, un monde nouveau à explorer. L'apparition de détecteurs 2D à grande dynamique, le développement des sources RX ou l'élaboration de nouvelles stratégies de mesure, notamment en diffraction électronique, permettent de mesurer, en un temps raisonnable, des données présentant à la fois une grande complétude et une redondance importante. Les phénomènes de diffraction ténus (réflexions satellites signes d'apériodicités ou diffusions diffuses), dont l'observation dépendait souvent de l'utilisation du rayonnement synchrotron, sont maintenant accessibles pour tout centre de recherche. Dès lors, que faire ? Se voiler la face et ne chercher qu'à obtenir une structure moyenne d'un matériau, ou bien s'adapter à ce nouveau défi ?

Le terme « apériodicité » est utilisé pour définir trois classes de composés cristallins caractérisés par la perte de périodicité 3D mais qui présentent un ordre à grande distance : les quasicristaux, les phases modulées incommensurables et les composites constituent cette famille. La découverte de ces cristaux apériodiques dans les années 1970 força les cristallographes à changer la définition du concept de cristal. Le cristal est maintenant défini comme « un solide ayant un diagramme de diffraction essentiellement discret ».

Les origines de ces ordres complexes sont très diverses, mais on peut isoler quelques paramètres gouvernant ces phénomènes et comprendre en quoi l'apériodicité peut jouer un rôle dans la stabilisation de ces phases. Ainsi l'existence de modulations incommensurables au sein d'un matériau peut permettre de relaxer des contraintes résultant de l'interaction entre différentes structures types ou molécules, de l'insertion au sein d'une charpente d'atomes ou de molécules ou d'accommoder des non-stœchiométries. L'apparition de ces apériodicités peut aussi être associée à l'apparition d'états électroniques complexes tels que les ondes de densité de charges ou de spins.

On peut se représenter une phase modulée à partir d'une structure cristalline classique, caractérisée par ses paramètres de maille (**a**, **b**, **c**) et d'une perturbation périodique affectant les positions atomiques ou l'occupation de certains sites de la structure. Dans le cas où le rapport entre la période de la perturbation et celle du cristal est irrationnel, la structure modulée est dite incommensurable. Son diagramme de diffraction présente alors des réflexions supplémentaires, dites satellites, traduisant l'existence de la perturbation. L'indexation de ces réflexions satellites nécessite l'introduction d'un vecteur additionnel noté **q** ; chaque pic de Bragg sera repéré à l'aide d'une combinaison linéaire des vecteurs **a***, **b***, **c*** et **q***. En raison de la perte de la périodicité 3D, l'étude d'une phase modulée ne peut pas être menée à bien de façon rigoureuse dans une approche classique. Le formalisme des super-espaces a été développé à cet effet par P.M. de Wolff *et coll.* [5]. Il repose sur le fait que ces phases paraissent apériodiques simplement par la superposition de différentes périodicités. Par l'introduction de dimensions supplémentaires, perpendiculaires à l'espace physique, il est possible de les séparer ; la structure redevient dès lors périodique, mais dans un super-espace de dimension supérieure à 3. L'ensemble des concepts de la cristallographie classique, tels que la symétrie, les groupes d'espaces, les facteurs de structure... peuvent être généralisés (notons qu'il

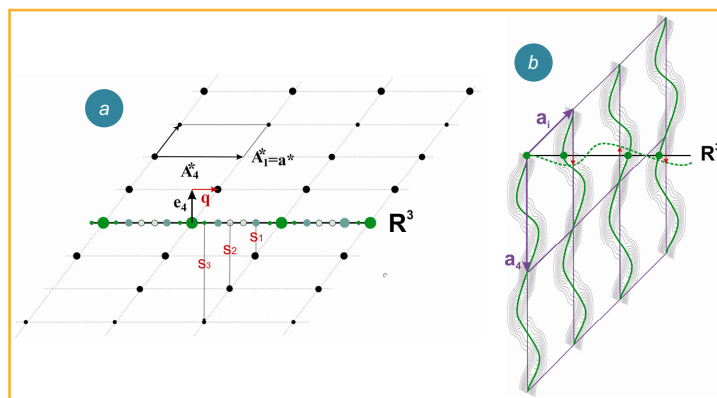


Figure 2 - Structure modulée : la ligne horizontale représente l'espace physique noté R^3 . a) Réseau réciproque : les réflexions satellites (S_1, S_2, S_3) sont projetées sur des droites ($e_4 \perp R^3$) et forment un réseau périodique ; c'est la construction du super-espace. b) Réseau direct : un atome (en vert), à l'origine de la maille, est modulé. Le réseau périodique (en violet) et la densité électronique représentant l'atome sont dessinés dans le super-espace.

existe 755 super groupes d'espaces à quatre dimensions, 3 338 à cinq et 12 584 à six dimensions). La structure d'une phase modulée peut alors être résolue et l'on obtient la structure d'un super-cristal à $(3 + n)$ dimensions dont il suffit de prendre une section pour avoir la structure réelle dans l'espace physique (figure 2). Ce formalisme est implémenté dans le logiciel libre Jana2006 [6].

Cette approche multidimensionnelle de la cristallographie, recommandée pour le traitement de ces ordres complexes, peut paraître un peu énigmatique et les résultats obtenus ne peuvent être que difficilement délivrés sans autres explications à nos collègues chimistes. Les progrès de l'informatique ont rendu possible des calculs de structures électroniques, permettant de modéliser ou de prédire les propriétés physiques, mais pour être satisfaisants, ces calculs doivent s'asseoir sur des déterminations structurales précises. Ceci constitue un argument supplémentaire pour aller au-delà des « structures moyennes désordonnées ». En outre, ce traitement est le seul à être rigoureux lorsqu'il est nécessaire de traiter une structure apériodique qui présente également une mise en ordre magnétique.

Références

- [1] Palatinus L., Program for analysis of electron diffraction data, PETS, Institute of Physics of the AS CR, Prague (Rép. Tchèque), 2011.
- [2] Oszlanyi G., Sütö A., *Ab initio* structure solution by charge flipping, *Acta Cryst.*, 2004, A60, p. 134.
- [3] Palatinus L., Chapuis G., SUPERFLIP – A computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions, *J. Appl. Cryst.*, 2007, 40, p. 786.
- [4] van Smaalen S., Palatinus L., Schneider M., The maximum-entropy method in superspace, *Acta Cryst.*, 2003, A59, p. 459.
- [5] De Wolff P.M., Janssen T., Janner, A., The superspace groups for incommensurate crystal structures with a one-dimensional modulation, *Acta Cryst.*, 1981, A37, p. 625.
- [6] Petricek V., Dusek M., Palatinus L., Program Jana2006, Institute of Physics, Prague (Rép. Tchèque), 2006.



P. Roussel

Pascal Roussel

est directeur de recherche CNRS, Unité de Catalyse et Chimie du Solide, Villeneuve d'Ascq*.

Olivier Pérez est chargé de recherche CNRS au Laboratoire CRISMAT de Caen**.



O. Pérez

* Unité de Catalyse et Chimie du Solide, Bât. C7, Université Lille 1, ENSCL, Avenue Mendeleiev, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex.
Courriel : pascal.roussel@ensc-lille.fr

** Laboratoire CRISMAT, UMR 6508, 6 boulevard du Maréchal Juin, F-14050 Caen Cedex 4.
Courriel : olivier.perez@ensicaen.fr