



HAL
open science

Installation et mise en oeuvre d'un détecteur de rayons X à pixels hybrides sur un diffractomètre de laboratoire : applications aux études de densité électronique et aux expériences de cristallographie résolues en temps

Emmanuel Wenger

► To cite this version:

Emmanuel Wenger. Installation et mise en oeuvre d'un détecteur de rayons X à pixels hybrides sur un diffractomètre de laboratoire : applications aux études de densité électronique et aux expériences de cristallographie résolues en temps. Autre [cond-mat.other]. Université de Lorraine, 2015. Français. NNT : 2015LORR0050 . tel-01751625

HAL Id: tel-01751625

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751625>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Collegium Sciences et Technologies

Ecole doctorale SESAMES

THÈSE

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine

en Physique

par

Emmanuel WENGER

**Installation et mise en œuvre d'un détecteur de rayons X à pixels
hybrides sur un diffractomètre de laboratoire.**

Applications aux études de densité électronique
et aux expériences de cristallographie résolues en temps.

*Soutenance publique le 29 Mai 2015 à 14h00, Amphi 7
Faculté des Sciences et Technologies*

Membres du jury :

Rapporteurs, messieurs :

Nour-Eddine Ghermani
Philippe Guionneau

Professeur, Institut Galien, Université de Paris Sud
Professeur, ICMCB CNRS-UPR 9048, Université de Bordeaux

Examineurs, messieurs:

Bernard Malaman
Gérard Fauvet
Pierre Delpierre
Dominik Schaniel (*)
Paul Allé ()**

Professeur, Institut Jean Lamour, Université de Lorraine
Directeur général, Société Bruker-AXS, France
Directeur général, Société ImXPAD, La Ciotat
Professeur, CRM², Université de Lorraine
Ingénieur de recherche, CRM², CNRS

Invité, monsieur :

Claude Lecomte

Professeur émérite, CRM², Université de Lorraine

(*) : directeur de thèse (**) : co-directeur de thèse

Notes Liminaires

- La résolution est donnée dans l'espace réciproque $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$ et s'exprime en \AA^{-1} .
- Sauf mention spéciale, les différentes cartes de densité électronique représentées utilisent des contours de $0,05 \text{ e/\AA}^3$.
- Les contours positifs correspondent aux traits bleus, les contours négatifs aux traits rouges et les contours nuls sont en traits jaunes.
- ADP : Atomic Displacement Parameters, paramètres de déplacements atomiques.
- IAM : Independant Atom Model, modèle d'atomes indépendants.

Table des matières

REMERCIEMENTS	13
Introduction générale	15
CHAPITRE 1 : Détecteurs de rayons X	
1.1 Introduction, terminologie.....	21
1.2 Films photographiques	23
1.3 Détecteurs à plaque image (<i>Image Plate</i> , IP)	27
1.3.1 Principe de fonctionnement	27
1.3.2 Utilisation pour la cristallographie	29
1.4 Compteurs proportionnels à gaz : ponctuels et ‘bananes’	30
1.4.1 Description.....	30
1.4.2 Principe et applications.....	31
1.4.3 Détecteurs ‘banane’ pour les mesures de diffraction de poudre.....	32
1.5 Détecteurs ponctuels à scintillation.....	33
1.5.1 Principes de fonctionnement	33
1.5.2 Utilisation pour la cristallographie	37
1.6 Détecteurs bidimensionnels de type CCD ou APS (CMOS)	39
1.6.1 Introduction	39
1.6.2 Petit rappel sur l'électronique analogique et numérique.....	40
1.6.3 Scintillateurs	41
1.6.4 Fibres optiques.....	42
1.6.5 Acquisition de l'image par les photodiodes (CCD ou APS-CMOS).....	45
1.6.5.1 Photodiodes.....	45

1.6.5.2	Intégration dans les puits de potentiel.....	46
1.6.5.3	Effet de débordement ‘Blooming effect’	46
1.6.5.4	Bruit – courant d’obscurité <i>dark current</i>	47
1.6.6	Lecture de l’image (des puits de potentiel vers le convertisseur).....	49
1.6.6.1	Capteurs de type CCD	49
1.6.6.2	Capteurs de type APS-CMOS : détecteur Bruker PHOTON100.....	50
1.6.7	Conversion Analogique-Numérique (CAN).....	51
1.6.8	Comparaison entre CCD et APS-CMOS pour la cristallographie.....	52
1.7	Détecteurs à pixels hybrides.....	52
1.7.1	Principe physique de la détection des photons X : Interactions Photon-X/capteur semi-conducteur	55
1.7.2	Hybridation – discrimination - comptage.....	57
1.7.3	Calibration (Ajustement des seuils de détection).....	58
1.7.4	<i>Shutter</i> électronique	62
1.7.5	Spécificités de XPAD dues aux cartes électroniques.....	64
1.7.6	Caractéristiques intéressantes des détecteurs à pixels hybrides	65
1.7.7	Cas des détecteur ‘ <i>strip</i> ’	66
1.8	Synthèse et conclusion	68

CHAPITRE 2 : Le détecteur XPAD3.2 S270

2.1	Présentation générale du détecteur XPAD3.2 S270.....	73
2.2	Métrologie du détecteur	76
2.2.1	Assemblage du détecteur XPAD	76
2.2.2	Corrections inter <i>chips</i> :.....	76
2.2.3	Corrections inter modules :.....	78
2.3	Calibrations du détecteur XPAD.....	79
2.3.1	Introduction	79

2.3.2 Détermination des ITHL et des DACL.....	81
2.3.2.1 Principe	81
2.3.2.2 Méthode de la courbe en « S ».....	81
2.3.2.2 Comparaison de la calibration interne et de la calibration sous faisceau.....	84
2.3.3 Détermination des pixels non calibrés.....	87
2.3.4 Corrections de champ plat mesuré.....	89
2.3.5 Correction de l'effet d'incidence : champ plat géométrique	91
2.3.6 Synoptique des opérations et corrections effectuées sur les images.....	97
2.4 Architecture électronique du détecteur XPAD et de son ordinateur de contrôle.....	97
2.5 Micrologiciel (<i>firmware</i>) Image-Plus-Image.....	102

CHAPITRE 3 : Diffractomètre prototype du laboratoire réalisé avec le détecteur XPAD

3.1 Introduction.....	107
3.2 Montage mécanique du diffractomètre prototype.....	107
3.3 Méthode de collecte/acquisition des images avec XPAD.....	109
3.3.1 Mesures 'classiques' de diffraction	109
3.3.2 Mesures en temps résolu : exemple de la diffraction sous champ électrique commuté ...	113
3.4 Traitement des données.....	115
3.4.1 Choix du programme d'intégration	115
3.4.2 Traitement des pixels mal calibrés	116
3.4.3 Ecriture des images au format <i>esperanto</i>	117
3.4.4 Gestion des zones aveugles-stratégie de mesure	118
3.5 Calibrations du diffractomètre.....	119
3.5.1 Premières images d'une poudre de silicium en capillaire	119
3.5.2 Calibrations fines à partir d'une collecte de données complète sur un monocristal.....	121
3.6 Intégration des intensités mesurées avec <i>CrysAlisPRO</i>	124
3.6.1 Matrice d'orientation	124

3.6.2 Intégration.....	125
3.6.3 Corrections d'absorption	125
3.6.4 Finalisation du fichier <i>hkl</i> , estimation des erreurs.....	126
3.7 Mode d'acquisition sans obturateur mécanique dit 'shutterless'.....	129
3.8 Conclusions et perspectives.....	130

CHAPITRE 4 : Mesures précises d'intensité diffractées et modélisation de la densité électronique

4.1 Introduction.....	135
4.2 Etude de la densité électronique du nitroprussiate de sodium.....	135
4.2.1 L'échantillon : nitroprussiate de sodium	135
4.2.2 Collecte et intégration des images de diffraction	137
4.2.2.1 Stratégie de collecte des images.....	137
4.2.2.2 Indexation et intégration des images de diffraction.....	138
4.2.3 Moyenne et mise à l'échelle des réflexions mesurées, analyse statistique des données ..	139
4.2.4 Affinement du modèle sphérique et multipolaire	143
4.2.4.1 Affinements Independant Atom Model (IAM).....	143
4.2.4.2 Affinements du modèle multipolaire.....	145
4.2.4.3 Courbe de probabilité normale et <i>goodness of fit</i>	147
4.2.4.4 Analyse de la densité électronique de la molécule de SNP.....	150
4.2.5 Conclusions sur l'analyse de la densité de charge du SNP	154
4.3 Modélisations comparatives de la densité électronique du 4-benzyloxy-3-methoxybenzaldehyde.....	155
4.3.1 Introduction	155
4.3.2 Présentation des cristaux de 4-benzyloxy-3-methoxybenzaldehyde.....	155
4.3.3 Mesures de diffraction et réduction des données.....	156
4.3.4 Moyenne et mise à l'échelle des intensités, analyse statistique des données	162
4.3.5 Etude structurale du composé 4-benzyloxy-3-methoxy-benzaldehyde.....	166

4.3.5.1	Résolution de la structure. Affinement du modèle d'atomes sphériques.....	166
4.3.5.2	Unité asymétrique :.....	166
4.3.5.3	Description de la structure cristalline :.....	167
4.3.6	Affinements des modèles sphériques et multipolaires	170
4.3.6.1	Affinements <i>Independent Atom Model</i> (IAM) à hauts angles.....	170
4.3.6.2	Cartes de densité de déformation obtenues à partir des paramètres grand angle.....	174
4.3.6.3	Affinements du modèle multipolaire. Facteurs d'accord.....	177
4.3.6.4	Variations du facteur d'échelle en fonction de la résolution. Courbes de probabilité normale.....	182
4.3.6.5	Analyse de la densité électronique résiduelle.....	187
4.3.6.6	Analyse des facteurs d'agitation thermique.....	190
4.3.7	Analyse de la densité électronique	194
4.3.7.1	Cartes de densité électronique statique.....	194
4.3.7.2	Analyse topologique de la densité électronique / Points critiques.....	199
4.3.7.3	Potentiel électrostatique.....	201
4.4	Conclusions sur l'utilisation d'XPAD pour la modélisation de la densité électronique.....	203

CHAPITRE 5 : Mesures en temps résolu : application aux mesures de diffraction sous champ électrique

5.1	La piézoélectricité.....	207
5.1.1	Introduction	207
5.1.2	Description du phénomène de piézoélectricité.....	208
5.1.3	Tenseur piézoélectrique.....	210
5.1.4	Effets de la symétrie sur le tenseur piézoélectrique.....	212
5.2	Diffraction d'un cristal soumis à un champ électrique.....	214
5.2.1	Introduction	214
5.2.2	Variations des angles de Bragg	214
5.2.3	Variations de l'intensité diffractée	216

5.2.4	Ordre de grandeur des effets attendus	219
5.3	Matériels et méthodes des mesures de diffraction sous champ électrique <i>in situ</i>	222
5.3.1	La méthode du champ commuté.....	222
5.3.2	Nécessité d'un détecteur bidimensionnel rapide	223
5.3.3	Préparation des échantillons	225
5.4	Mesures sous champ électrique.....	227
5.4.1	Introduction – conditions de mesures	227
5.4.2	Types d'échantillons mesurés :	228
5.4.2.1	Quartz- α SiO ₂	228
5.4.2.2	Arséniate de gallium GaAsO ₄	229
5.4.3	Mesures réalisées et premiers résultats obtenus	229
5.4.3.1	Mesures de déplacement des pics de Bragg.....	229
5.4.3.2	Mesures de variations d'intensité.....	231
5.5	Conclusions.....	239

CHAPITRE 6 : Conclusions générales et perspectives

6.1	Conclusions générales.....	243
6.2	Perspectives.....	245
6.2.1	Améliorations envisagées pour la collecte et le traitement des données.....	245
6.2.2	Photo-cristallographie, mesures sous excitation LASER	245
6.2.3	Mesures de réflexions faibles : phénomènes prétransitionnels incommensurables et diffusion diffuse.....	246
6.2.4	Mesures précises d'intensités diffractées à haute énergie, projet AsGa.....	247

ANNEXES

ANNEXE 1	: Mode de mesure <i>shutterless</i> proposé par le diffractomètre D8 VENTURE.....	250
ANNEXE 2	: Etude comparative de limite de sensibilité des détecteurs XPAD et PHOTON100.....	251

ANNEXE 3 : Paramètres utilisés dans le logiciel <i>CrysAlisPro</i> pour l'intégration des images....	255
ANNEXE 4 : Modèle de densité électronique.....	263
A4.1 Modèle d'atome indépendant («I.A.M»).....	263
A4.2 Modélisation multipolaire de la densité électronique.....	263
A4.3 Estimation de la qualité des affinements.....	265
A4.3.1 Les facteurs d'accord.....	265
A4.3.2 Courbe de probabilité normale.....	266
A4.3.3 Cartes de densité électronique.....	267
A4.3.4 Test de la liaison rigide.....	268
ANNEXE 5 : Propriétés physiques dérivées de la densité électronique.....	269
A5.1- Les charges atomiques nettes.....	269
A5.2. Le potentiel électrostatique.....	269
A5.3. Topologie de la densité électronique. Laplacien et interactions atomiques.....	270
Références bibliographiques.....	273

REMERCIEMENTS

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit ont été effectués principalement au laboratoire de cristallographie, de résonance magnétique et de modélisation, UMR UL-CNRS 7036 dirigé par le professeur Dominik Schaniel. Seront présentés également des résultats d'expériences réalisées sur la ligne de lumière CRISTAL au Synchrotron SOLEIL.

Tout d'abord, mes remerciements iront naturellement au Professeur Claude Lecomte que j'ai connu pendant plus de 10 ans en tant que directeur du laboratoire CRM². Pendant toutes les premières années de ma carrière professionnelle, il m'a toujours accordé une très grande confiance et m'a toujours soutenu et guidé pour mener à bien les différentes missions qui m'ont été confiées en tant que responsable technique du service commun de diffraction des rayons X. C'est grâce à lui que j'ai pu en janvier 2011 commencer la préparation de mon diplôme de doctorat ; il s'est engagé alors à faire en sorte que je puisse organiser mon temps de travail pour réaliser ce projet tout en continuant d'assurer mes principales missions pour le service commun de mesures de diffraction. Cette opportunité était unique pour moi et je n'ai pas mis longtemps à me décider pour la saisir.

Je tiens à remercier également et vivement, le professeur Dominik Schaniel qui a dirigé cette thèse et m'a permis de réaliser ces travaux de recherche au laboratoire CRM² ; il a toujours montré la plus grande disponibilité à mon égard et nos nombreuses discussions ont toujours été d'une grande valeur pour la progression de mes travaux.

Paul Allé est celui qui connaît le mieux le détecteur XPAD au laboratoire ; il collabore étroitement avec la société ImXPAD pour son développement et il est à l'origine de l'acquisition et de l'installation de ce détecteur au laboratoire. Il est aussi un des pionniers dans la conception et la réalisation des dispositifs expérimentaux pour les études de diffraction sous champ électrique. Je voudrais donc le remercier vivement pour m'avoir appris et expliqué le fonctionnement de ces dispositifs et pour m'avoir permis de rentrer dans l'intimité des détecteurs à pixels hybrides en général et du détecteur XPAD en particulier. Nos nombreuses discussions ont toujours été source de questionnement et d'approfondissement dans la connaissance des détecteurs de rayons X et leurs applications à la cristallographie. Par ailleurs, je me dois d'évoquer ici avec plaisir, les nombreuses heures (parfois tardives...) que nous avons passées ensemble autour des manip, en particulier sur la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL où j'ai eu la chance d'effectuer plusieurs séjours pendant ma thèse. A ce propos, je remercie également vivement Pierre Fertey pour tous les échanges que nous avons eus tant au laboratoire qu'à SOLEIL ; sa patience, sa disponibilité, sa pédagogie et ses connaissances de la physique et de cristallographie sans parler de ses qualités humaines, ont toujours suscité mon admiration.

Je remercie toute l'équipe du service « détecteurs » du synchrotron SOLEIL pour leur contribution au développement des détecteurs XPAD et leurs calibrations : Stéphanie Hustache, Arek Dawiec, Kadda Medjoubi, Frédérique-Emmanuel Picca. Je remercie également Pierre Delpierre et Frédéric Bompard de la société ImXPAD, ainsi que Bernard Dinkespiler et Patrick Breugnon du CPPM.

Je tiens tout particulièrement à remercier Slimane Dahaoui pour m'avoir fait partager son expérience dans les domaines de l'affinement multipolaire et de l'analyse de la densité électronique. Notre collaboration quasi quotidienne pour le service commun de diffraction des rayons X de l'université depuis de nombreuses années a bien sûr été d'une grande richesse d'enseignement pour moi.

Je remercie Cyril Palin pour sa participation à ce travail. Mécanicien précis et inventif, il a su concrétiser les nombreux montages expérimentaux dont nous avons eu l'idée souvent sans savoir vraiment comment les réaliser.

Et bien sûr, la liste serait longue de toutes les personnes (de tous horizons tant géographiques que scientifiques) que j'ai eu le bonheur de croiser depuis mon arrivée au laboratoire CRM² en avril 2001, tant au laboratoire qu'à l'occasion des déplacements que j'ai eu la chance de pouvoir effectuer parfois dans des contrées lointaines : Allemagne, Angleterre, Espagne, Italie, Algérie, Cameroun, Japon.

Tous, je voudrais les remercier : Alex, André, Anne, Baptiste, Benoît, Brice, Claude(s), El-Eulmi, Eugénie, Gérard, Holger, Isabella, Jean-Pierre, Katalin, Katia, Loïc, Mathias, Pascal, Patrice, Pierrick, Pili, Quique, Valérie...

Tous mes remerciements vont bien sûr à ma famille et à mes amis. Je veux ici exprimer toute ma gratitude à mes parents, qui m'ont donné la chance extraordinaire de grandir dans un foyer où la connaissance et la culture étaient une priorité absolue ; les premiers, ils m'ont donné l'envie d'apprendre. Mon épouse, qui a su toujours me soutenir tout au long de ces quatre années de travail et qui ne m'a jamais jaloué le temps passé au labo ou les soirées en tête à tête avec mon ordinateur ! Elle a fait ces petits sacrifices avec moi, pour moi, pour nous. J'ai aussi un peu embarqué mes enfants, Lucile, Laure-Anne et Paul, dans cette aventure. Leur fierté pour leur papa a été pour moi une source de motivation sans limite. Merci aussi à vous mes amis de longue date : Caroline et Sébastien, Christelle et David, Frédérique et Nicolas, Jean-René, Eric, Dany, Twix, Hassan, Fanfan, NicoSax, qui tout au long de ces quatre années m'ont permis des moments de breaks aussi utiles que sympathiques !

Enfin, chacun a contribué à sa manière à l'aboutissement de ce travail.

A toutes et à tous, un grand merci !

*Emmanuel Wenger
Vandœuvre-lès-Nancy le 10 Avril 2015*

“Nous voyons actuellement de manière confuse, comme dans un miroir ; ce jour-là, nous verrons face à face. Actuellement, ma connaissance est partielle ; ce jour-là, je connaîtrai parfaitement, comme j'ai été connu.”

Saint Paul, 1 Co 13, 12

Introduction générale

Le mariage de la cristallographie et des rayons X vient de fêter ses 100 ans. En effet, en 1914, Max Von Laue reçoit le prix Nobel de physique pour la découverte de la diffraction des rayons X par les cristaux. Quelques mois après, le physicien et chimiste britannique William Henry Bragg (1862-1942) et son fils William Lawrence Bragg (1890-1971) reçoivent le prix Nobel de physique en 1915 “pour leurs services dans l’analyse de la structure cristalline par le moyen des rayons X”. Ils ont ainsi en 1913 publié la structure notamment du diamant et du chlorure de sodium. William Lawrence Bragg établit également une relation (la “loi de Bragg”) qui, à partir d’un diagramme de diffraction des rayons X, permet de connaître les distances entre plans atomiques à l’intérieur d’un cristal. L’utilisation conjointe des rayons X et de la cristallographie allait rendre possible la connaissance de la matière solide à l’échelle atomique et intéresser ainsi de nombreux domaines de recherches, de la physique à la biologie. Ce phénomène de diffraction des rayons X est le résultat de l’interaction rayonnement-matière qui se produit entre une onde électromagnétique et un réseau d’atomes organisés à longue distance. Cette expérience nécessite la production d’un faisceau de rayons X d’une part, mais également un dispositif de détection du rayonnement après son interaction avec le solide étudié. Les détecteurs de rayons X sont donc au cœur de toute expérience visant à étudier l’interaction d’un matériau avec les rayons X. Ils doivent permettre de localiser dans l’espace les rayons diffusés par l’échantillon et de quantifier leur intensité dans une direction donnée.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, les principaux détecteurs de rayons X utilisés dans le domaine de la cristallographie seront détaillés. Les plaques photographiques seront tout d’abord évoquées. Elles permirent la première expérience de Röntgen en 1895 qui découvrit ainsi les rayons X et la réalisation de la désormais célèbre photographie de la main de l’épouse de Röntgen qui n’est ni plus ni moins que la première radiographie de l’histoire (près de 20 ans avant la première expérience de diffraction par un cristal). Les plaques photographiques sont alors le seul moyen utilisé pour localiser et quantifier les phénomènes d’interaction des rayons X avec la matière. Comme on le verra ensuite, parallèlement ont été mis au point d’autres types de détecteurs de rayons X basés sur un comptage des photons X les atteignant. Ces détecteurs donnent des mesures d’intensité précises et ils sont rapides, mais ils ne fournissent pas une image de diffraction comme les plaques photographiques. Il faudra attendre les années 1980 pour voir se

développer d'autres types de détecteurs imageurs bidimensionnels (issus de la photographie) combinant une mesure de positions de plusieurs pics de diffraction simultanément sur la même image et une estimation assez précise de leur intensité respectives après utilisation de traitements numériques et informatiques de plus en plus poussés. Ce sont les détecteurs à plaques images ou encore les détecteurs basés sur les technologies de capteurs CCD (*charge couple device*) d'abord, puis plus récemment sur des capteurs à pixels actifs APS (*active pixels sensor*), avec une électronique CMOS (*complementary metal oxide semi-conductor*) au niveau des pixels. Nous verrons ensuite que depuis une dizaine d'années ont été conçu des nouveaux types de détecteurs, de technologie issue des grands détecteurs de particules, mais adaptés à la détection des rayons X. Ils constituent des détecteurs bidimensionnels, donc imageurs, mais pouvant réaliser sur chacun de ses centaines de milliers de pixels un comptage de photon unique. L'utilisation de ce type de détecteurs, que l'on nomme 'détecteurs à pixel hybrides', ouvre de nouvelles possibilités dans de nombreux domaines : radiologie médicale, radiographie industrielle, contrôle de sécurité dans les aéroports, etc. Leurs points forts sont qu'ils sont très rapides, très sensibles, exempts de bruit de fond, et ils présentent une dynamique quasiment infinie. Ils sont donc très prometteurs dans le domaine de la cristallographie en venant équiper les diffractomètres de dernière génération tant en laboratoire que sur les grands instruments (synchrotrons).

Comme on le montrera dans le deuxième chapitre, nous avons dû adapter un détecteur à pixels hybrides, XPAD (*X-ray Pixel Array Detector*), pour pouvoir l'utiliser sur un diffractomètre de laboratoire : calibrations, mise au point de logiciels de pilotage, corrections des images. Un *firmware* prototype pour ce détecteur a été réalisé en collaboration avec la société ImXPAD, start-up issue du CPPM de Marseille (UMR 7346), avec des caractéristiques spécifiques destinées à faire nos expériences de diffraction en temps résolu à l'échelle de la milliseconde.

Le troisième chapitre de ce manuscrit décrira comment nous avons réalisé un diffractomètre prototype équipé du détecteur XPAD et capable de faire des mesures de diffraction des rayons X sur monocristaux 'classiques', mais également des mesures stroboscopiques en temps résolu à l'échelle de la milliseconde en mettant à profit la rapidité du détecteur XPAD et son mode de fonctionnement original Image-Plus-Image.

Appliqué par exemple à la modélisation de la densité électronique dans les solides cristallisés, l'utilisation des détecteurs à pixels hybrides permet d'obtenir des résultats très intéressants. En effet, nous montrerons dans le quatrième chapitre que des mesures à haute résolution faites sur ce détecteur à pixels hybrides apportent un ensemble de facteurs de structure

d'excellent rapport signal/bruit. Bien que la technique de détection, et donc de mesure des intensités diffractées, soient fondamentalement différente pour les détecteurs à pixels hybrides, l'analyse de la densité électronique montre des résultats très proches de ceux obtenus avec d'autres détecteurs mais avec des résidus nettement plus faibles. En particulier, nous verrons que cette dernière génération de détecteurs permet, dans des conditions de mesures similaires, de repousser les limites de détections des réflexions les plus faibles.

«La matière solide n'est pas un cimetière chimique», comme l'illustrent les nombreuses transitions de phase observables dans les cristaux (transitions de phases de l'étain, de la glace, etc.). Ces transitions mettent en jeu des états instables ou métastables difficiles à piéger plusieurs heures, temps nécessaire à une mesure 'classique' de diffraction des rayons X, même partielle. L'utilisation des détecteurs de rayons X à pixels hybrides très rapides permet d'étudier ces états métastables de la matière cristallisée. Nous montrerons donc, dans le cinquième et dernier chapitre, que l'on peut mettre à profit les caractéristiques spécifiques du détecteur XPAD pour réaliser des mesures de diffraction sous champ électrique commuté. On synchronise alors l'enregistrement d'images de diffraction avec l'application sur le cristal d'un champ électrique commuté à des fréquences de quelques dizaines à la centaine de Hertz. On montrera que l'expérience permet de mesurer des variations relatives d'intensité diffractée très faibles entre les différents états du cristal. Elles permettront de modéliser les modifications structurales de cristaux soumis à un champ électrique afin de mieux comprendre le phénomène de piézoélectricité inverse à l'échelle atomique.

A travers les différentes expériences de diffraction des rayons X que nous avons réalisées, le détecteur à pixels hybrides XPAD, associé soit à une source et un goniomètre de laboratoire, soit au rayonnement synchrotron, montre tout son intérêt pour les études cristallographiques des matériaux. Son utilisation au synchrotron est récente et nouvelle au laboratoire. Il existe encore des possibilités d'amélioration technologiques du détecteur et des logiciels associés. Aussi, en conclusion de ce manuscrit, nous présenterons brièvement ces perspectives de développements et des exemples de l'intérêt de l'utilisation des détecteurs à pixels hybrides pour des expériences délicates en termes de mesures d'intensités très faibles, ou en temps résolu.

Chapitre 1

Détecteurs de rayons X

1.1 Introduction, terminologie

Dans ce premier chapitre, je présenterai rapidement les différents détecteurs de rayons X utilisés pour la cristallographie en m'attardant sur les dernières générations de détecteurs bidimensionnels les plus utilisés actuellement ; puis je présenterai les détecteurs à pixels hybrides.

La classification de ces détecteurs n'est pas aisée ; elle peut être basée sur leur géométrie plane ou courbe, leur principe de détection, directe ou indirecte, leur mode d'intégration analogique (par accumulation de charges) ou numérique (par simple comptage). La dénomination de ces détecteurs est issue de certaines de leurs caractéristiques ou de leur usage, elle peut quelquefois prêter à confusion.

La forme géométrique idéale pour un détecteur de rayons X appliqué aux mesures de diffraction est la sphère. Elle permettrait de mesurer simultanément et dans les mêmes conditions d'incidence, tous les rayons diffractés par l'échantillon pour une position donnée de ce dernier. Malheureusement il est impossible de réaliser un détecteur sphérique et seules des formes plus simples sont disponibles.

Les détecteurs dits 'ponctuels' (0D) mesurent une intensité à travers une fenêtre d'entrée qui ne voit que les photons X provenant d'un petit angle solide donné. Utilisés pour la cristallographie, ils ne peuvent mesurer qu'une réflexion à la fois et doivent donc être placés successivement devant chaque réflexion que l'on veut mesurer. Ce sont principalement les détecteurs à scintillateur. Ils présentent l'avantage que chaque réflexion étant mesurée individuellement, les conditions de mesures peuvent être optimisées spécifiquement pour chacune d'entre elles mais au détriment du temps de mesure total.

Les détecteurs linéaires ou courbes à une dimension (1D) détectent les rayons X simultanément le long d'une ligne, soit droite, soit courbe. Les détecteurs dits 'bananes' ou encore les détecteurs dits '*strip*' font partie de cette catégorie

Les détecteurs bidimensionnels (2D), soit plats, soit cylindriques, donnent une image pixélisée sur laquelle le contraste d'intensité correspond à des zones plus ou moins éclairées par les rayons X diffractés par l'échantillon. Il existe différentes façons d'obtenir ces images, leur point commun étant qu'elles sont toutes au final numérisées pour être exploitables par des logiciels de traitement d'images. Pour toute image numérique, il faut définir la notion de pixel. Il constitue l'unité de base permettant de construire une image numérique matricielle. Le pixel peut être défini dès la surface

de détection par la division physique de la surface de celle-ci (détecteurs pixels, détecteur type CCD (*charge couple device*) ou APS (*Active Pixel Sensor*)) mais aussi au moment de la numérisation d'une image latente (films photo, image plate).

Un détecteur bidimensionnel plan présente des inconvénients pour les mesures de diffraction. L'incidence des réflexions frappant le détecteur n'est pas normale et le détecteur doit être soit grand, soit déplacé selon un angle θ pour atteindre les réflexions à grand angle. La mesure de différentes réflexions sur de nombreuses images différentes nécessite une mise à l'échelle des intensités mesurées ce qui représente une source d'erreur non négligeable. Avec un détecteur cylindrique, ces inconvénients sont évités mais on ne peut travailler qu'à une seule distance fixe cristal-détecteur. On ne pourra alors pas améliorer la résolution angulaire en éloignant le détecteur ni minimiser l'absorption de l'air en le rapprochant.

L'information primaire que l'on cherche à mesurer avec un détecteur de rayons X est de savoir si un photon X arrive ou non sur un pixel car c'est le nombre de photons X diffractés dans une certaine direction qui est l'information pertinente en cristallographie. Cette information est naturellement numérique de type binaire (0/1). Certains détecteurs vont accéder immédiatement à ce type d'information binaire et d'autres vont traiter le signal de manière analogique avant de le numériser (plus la numérisation est tardive dans la chaîne de mesure et plus le signal sera bruité). La détection des photons X peut être soit directe soit indirecte après conversion en photons visibles.

Détection indirecte : les photons de rayons X arrivant sur le détecteur sont d'abord convertis en photons visibles qui sont à leur tour convertis en charges électriques qui sont alors accumulées (intégrées analogiquement). La charge électrique intégrée est alors traitée analogiquement puis numérisée. Ce mode de détection interdit la discrimination en énergie des photons. Parmi ces détecteurs figurent les 'CCD' et les 'APS-CMOS'. Les plaques photographiques et les détecteurs à plaques images (*Image Plate*) sont également à détection indirecte mais via un processus photochimique.

Détection directe : chaque photon X interagissant dans le volume de détection génère directement un signal électrique qui pourra être discriminé puis compté (intégré). **On parle de comptage d'évènement ou de comptage de photon X unique** (individuel). Parmi ces détecteurs figurent les chambres d'ionisation, les détecteurs '*strip*' et bien sûr les 'pixels hybrides'. L'image

numérique issue d'un détecteur pixel représente exactement le nombre de photons X absorbés dans chaque pixel du capteur.

Les détecteurs ponctuels à scintillateur, bien qu'à détection indirecte du fait de la conversion de photons X en photons visibles, fonctionnent en comptage d'évènement comme les détecteurs à détection directe.

Le tableau 1.1 regroupe pour les détecteurs de rayons X que nous allons détailler ensuite dans ce chapitre, les différents termes qui seront utilisés pour définir la géométrie, le mode de détection et l'électronique.

Détecteur	Géométrie			Détection directe	Détection indirecte	Intégration analogique + conversion analogique numérique	Comptage de photons
	0D	1D	2D				
Plaque Photo			×		× (chimique)	×	
Image Plate			×		× (chimique)	×	
Chambre d'ionisation	×	×		×			×
Ponctuel	×				×		×
CCD			×		×	×	
CMOS			×		×	×	
Strip		×		×			×
Pixels hybrides			×	×			×

Tableau 1.1 : Classification des détecteurs de rayons X

1.2 Films photographiques

L'utilisation des films photographiques pour la détection des rayons X est indissociable de l'histoire même de la découverte de ces derniers. Si on fait un bond dans le temps, le 24 février 1896, la séance de l'académie des sciences est animée. Arsène d'Arsonval présente la communication hebdomadaire de Gustave Le Bon sur la lumière noire. Ce médecin proclame depuis plusieurs semaines qu'il a établi que des formes de lumière traversent les corps opaques. L'opacité, dit-il, n'existe que pour notre œil imparfait ; construit un peu différemment, il pourrait voir à travers les murailles.

Gustave Le Bon dit avoir photographié cette lumière noire. L'Académie a appelé au secours Auguste et Louis Lumière qui savent ce que photographier veut dire. En effet, l'entreprise familiale produit 15 millions de plaques photographiques par an. Ce 24 février 1896, la note des frères Lumière est polie mais ferme : « La mauvaise fermeture des châssis photographiques, leur défaut d'étanchéité, sont encore des causes d'erreurs fréquentes, dans les expériences du genre de celles qui nous préoccupent. Nous croyons pouvoir conclure que la lumière noire, dont il a été plusieurs fois question dans les Comptes Rendus, ne serait que de la lumière blanche, à l'abri de laquelle on ne se serait pas placé d'une façon suffisamment rigoureuse. »

Et puis, ce même lundi 24 février 1896, on trouve une brève communication d'Henri Becquerel qui décrit l'expérience qu'il a faite : Il a soigneusement enveloppé dans du carton noir des plaques photographiques achetées à l'usine Lumière et il a recouvert le tout de sels d'uranium. L'ensemble a été exposé au soleil sur le bord de sa fenêtre. Cinq heures plus tard, en développant ses plaques, il s'est aperçu qu'elles sont impressionnées. Un rayonnement invisible a traversé le carton. Si l'on interpose des objets métalliques entre le sel d'uranium et la plaque, on voit leur silhouette se dessiner sur les clichés. La plaque photographique est sensible à ce rayonnement encore inconnu que l'œil ne peut voir et qui est différent de la lumière visible.

La découverte de la radioactivité est indissociable de celle des rayons X. Le quotidien « le Matin » du 13 janvier 1896 avait, le premier, annoncé au public parisien la découverte faite par Wilhelm Conrad Röntgen, le 8 novembre 1895 à Würzburg, de rayonnements invisibles et pénétrants, qu'il nomme "X-strahlen", rayons X, X pour inconnus. Elle lui vaudra la remise du premier prix Nobel de physique en 1901. Röntgen a découvert ce rayonnement en travaillant sur le rayonnement curieux qui se propage dans le vide dans le tube de Crookes. Même entouré entièrement de carton peint en noir, chaque décharge dans le tube parvient à faire luminescer un écran enduit de platino-cyanure de baryum placé à quelques dizaines de centimètres du tube. En intercalant sa main entre le tube et l'écran, il voit se dessiner le contour de ses phalanges et en pénombre les chairs qui les entourent (Fig.1.1). En plaçant alors une plaque photographique, Röntgen réalise les premières radiographies de l'histoire, c'est une révolution dans bien des domaines de la science.



Figure 1.1 : A gauche, une des premières radiographies effectuée sur la main de Mme Röntgen en 1895. A droite Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923)

Les films photographiques ont donc été les premiers détecteurs de rayons X. Mais la diffraction des rayons X par les cristaux fut prédite puis observée que plus tardivement en 1912 par Max Von Laue et ses collaborateurs ; cette découverte lui donnera le prix Nobel de physique en 1914, il y a un siècle (Fig.1.2 et 1.3).



Figure 1.2 : Max Von Laue (1879-1960) et à droite le premier cliché de diffraction des rayons X sur un cristal de sulfate de cuivre (1912)

L'intensité des rayons X arrivant sur la plaque photographique peut être mesurée en estimant le noircissement plus ou moins important de l'émulsion qui la recouvre. La densité optique D d'une surface uniformément noircie par un spot de diffraction des rayons X sur un film photographique est donnée par :

$$D = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

où I_0 est l'intensité de la lumière touchant le spot et I l'intensité de la lumière transmise par le spot : D est proportionnelle à l'intensité du faisceau direct I_0 pour les valeurs de D inférieures à 1. Une échelle d'intensité peut être préparée en utilisant le même spot de diffraction mesuré avec différents temps de pose ou différentes atténuations du faisceau direct. Les rapports d'intensité sur les clichés de diffraction peuvent donc être estimés par comparaison avec cette échelle. Avec un peu d'expérience, l'intensité peut être ainsi estimée avec une erreur de 15% maximum par rapport à la réalité. Pour plus de précision et une automatisation de ces mesures d'intensité, en particulier la détermination des positions (x, y) des spots sur les clichés, un photomètre peut être utilisé ; l'erreur est dans ce cas de 10% maximum. Enfin, il existe une méthode pour améliorer encore cette estimation de l'intensité pour arriver à des erreurs de 5% maximum. Elle consiste à combiner un mécanisme intégrateur et une chambre de Weissenberg (Réf. M.J. Bürger, 1941).

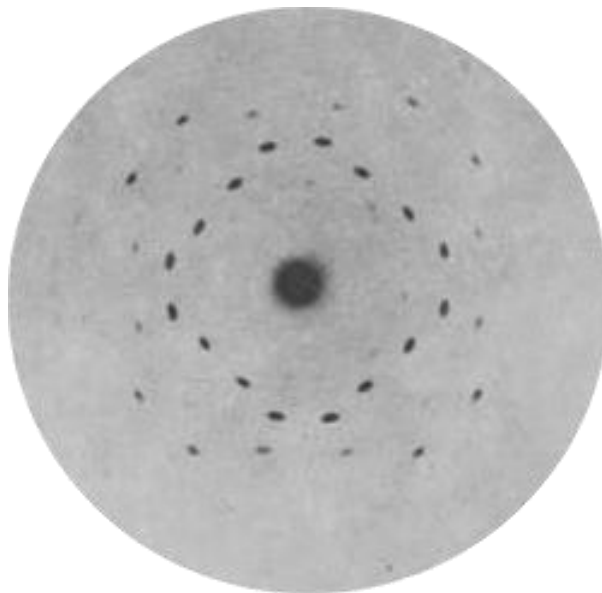


Figure 1.3 : Un des premiers clichés de diffraction des rayons X d'un cristal de blende sur une plaque photographique réalisé par M.V. Laue.

Les films photographiques sont encore utilisés de nos jours pour la radiographie médicale ou industrielle, mais ne le sont quasiment plus dans le domaine de la cristallographie, même si leur rapport signal sur bruit est excellent. Les inconvénients principaux de ces détecteurs sont, la faible précision des mesures des intensités, la lenteur de lecture du cliché (développement du film) et le temps de traitement des centaines d'images de diffraction nécessaires à la résolution d'une structure cristalline classique.

1.3 Détecteurs à plaque image (*Image Plate, IP*)

Ces détecteurs sont bidimensionnels et fonctionnent avec une détection indirecte des photons X. La lecture des images exposées nécessite une chaîne de traitements électroniques qui limite la dynamique et apporte un certain bruit, elle est très lente.

1.3.1 Principe de fonctionnement

Par certains aspects, ces détecteurs peuvent être comparés aux films photographiques ; leur fonctionnement est basé sur la réalisation d'une image latente par exposition directe aux rayons X. Cette image sera ensuite révélée par un procédé de lecture non plus chimique comme dans le cas des films photo, mais basé sur le phénomène d'émission lumineuse photo-stimulée. Le détecteur est constitué d'un film polyester recouvert d'une couche photoluminescente. Cette dernière, après avoir été exposée au rayonnement X contient une image latente qu'il est possible de révéler en stimulant l'émission des zones exposées par un LASER. En effet, sous l'illumination LASER, ces zones émettent dans le visible un rayonnement qu'il est possible de détecter et de quantifier avec un photomultiplicateur. L'émission photo lumineuse est proportionnelle à la quantité de photons X qu'a reçue cette zone du détecteur pendant toute la durée de l'exposition. (Fig.1.4)

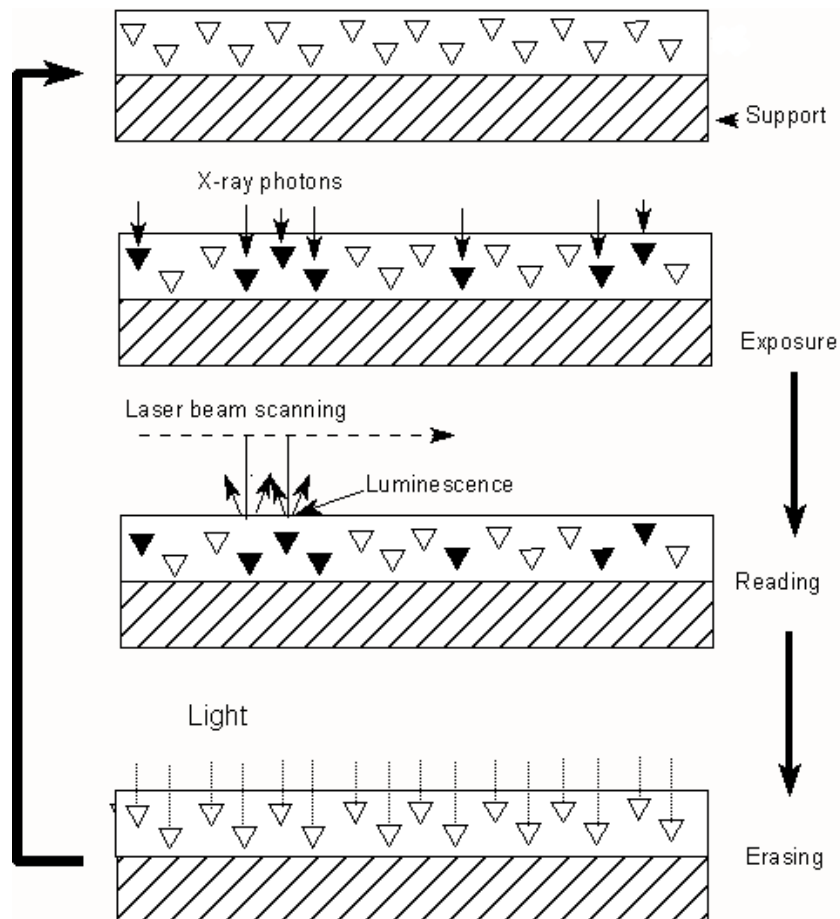


Figure 1.4 : Principe de l'exposition, de la lecture et de l'effacement d'un détecteur de type 'plaques images'. *Source : Nonius DIP2030b*

Par exemple, pour les détecteurs commercialisés par Fuji dans les années 1980, la couche photoluminescente est constituée de fluorobromure de baryum contenant de l'euprium. La taille des grains est d'environ 5 μm . L'euprium est à l'état Eu^{2+} et sous illumination par le faisceau de rayons X, il passe à l'état oxydé Eu^{3+} . Cet état est métastable et en retournant à l'état stable (sous excitation LASER), on observe une luminescence bleu-violette à une longueur d'onde de 400 nm. Cette luminescence proportionnelle à l'illumination préalable du détecteur par les rayons diffractés par l'échantillon, est convertie en signal électrique qui est échantillonné (pixellisé) et numérisé ce qui permet d'obtenir une image de diffraction numérique. La lecture de l'image avec le LASER peut se faire sans bouger la plaque de son support sur le diffractomètre ou en la plaçant dans un lecteur déporté. Le procédé de lecture préalable à la numérisation de l'image peut se faire de deux façons et dépend de la forme de la plaque image utilisée ; si la plaque est de forme rectangulaire, alors, la lecture se fait par un balayage de la surface sensible exposée au RX. Si la

plaque est sous forme de disque, alors la lecture s'opère comme pour celle d'un disque vinyl, CD ou DVD, c'est-à-dire par une lecture en spirale. Le procédé d'effacement se fait par une illumination uniforme de la plaque par une lumière visible. Dans tous les cas, un cycle de lecture/effacement de la plaque prend quelques minutes. On peut optimiser le temps total de mesure en utilisant plusieurs surfaces sensibles pour un même diffractomètre. De cette manière, une surface peut être lue pendant que l'autre est exposée.

1.3.2 Utilisation pour la cristallographie

Généralement, les détecteurs à plaques images sont de grande dimension, permettant l'enregistrement d'un grand nombre de taches de diffraction simultanément. C'est un avantage qui palie l'inconvénient lié au temps de lecture, et qui permet aussi de minimiser les problèmes liés à la mise à l'échelle des images entre elles après une collecte de données complète sur un monocristal. Ceci est d'autant plus intéressant si on réalise un détecteur cylindrique tel celui du diffractomètre Rigaku R-axis RAPID (Fig. 1.5). Avec cette géométrie, on peut couvrir un angle solide très important tout en limitant la surface totale du détecteur et en conservant une incidence toujours normale des réflexions. La mise à l'échelle des intensités des réflexions à bas et à haut θ n'est plus nécessaire car elles sont mesurées sur les mêmes images. Un détecteur plan nécessiterait plusieurs positions en θ et donc des séries d'images différentes pour mesurer le même ensemble de réflexions. L'inconvénient avec un tel détecteur est que la distance cristal-détecteur est fixe.

La résolution spatiale de l'image finale est variable au sens où l'on 'choisit' une taille de pixel au moment de la lecture. Le découpage de la surface sensible est déterminé par le procédé de lecture. Classiquement, ces pixels sont d'environ $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$, mais on peut choisir des tailles plus importantes pour diminuer le temps de lecture au détriment de la résolution spatiale de l'image.

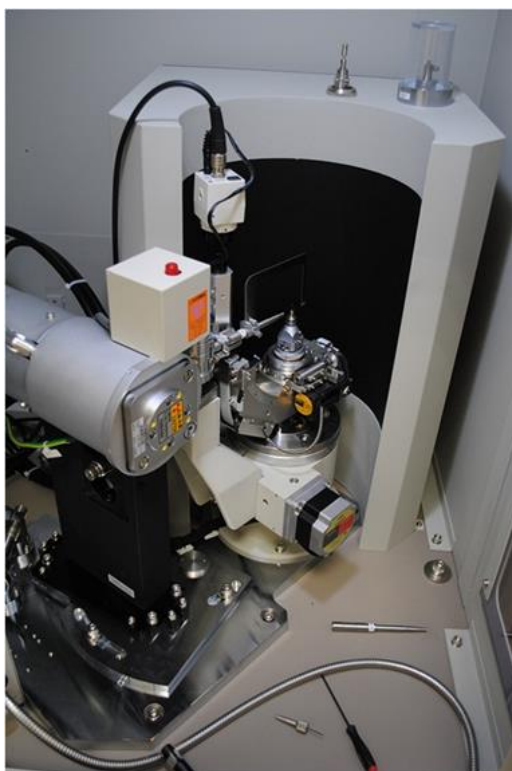


Figure 1.5 : Diffractomètre Rigaku R-AXIS Rapid à détecteur *image plate* courbe.
Source Rigaku

1.4 Compteurs proportionnels à gaz : ponctuels et 'bananes'

Ces détecteurs sont ponctuels (0D) ou linéaires (1D) et à détection directe des photons X. Ils peuvent être utilisés pour plusieurs types de particules ionisantes. En ce qui concerne les rayons X, ils sont encore très utilisés notamment en spectrométrie de fluorescence X pour leur bonne discrimination en énergie.

1.4.1 Description

Il s'agit d'un détecteur à ionisation de gaz fonctionnant dans son régime linéaire : l'intensité de l'arc électrique créé dans la chambre est proportionnelle à l'énergie du photon, d'où le nom de détecteur « proportionnel ».

Il est composé (Fig. 1.6):

- d'un boîtier métallique avec une fenêtre étanche à l'air, mais transparente aux rayonnements ; en général, il s'agit d'un polymère métallisé (afin d'évacuer les charges électriques qui se créent lors de l'utilisation) posée sur une grille de silicium destinée à lui donner une bonne résistance mécanique.

- d'un filament (fil de fer) passant au centre du boîtier, et isolé de celui-ci.
- d'un générateur et régulateur de haute tension, qui permet d'appliquer une haute tension entre le boîtier et le filament ; le filament est chargé positivement, et le boîtier négativement.
- d'une chaîne électronique d'amplification, de discrimination et de comptage.

Dans les compteurs scellés, le boîtier contient deux gaz, un gaz léger comme l'argon, car il s'ionise facilement par effet Compton mais difficilement par effet photoélectrique, et un gaz amortisseur, en générale un halogène comme le dibrome ou le dichlore ou un composé organique comme le méthane pour éviter les phénomènes d'ionisation en cascades (avalanches de Townsend).

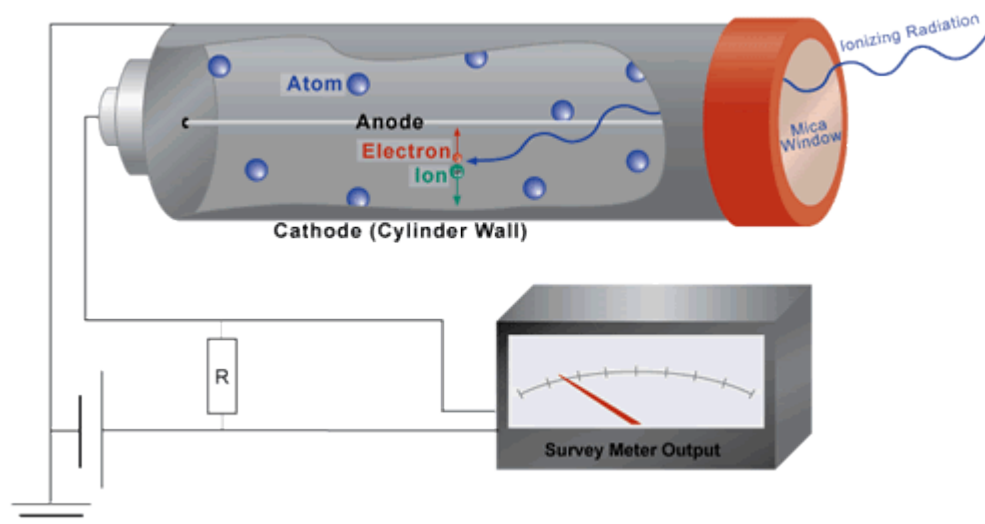


Figure 1.6 : Schéma de fonctionnement d'un détecteur à chambre d'ionisation.

1.4.2 Principe et applications

Lorsqu'une particule ionisante ou un photon X traverse la fenêtre, il rencontre des molécules de gaz et les ionise par effet Compton. Un photon traversant la chambre ionise un certain nombre de molécules de gaz en fonction de son énergie. Plus les photons sont énergétiques, plus le nombre de molécules ionisées (et donc le nombre d'ions créés) sera important. Ces ions sont alors attirés vers le filament ou le boîtier du fait du gradient de potentiel. Lorsqu'ils l'atteignent, ils génèrent à travers une résistance R, une impulsion (Fig. 1.6). Ces impulsions sont comptées. Dans les conditions idéales d'utilisation, le « nombre de coups » (c'est-à-dire le nombre d'impulsions comptées) est proportionnel au nombre de particules ayant traversé le détecteur. L'amplitude des

impulsions est proportionnelle à l'énergie des photons détectés. Plus l'énergie est haute, plus l'amplitude sera haute. Une discrimination (haute et basse) en énergie assez fine (environ 150 eV) est alors possible, ce qui rend ces détecteurs intéressants en spectrométrie de fluorescence X pour les éléments légers. (Bruker-AXS séries S8, Rigaku, PANalytical, etc.)

1.4.3 Détecteurs 'banane' pour les mesures de diffraction de poudre.

Ces détecteurs sont des compteurs à gaz, étendus suivant une dimension, avec la possibilité de localiser la position des photons X détectés. La mesure du décalage temporel entre l'arrivée du signal aux deux extrémités du détecteur permet de localiser la position du photon X sur la banane. En particulier, pour les mesures de diffraction de poudre, il est intéressant de réaliser des détecteurs courbes afin de pouvoir être à la même distance de l'échantillon en tout point du détecteurs comme sur le montage décrit à la figure 1.7. (Société INEL, France)

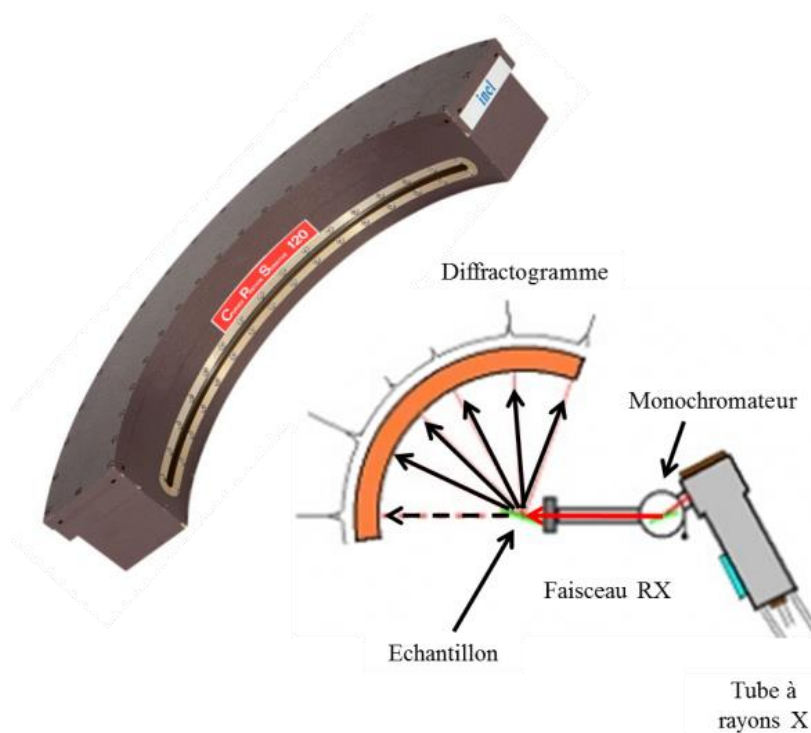


Figure 1.7 : Schéma d'un diffractomètre à poudre utilisant un détecteur à gaz courbe pour la diffraction sur poudre. Rayon = 150 mm, angle d'ouverture = 120°, résolution = 0,07 °. (Source Inel)

Un montage de ce type permet d'enregistrer en même temps en quelques minutes seulement l'ensemble du diagramme de diffraction d'un échantillon sur une large plage d'angles de Bragg de

plusieurs dizaines de degrés. Pour les mesures dynamiques, cela permet de suivre l'évolution d'un échantillon dans le temps, par exemple lorsqu'on le soumet à une modification externe de son environnement physique, tel que la température, la pression, l'humidité, etc. Par contre, les problèmes d'étalonnage sont difficiles à résoudre si on veut des mesures précises, comme par exemple, pour des études structurales.

1.5 Détecteurs ponctuels à scintillation

1.5.1 Principes de fonctionnement

Il est intéressant d'en détailler précisément le fonctionnement car un détecteur à pixels hybrides peut être considéré comme une matrice de centaines de milliers de détecteurs ponctuels.

Les détecteurs ponctuels à scintillation ou compteur à scintillation détectent indirectement les photons X. Les photons X sont convertis en photons visibles dans un scintillateur : un cristal fluorescent, par exemple de l'iodure de sodium NaI, qui émet des photons visibles lorsqu'il absorbe un photon X (Fig. 1.8). Ces photons visibles sont convertis en électrons dans un semi-conducteur (photocathode), puis ces électrons sont multipliés dans les dynodes successives et l'on obtient à la sortie du photomultiplicateur une impulsion dont l'amplitude est proportionnelle à l'énergie du photon X incident (Figure 1.8). Un amplificateur discriminateur vient alors valider l'évènement qui sera ensuite simplement compté.

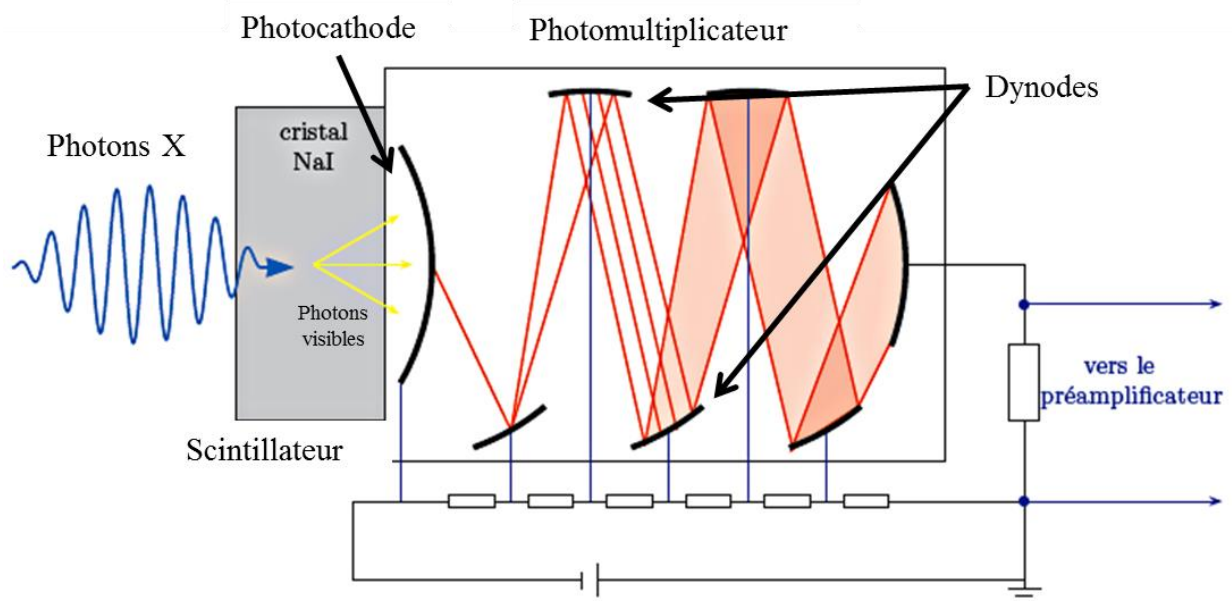


Figure 1.8 : Schéma de fonctionnement d'un photomultiplicateur couplé à un scintillateur.

Un photomultiplicateur (PM) est composé d'une photocathode, qui est en général une mince couche d'un alliage métallique alcalin, dans laquelle les photons visibles issus du scintillateur sont convertis en électrons par effet photo-électrique et d'une série d'électrodes appelées dynodes (pouvant aller de dix à quatorze), formées d'un alliage particulier, souvent CuBe, portées à des potentiels électriques croissants. Les photoélectrons générés par la photocathode sont accélérés par une différence de potentiel de l'ordre de cent volts entre deux dynodes successives. Chaque dynode réémet entre deux et quatre électrons pour un électron reçu, c'est ainsi que le signal est amplifié. Le même mécanisme d'amplification se reproduit sur chacune des dynodes successives, produisant un gain pouvant atteindre 10^7 après quatorze étages.

Ces quelques millions d'électrons génèrent une impulsion électrique aux bornes de la résistance à haute impédance R (Fig. 1.9). Les impulsions générées par le PM sont ensuite amplifiées, discriminées, et comptées. La réalisation de ces opérations successives est schématisée à la figure 1.9.

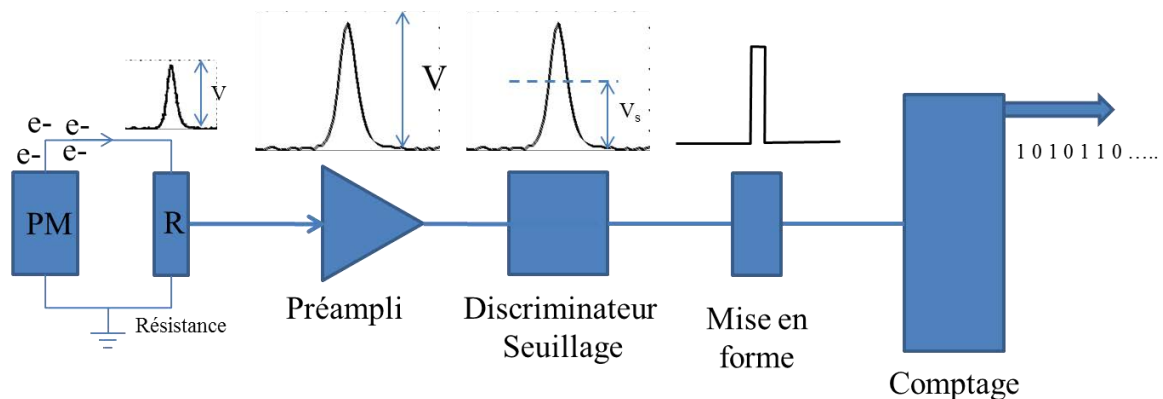


Figure 1.9 : Principe de la chaîne de comptage d'un détecteur à scintillation.

- **Discriminateur, seuillage en énergie, bruit de fond :**

On a vu que l'amplitude des impulsions venant de la photocathode et ensuite du PM est proportionnelle à l'énergie des photons détectés. Il est donc possible de discriminer les impulsions électriques en comparant leurs amplitudes avec différentes valeurs de seuil et d'ainsi filtrer en énergie les photons incidents. Sur la figure 1.10, on considère en A l'impulsion d'un photon donné et en B, celle d'un photon de plus grande énergie. La hauteur du seuil V_s va déterminer si ces impulsions seront validées ou non. On peut donc adapter cette valeur de seuil à l'énergie de la source de rayons X que l'on va utiliser. Dans le cas de comptage de photons X, il n'y a pas de

bruit de fond, car pour que la mesure soit faussée en comptant un photon de trop il faudrait un parasite d'un niveau supérieur au seuil. Il suffit donc de garder un niveau de seuil sensiblement au-dessus du niveau du bruit pour éliminer totalement le bruit.

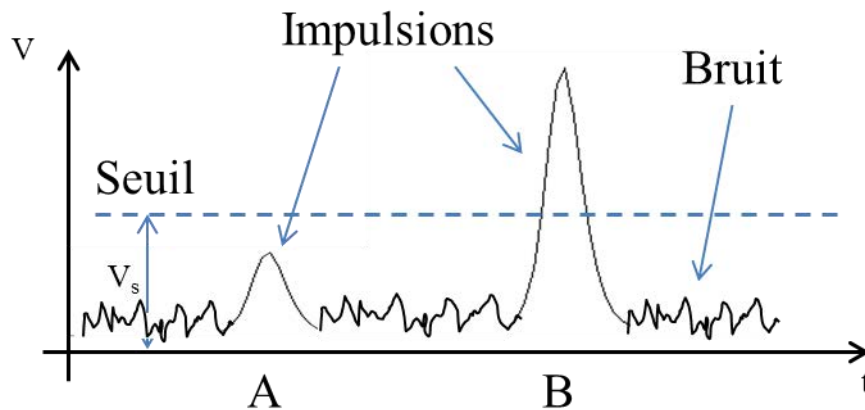


Figure 1.10 : Illustration du principe de seuillage. En A, l'impulsion est sous le seuil, elle n'est pas validée, en B, elle est au-dessus, elle est validée. Le bruit (en dessous du seuil) ne perturbe nullement la mesure.

- **Comptage, problème de temps mort :**

Les impulsions générées par le PM sont espacées dans le temps ce qui permet à la chaîne de comptage de les séparer. Si le flux de photons est trop important, ces impulsions se rapprochent. Certaines finiront par se toucher, se mélanger et être indiscernables. Le détecteur va voir moins d'impulsions que de photons : le comptage n'est plus proportionnel au flux de photons.

Comme montré sur la figure 1.11, en A les deux impulsions sont espacées d'un temps t_1 suffisamment important qui permet de séparer les deux impulsions. Au contraire, dans la situation B, avec (t_2) trop petit, les deux impulsions sont trop rapprochées, elles se recouvrent et se mélangent ; une seule impulsion est vue.

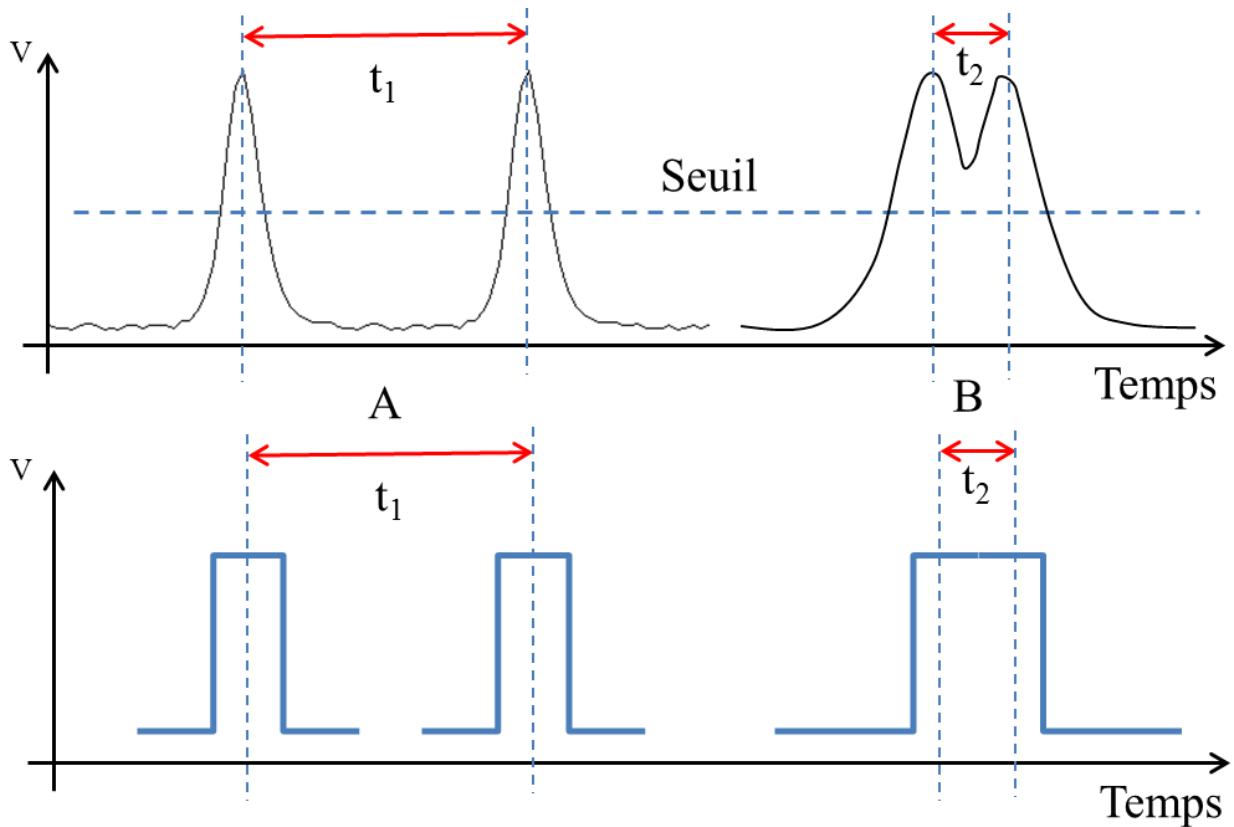


Figure 1.11 : Illustration du problème de temps mort. En haut, le signal électrique, en bas les impulsions mise en forme et prêtes à être comptées.

Le temps mort est défini comme le temps pendant lequel le détecteur est aveugle, juste après avoir détecté un photon, c'est-à-dire le temps minimum pour pouvoir séparer deux impulsions. Il est généralement de l'ordre de quelques centaines de nanosecondes.

L'effet de ce temps mort sur la mesure de l'intensité est représenté à la figure 1.12. Si le flux de photons devient trop important sur le détecteur, on voit que l'on perd la linéarité avec l'intensité mesurée ; cette dernière est inférieure à l'intensité réelle.

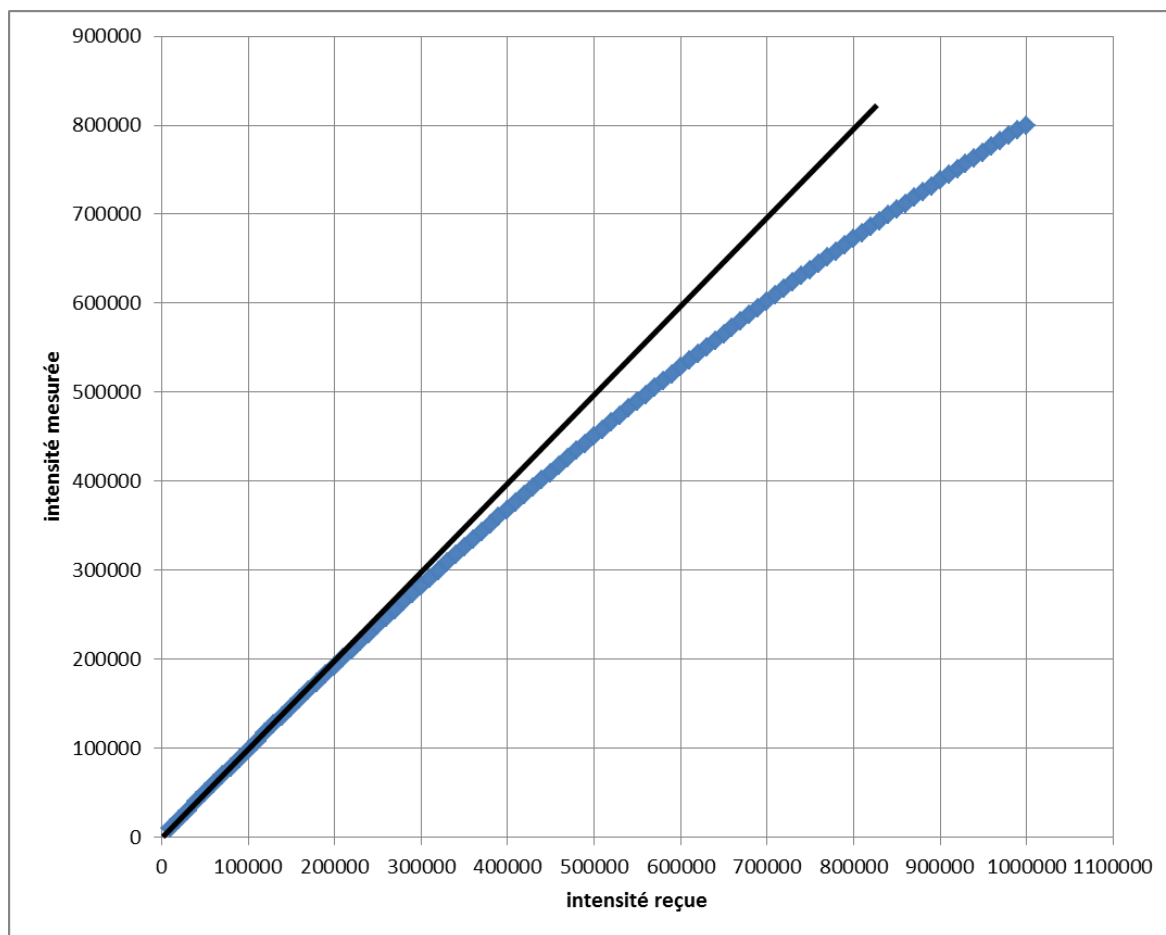


Figure 1.12 : Illustration de la non-linéarité de la réponse des détecteurs à scintillation pour les fortes intensités due au problème de temps mort.

La non-linéarité aux fortes intensités peut se compenser par un traitement subséquent, tant que l'on ne sature pas complètement le détecteur. On peut appliquer la correction suivante : si l'on observe n_0 coups dans le temps Δt , le nombre n de coups réels reçus par le compteur est donné par :

$$n = \frac{n_0}{\left(1 - \tau \cdot \frac{n_0}{\Delta t}\right)}$$

Où τ est la constante de temps mort, facilement déterminable expérimentalement. (Chipman, 1969, Rigoult, 1979). Une telle correction était intégrée dans les logiciels de réduction de données de diffraction X (Blessing, 1987)

1.5.2 Utilisation pour la cristallographie

Les détecteurs de ce type mesurent environ une dizaine de centimètres de long pour un diamètre de 5 cm pour ce qui est du détecteur en lui-même ; à cela, il faut ajouter le châssis électronique

(amplificateur, discriminateur et compteur) et l'alimentation haute tension. Ils équipaient les premiers diffractomètres automatiques dans les années 1965-2000. On peut citer à titre d'exemple, le diffractomètre Enraf-Nonius CAD4 (Fig. 1.13) dont le successeur sera le diffractomètre à quatre cercles Bruker-Nonius MACH3 à partir duquel nous avons réalisés le prototype qui fait l'objet de cette thèse. Le détecteur d'origine, qui sera remplacé par le détecteur à pixels hybrides XPAD, est montré à la figure 1.14.

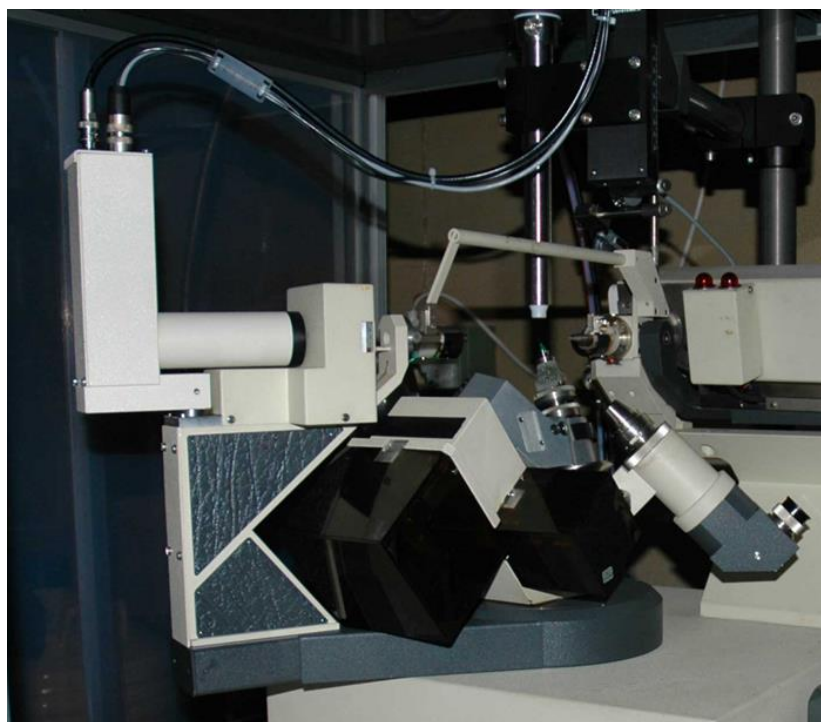


Figure 1.13 : Diffractomètre Enraf-Nonius CAD4 avec à gauche son détecteur ponctuel à scintillation.



Figure 1.14 : Détecteur ponctuel à scintillation du diffractomètre Bruker-Nonius Mach3. Le mécanisme de fentes automatiques a été retiré pour permettre une meilleure vue.

Les détecteurs à scintillations ne captent que les photons X qui arrivent par leur fenêtre d'entrée. Celle-ci est généralement de quelques centimètres carrés. Il faut y associer un système de fentes fines, dont la largeur est estimée par le cristallographe, pour restreindre le champ de mesure et l'adapter à la tache de diffraction mesurée. Un goniomètre permet le positionnement à la fois du cristal et du détecteur pour le placer dans la direction de la réflexion diffractée par le cristal lorsque les conditions de diffraction sont réunies. On utilise une méthode de mesure des réflexions par balayage en fonction des angles ω et 2θ pour reconstituer un profil d'intensité et intégrer ensuite cette intensité numériquement. Les pics de diffraction d'un monocristal doivent être mesurés un par un avec le fond continu correspondant ; chaque mesure d'intensité diffractée est précise mais le temps de mesure est allongé par rapport à l'utilisation d'un détecteur 2D qui mesure simultanément plusieurs dizaines voire centaines de réflexions.

1.6 Détecteurs bidimensionnels de type CCD ou APS (CMOS)

1.6.1 Introduction

Initialement développés pour la photographie numérique, l'avènement dans le domaine de la cristallographie des détecteurs à capteurs à photodiodes a permis l'automatisation des méthodes de résolution de structures, tout d'abord avec des capteurs de type CCD (Charge Coupled Device) depuis une vingtaine d'années, puis de type APS-CMOS (Active Pixels Sensor) depuis 4 ou 5 ans avec le détecteur Bruker-AXS PHOTON100 (Durst et al., 2011). Ce dernier est à ce jour le seul à être construit avec un capteur de type APS-CMOS et utilisé pour les mesures de diffraction des rayons X. Un diffractomètre du laboratoire CRM², le Bruker-AXS D8 Venture, est équipé de ce détecteur. Cela nous a poussés à en comprendre mieux le fonctionnement et notamment ces spécificités par rapport aux détecteurs CCD plus répandus dans le domaine des mesures de diffraction.

Le cœur de ces capteurs est basé sur des composants électroniques photosensibles, matrices bidimensionnelles de photodiodes, servant à convertir un rayonnement électromagnétique (UV, visible ou IR) en signal électrique analogique. Ce signal est intégré, amplifié, traité puis numérisé pour obtenir une image numérique. En intercalant un scintillateur et un réseau de fibres optiques (*taper*) devant le capteur, il est possible de réaliser des images à partir de photons X (Fig. 1.15). Les premiers détecteurs de ce type utilisés pour faire des clichés de diffraction des rayons X étaient des CCD, ils ont été montés sur le diffractomètre Siemens SMART CCD en 1994. Les temps de mesures ainsi obtenus comparés à ceux des diffractomètres à

détecteurs ponctuels ont été divisés par un facteur compris entre 5 et 10 environ, apportant une petite révolution dans le monde des mesures de diffraction sur monocristaux en termes de vitesse mais pas en termes de précision. Ces capteurs fournissent des images directement numérisées facilitant les traitements informatiques par les logiciels de cristallographie. L'augmentation considérable de la puissance de calcul et des capacités de stockage des ordinateurs pendant la période de la deuxième moitié des années 1990 a rendu possible une automatisation et une rapidité de traitement des images sans précédent, ce qui a renforcé l'intérêt de l'utilisation de ces détecteurs pour les mesures de diffraction des rayons X.

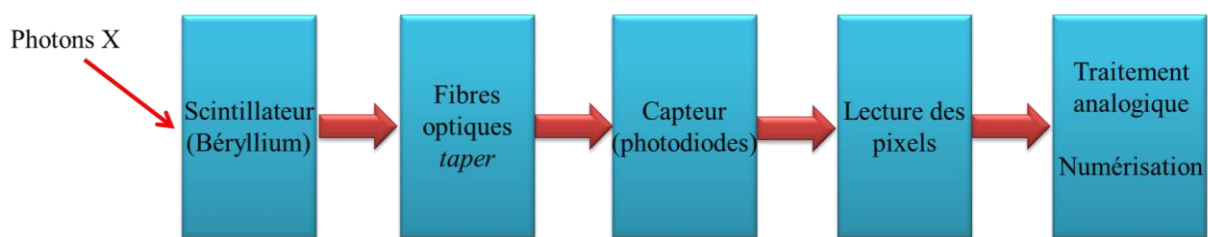


Figure 1.15 : Synoptique de fonctionnement des détecteurs CCD et APS-CMOS.

La figure 1.15 montre le schéma synoptique d'un tel détecteur. Chaque partie de ce synoptique sera présenté dans l'ordre à la suite.

1.6.2 Petit rappel sur l'électronique analogique et numérique.

Intimement lié au mode de détection, directe ou indirecte, l'électronique du détecteur influe directement et de manière importante sur les performances et les propriétés des détecteurs. Bien qu'au final toujours numérique, une distinction fondamentale est à faire entre les détecteurs qui traitent l'information d'abord de manière analogique et ne la numérise qu'en fin de chaîne de ceux qui accèdent directement à l'information binaire (absorption d'un photon par la surface du capteur).

On parle d'électronique analogique ou d'électronique numérique selon qu'elle traite un signal analogique ou numérique. Un signal analogique varie continuellement en amplitude au cours du temps, le numériser c'est le transformer en suite de nombre. Pour cela il faut l'échantillonner (le discrétiser en fonction du temps ou de l'espace) puis attribuer une valeur numérique discrète pour chaque échantillon (conversion analogique-numérique) Fig. 1.16. L'électronique numérique

fonctionne en mode binaire (0/1). Un signal analogique peut représenter de manière très fine, très précise et très détaillée un phénomène physique. Malheureusement ce signal est directement sensible aux bruits et subit toutes sortes de distorsions tout au long de son transport, de son traitement, de son stockage. Un signal numérique perd une part non négligeable de l'information du fait de l'échantillonnage (temporel ou spatial) et de sa quantification nécessairement imparfaite, mais une fois numérisée, l'information est strictement immune aux bruits et autres perturbations pendant le transport, le traitement et le stockage.

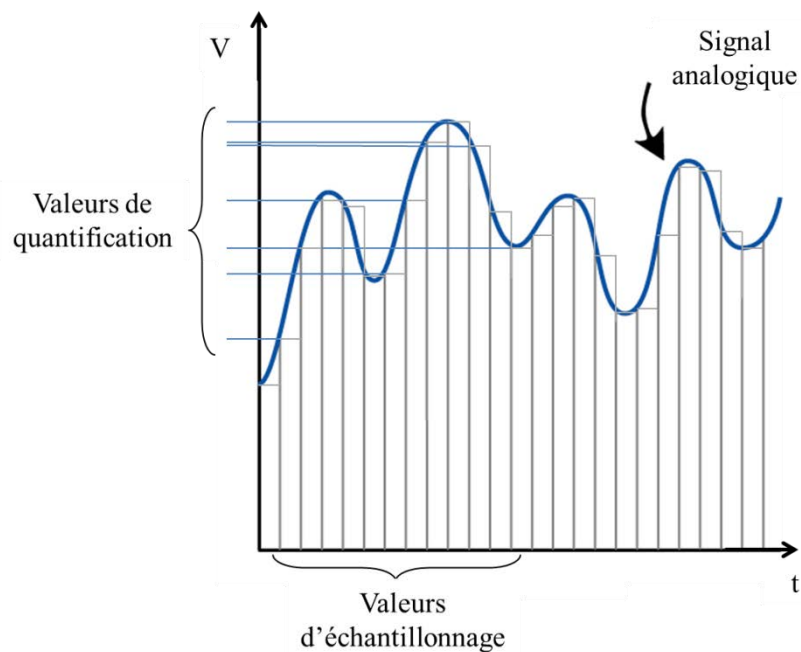


Figure 1.16 : La conversion analogique numérique consiste à remplacer un signal analogique continu par une suite de valeur numérique.

Dans le cas particulier de la détection d'événements (comptage de photons par exemple), l'information recherchée est binaire et directement détectée sous forme binaire. Il n'y a alors ni les problèmes liés à l'électronique analogique, ni ceux liés à la numérisation.

1.6.3 Scintillateurs

Les capteurs des CCD ou APS-CMOS sont constitués de photodiodes et elles ne permettent que la détection de photons dans le visible et le proche infra-rouge. Les capteurs ne sont donc pas directement sensibles aux photons X. Il est donc nécessaire d'ajouter devant la surface

photosensible du capteur, un film mince appelé scintillateur qui va convertir les photons X en photons visibles (Fig. 1.17). La plupart du temps, cette couche est en CsI ou en GOS (Gd_2O_2S) ce qui permet d'obtenir des photons visibles d'une longueur d'onde de 550 nm. L'épaisseur de ce scintillateur est typiquement de l'ordre du dixième de millimètre. Une fenêtre en béryllium quasiment transparente aux rayons X le protège mécaniquement.

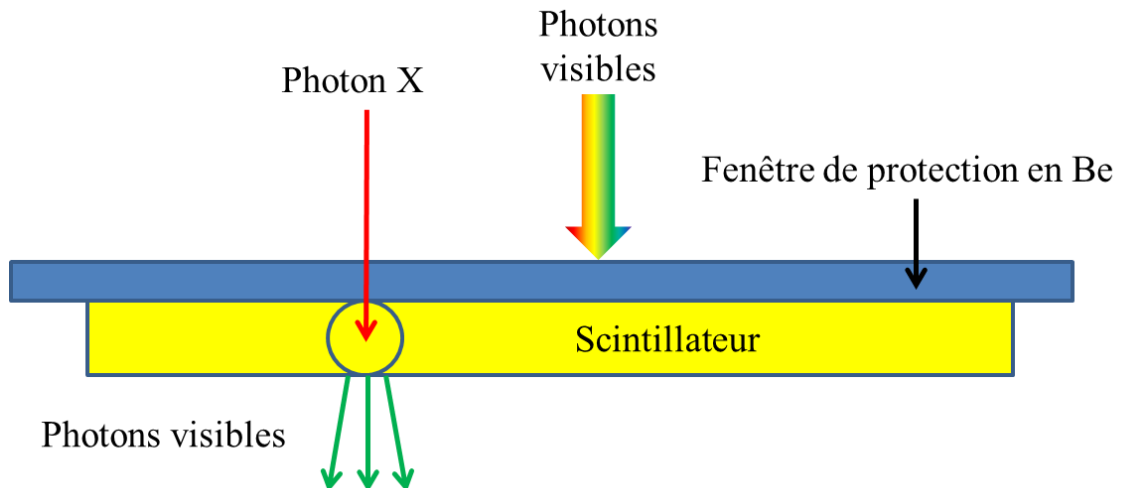


Figure 1.17 : Conversion des photons X en photons visibles dans le scintillateur des détecteurs de type CCD ou APS-CMOS.

Ces scintillateurs ont fait l'objet de nombreuses recherches pour optimiser leur réponse aux rayons X notamment en fonction de l'intensité et de l'énergie de ces derniers (composition, épaisseur, texture (Miyata et al., 2005)). La largeur spectrale de leur réponse les rend intéressant pour des applications où le rayonnement X utilisé est polychromatique, mais ils ne permettent pas ou très peu la discrimination en énergie des photons X.

1.6.4 Fibres optiques

Sur un diffractomètre, la surface de détection doit avoir une taille minimum de quelques centimètres de côté pour que le capteur présente un réel intérêt. Dans un premier temps, il était impossible de fabriquer des capteurs CCD de plus de 1 ou 2 cm de côté. On devait alors ajouter un système de fibres optiques (*fiber optic taper*) comme représenté à la figure 1.18, entre le scintillateur et le capteur CCD pour faire loupe et augmenter ainsi la taille de la surface de détection (Roehrig et al., 1994).

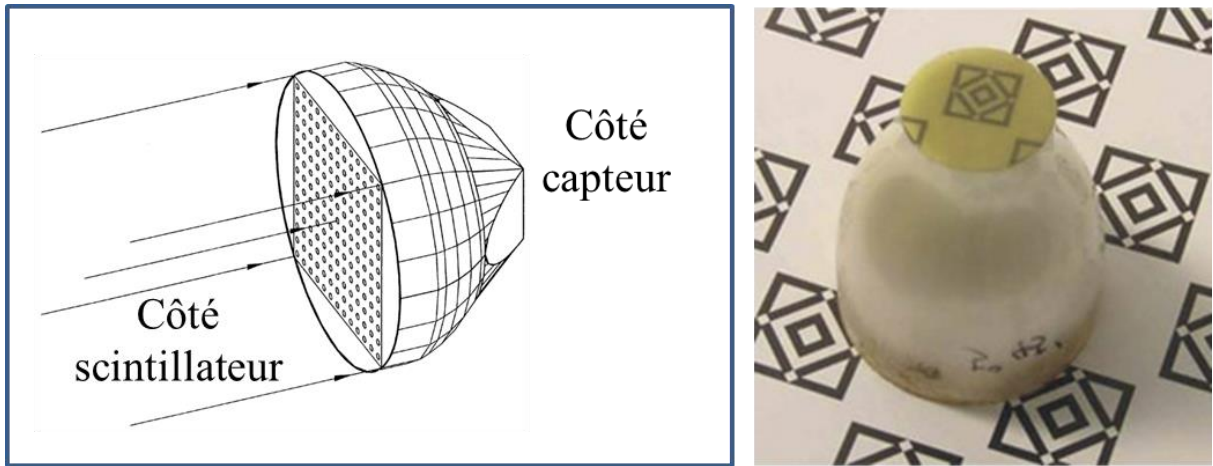


Figure 1.18 : Système de fibres optiques (*taper*) permettant d'agrandir la surface de détection avec une surface du capteur plus faible.

L'utilisation de ces systèmes de fibres optiques présente plusieurs inconvénients majeurs :

- **Distorsion de l'image :**

Comme illustré sur la figure 1.19, le *taper* en fibres optiques distord l'image. Il est donc nécessaire d'appliquer une correction sur celle-ci afin de retrouver la position réelle dans l'espace de chaque point du détecteur (chaque pixel). (Paciorek et al., 1999)

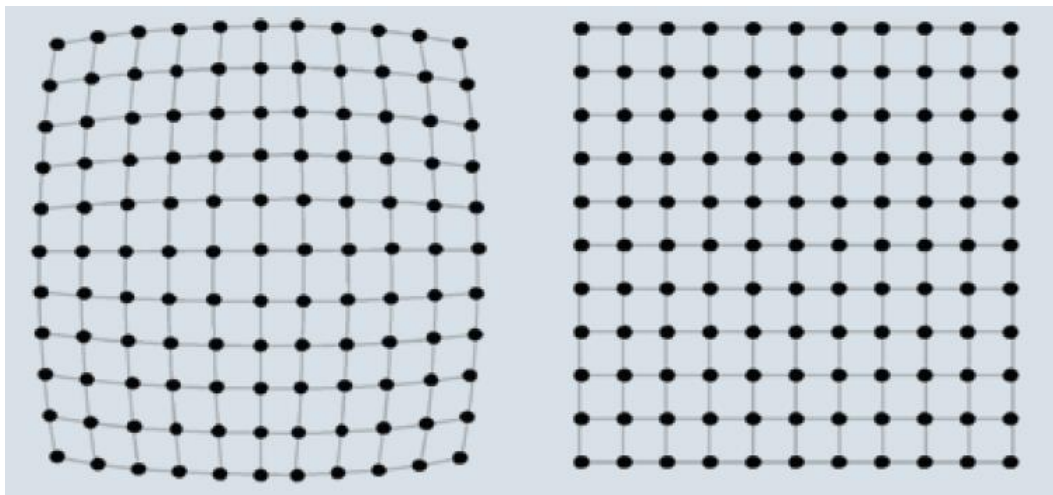


Figure 1.19 : Distorsions apportées par l'utilisation d'un système de fibres optiques pour réduire la taille de l'image. A gauche, image distordue, à droite, image corrigée.

- **Perte d'intensité importante :**

Les photons visibles générés par le scintillateur sont absorbés par les fibres optiques du '*taper*'. Comme montré sur la figure 1.20, la transmission de la lumière dans ce dernier est fortement liée au rapport de grandissement. Plus celui-ci est grand, plus la perte d'intensité sera grande. Avec un rapport de 1:1, le détecteur APS-CMOS Bruker-AXS PHOTON100 par exemple montre des performances en transmission plus que trois fois supérieures aux détecteurs CCD tels que le détecteur Agilent Atlas et Rigaku Saturn. Ce rapport de 1:1 est rendu possible par la possibilité de réaliser des capteurs APS-CMOS de grande taille.

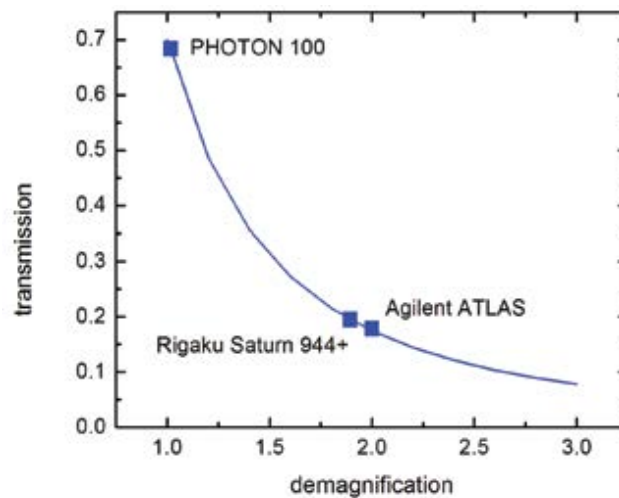


Figure 1.20 : Transmission des photons visibles entre le scintillateur et le capteur en fonction du rapport de grandissement du '*taper*' en fibres optiques. *Source Bruker-AXS*

- **Zingers :**

Ils se manifestent sous la forme de points très intenses apparaissant de manière aléatoire sur les images. Ils proviennent principalement de la désintégration d'éléments radioactifs présents de façon résiduelle dans les fibres optiques. On élimine ces défauts sur les images en prenant successivement deux images identiques et en soustrayant la différence des deux images à la moyenne des deux images car les *zingers* ne sont jamais au même endroit sur deux images successives.

1.6.5 Acquisition de l'image par les photodiodes (CCD ou APS-CMOS)

1.6.5.1 Photodiodes

Après la conversion des photons X en photons visibles par le scintillateur, ces derniers sont acheminés via les fibres optiques du *taper* vers le capteur électronique qui va réaliser l'image numérique (Fig. 1.21). Celui-ci fonctionne par effet photoélectrique (Einstein, 1905): les photons visibles arrachent des électrons à chaque élément actif (photo site) d'une matrice de capteurs élémentaires constitués de photodiodes. Le rapport entre le nombre de charges électroniques collectées et le nombre de **photons visibles** incidents arrivant sur la surface photoréactive s'appelle l'efficacité quantique de détection DQE (*Detective Quantum Efficiency*); cette grandeur caractérise ces capteurs et traduit leur sensibilité électrique à la lumière. Cette efficacité varie de 40 à plus de 90% ; celle-ci dépend de la longueur d'onde du photon incident mais aussi des différentes techniques d'illumination des capteurs. Ils sont nettement plus efficaces que les pellicules photographiques argentiques ou l'œil humain qui ont des DQE d'à peine 10%.

Il faut ici être prudent et ne pas interpréter cette valeur de la DQE comme étant l'efficacité globale du détecteur en termes de détection des photons X. La DQE ne sert qu'à comparer entre eux les capteurs à photodiodes. Pour déterminer l'efficacité globale du détecteur, il faudrait tenir compte du scintillateur en amont et de l'électronique en aval des photodiodes et connaître la correspondance -intensités/nombre de photons X- pour un pixel.

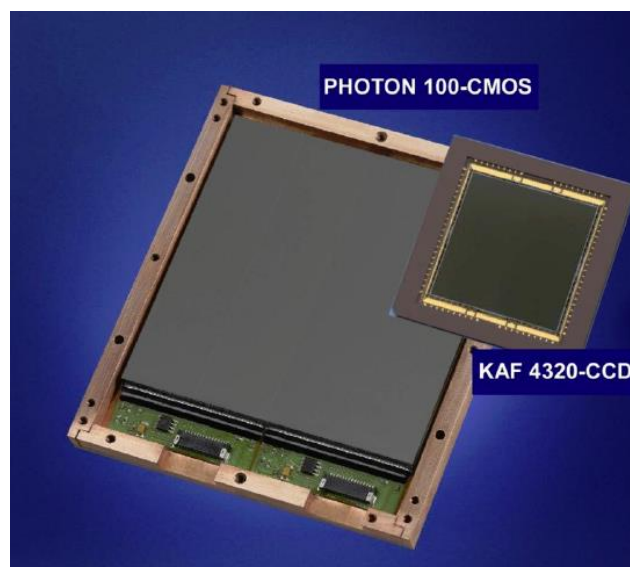


Figure 1.21 : Capteur de type APS(CMOS) $100 \times 100 \text{ mm}^2$ du détecteur PHOTON100 Bruker-AXS et capteur CCD Kodak KAF4320. *Source Bruker-AXS*

1.6.5.2 Intégration dans les puits de potentiel

Pour les capteurs CCD comme pour les APS-CMOS, les électrons générés par les photodiodes sont piégés dans des puits de potentiel au niveau de chaque pixel comme illustré sur la figure 1.22. Quelques centaines d'électrons au maximum sont produits par photon absorbé par la photodiode.

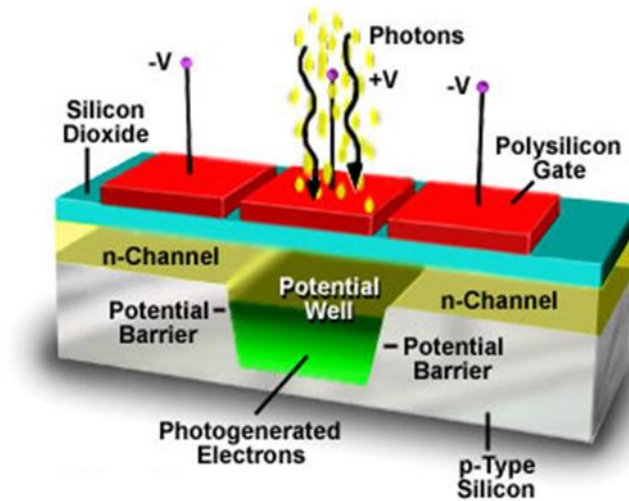


Figure 1.22 : Puits de potentiel sous les pixels (détecteurs CCD). *Source Microscopyu Nikon*

La capacité de ces puits de potentiel (*Full Well Capacity* ou *FWC*) détermine la quantité maximale d'électrons qui pourront y être accumulés sans saturation du pixel.

1.6.5.3 Effet de débordement 'Blooming effect'

La charge générée dans le capteur par effet photoélectrique est accumulée dans des puits de potentiels. La capacité de ces puits n'est pas infinie (*FWC*) et s'ils viennent à être saturés, ils débordent, c'est à dire que les charges qui arrivent ensuite au niveau du pixel saturé vont aller dans les puits de potentiels voisins (parfois sur plusieurs dizaines voire centaines de pixels avant d'être entièrement réparties) dans les directions des gradients de potentiels. Cet effet présent sur tous les capteurs CCD est illustré par la figure 1.23 ; sur ce cliché d'astrophotographie, les étoiles les plus brillantesaturent les puits de potentiels du capteur et elles apparaissent entourées d'une croix caractéristique de cet effet de *blooming*. Pour la cristallographie, cet effet est très néfaste, d'une part parce que l'intensité mesurée n'est plus proportionnelle à l'intensité arrivant sur le pixel et d'autre part, parce que l'intensité des autres réflexions se trouvant sur la même colonne ou la même ligne de pixels pourra se trouver affectée fortement par cette saturation.



Figure 1.23 : Phénomène de ‘blooming’, débordement d’intensité sur les pixels voisins, sur une image de l’amas stellaire des Pléiades prise avec une caméra à capteur CCD. Les étoiles les plus brillantes apparaissent non pas ponctuelles, mais sous forme de croix.

1.6.5.4 Bruit – courant d’obscurité *dark current*

Nous avons vu que, bien que l’information pertinente originelle soit strictement binaire (arrivée d’un photon sur le pixel : vrai/faux), ce type de capteur la détecte sous forme analogique intégrée (accumulation de charge électrique transformée en niveau de tension). Le signal analogique est bruité et soumis aux distorsions (non linéarité) à toutes les étapes des processus d’acquisition, de transfert et de traitement. Nous n’allons pas passer ici en revue tous les problèmes qui se posent et qui sont généralement bien corrigés. Nous allons uniquement nous intéresser au *dark current* qui est la source principale de bruit, qui a des incidences importantes sur les collectes et les traitements en cristallographie et qui pourrait saturer le détecteur si l’on n’y prenait garde.

Dès le processus d’acquisition de l’image, il existe une pollution des charges accumulées dans les puits de potentiel venant de charges générées par l’électronique même du capteur : la création de paires électron-trou par effet thermique. Ces charges parasites se retrouvent piégées par les puits de potentiel se mélangeant ainsi aux charges utiles qui sont générées par les photodiodes (Fig.1.24).

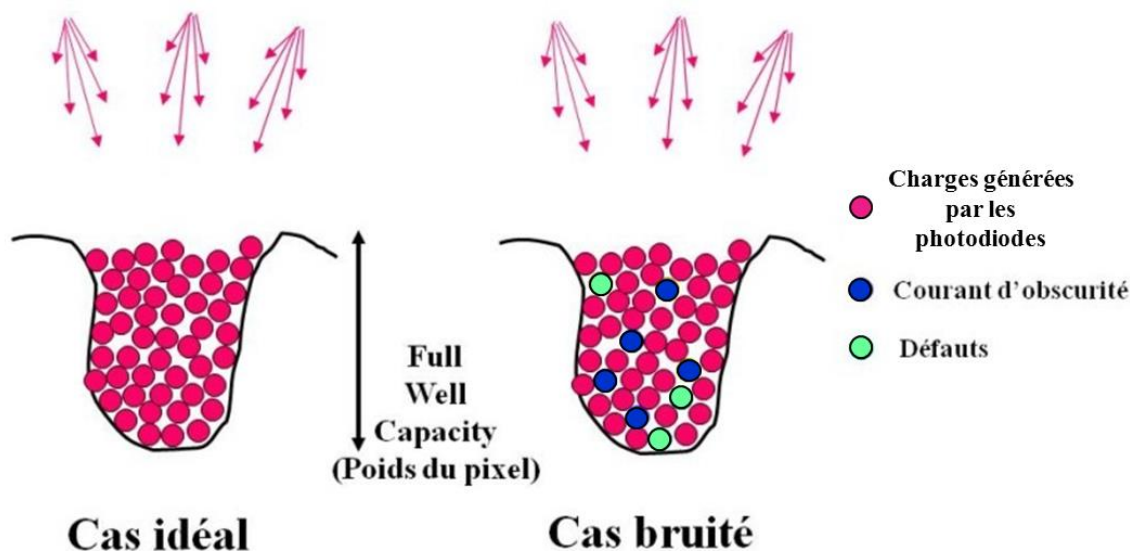


Figure 1.24 : Illustration du mélange des charges dues au signal et au bruit dans les puits de potentiel. *Source P. Slangen et P. Picart, Ec.Mines Alès, 2007*

Le *dark current* dépend directement de la température du détecteur et il est intégré durant toute la durée d'acquisition des images. La figure 1.25 montre l'évolution typique du *dark current* en fonction de la température, cette évolution est linéaire en échelle logarithmique. Pour minimiser ce *dark current* on refroidit les capteurs CCD et APS-CMOS par effet Peltier, avec un ou plusieurs étages de refroidissement. Sur les diffractomètres de laboratoire, la température va de -60°C à -40°C pour les CCD et elle est de -20°C pour le détecteur Bruker-AXS PHOTON100 de technologie APS-CMOS.

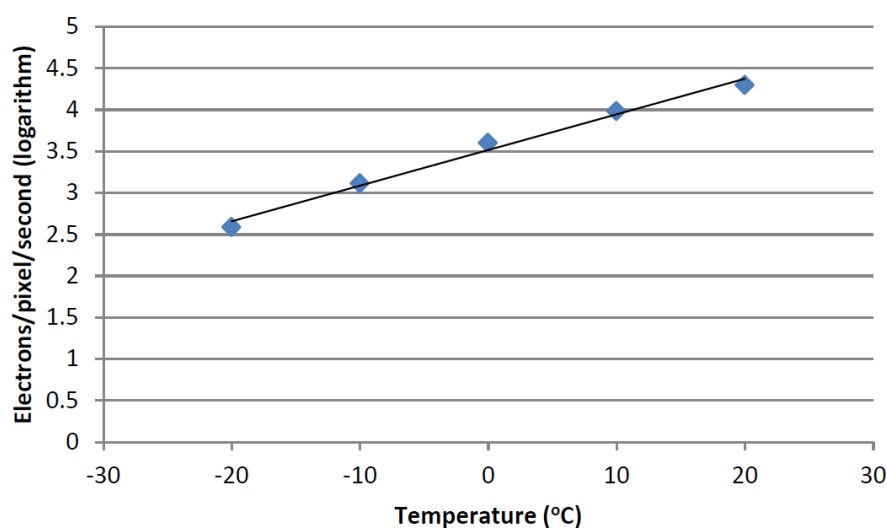


Figure 1.25 : Evolution du *dark current* en fonction de la température pour le détecteur Bruker-AXS PHOTON100. (Durst et al., 2011)

Bien que fortement refroidi, le niveau de bruit est encore trop élevé pour obtenir des images de qualité suffisante en cristallographie (surtout pour les temps d'acquisition longs de l'ordre de la minute). Afin d'améliorer le rapport signal/bruit, on corrige du bruit à posteriori. Pour ce faire, on capture des images sans illumination aux rayons X et on les soustrait aux images des collectes avec exposition aux rayons X.

1.6.6 Lecture de l'image (des puits de potentiel vers le convertisseur)

Les capteurs qu'ils soient APS-CMOS ou CCD fonctionnent comme on l'a vu sur le même principe de détection (l'effet photo-électrique) et d'intégration (accumulation dans un puits de potentiel). En revanche, ils sont très différents en ce qui concerne le principe de lecture des images du fait d'une architecture électronique particulière au niveau du pixel CMOS. Cela leur confère des spécificités propres.

1.6.6.1 Capteurs de type CCD

Pour les capteurs de type CCD (*Charge Coupled Device*, dispositif à transfert de charges), les charges stockées dans chaque puits de potentiel sont transférées de proche en proche de pixel voisin à pixel voisin jusqu'en bout de ligne où une numérisation sera ensuite effectuée pixel par pixel comme illustré sur la figure 1.26 où les charges sont symbolisées par des gouttes d'eau venant remplir des seaux. La lecture est donc séquentielle en lignes et en colonnes. Le temps de lecture d'une image est de l'ordre de la seconde.

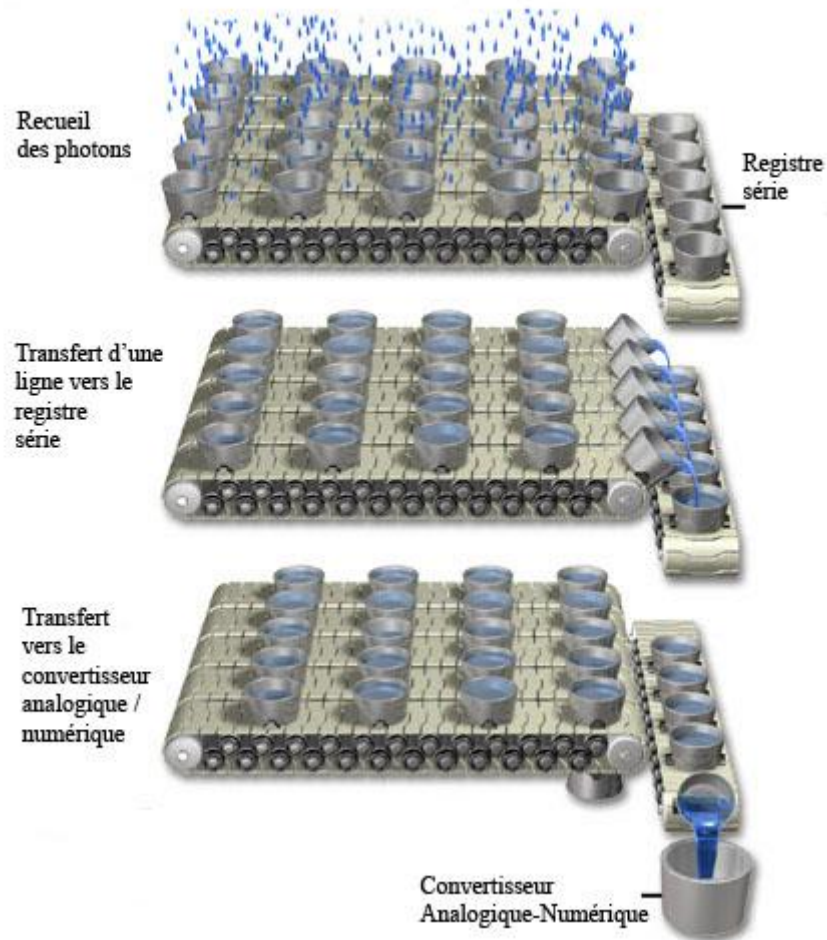


Figure 1.26 : Représentation schématique du principe de lecture d'un détecteur de type 'CCD'.
Source Microscopyu Nikon

1.6.6.2 Capteurs de type APS-CMOS : détecteur Bruker PHOTON100

La détection des photons X, leur conversion en électrons et leur intégration dans un puits de potentiel est identique à ce qui se passe dans les détecteurs CCD (à l'exception d'un grandissement par fibres optiques). Avec, comme on l'a vu, un capteur de type APS (*active pixel sensor*), chaque pixel a une électronique propre gravée directement dans le silicium à côté du puits de potentiel (Fig. 1.27). Elle permet d'une part de convertir la charge accumulée dans le puits de potentiel en niveau de tension et de l'amplifier, et d'autre part, d'adresser individuellement chaque pixel pour réaliser la lecture de l'image.

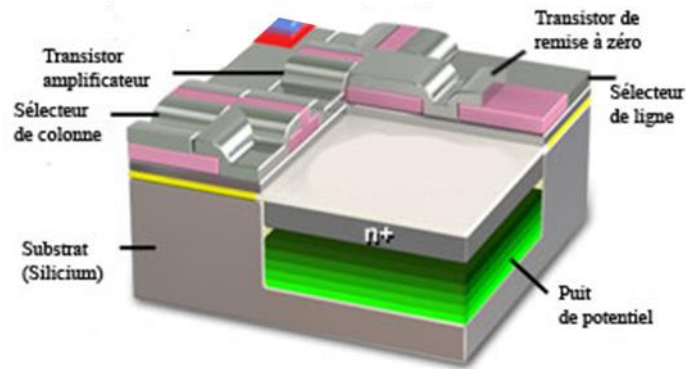


Figure 1.27 : Schéma d'un pixel d'un détecteur de type CMOS. *Source Olympus Microscopy resource center*

L'électronique gravée au niveau de chaque pixel est réalisée en technologie CMOS d'où la dénomination de détecteurs CMOS.

La lecture ne se fait plus par transfert de charge mais par adressage des pixels. Avec le détecteur Bruker-AXS PHOTON100 (diffractomètre D8 Venture), il existe un mode de lecture normal (image entière lue en 0,8 s, *shutter* fermé et goniomètre à l'arrêt) et un mode particulier (mode *roll*) qui permet de lire ligne par ligne, *shutter* ouvert et sans arrêter le goniomètre. Avec ce mode *roll*, la lecture d'une ligne prend 0,5 ms et se fait sans arrêter l'acquisition sur les autres lignes, ce qui permet le fonctionnement *shutterless* (cf. Annexe 1).

1.6.7 Conversion Analogique-Numérique (CAN)

L'information analogique transmise depuis les puits de potentiel est maintenant traitée analogiquement (amplification, filtrage, correction de non linéarité etc.) avant d'être numérisée et enfin immunisée aux bruits et distorsions. Le passage par le Convertisseur Analogique Numérique est une étape cruciale qui impose certaines limites des détecteurs CCD et CMOS.

- Les signaux issus des différents pixels passent par le même CAN, le processus de conversion étant assez long, cela conduit à des temps de lecture des images de l'ordre de la seconde.
- La dynamique est limitée, de l'ordre de 16 à 18 bits en général, augmenter cette dynamique allongerait sensiblement le temps de conversion et donc le temps de lecture de l'image.
- Le pas de quantification est le LSB (Less Significant Bit), ou ADU (Analog to Digital Unit) dans le "vocabulaire détecteur". Cette quantité n'a pas de signification physique, elle dépend de

l'efficacité de détection, du gain de l'électronique et de la dynamique du convertisseur. Elle ne correspond pas directement à un nombre de photons.

1.6.8 Comparaison entre CCD et APS-CMOS pour la cristallographie

La famille des détecteurs CCD/APS-CMOS donne de très bons résultats dans leur utilisation pour les mesures de diffraction de rayons X. Le détecteur Bruker-AXS PHOTON100 présente par rapport aux détecteurs CCD certains avantages :

- Il ne souffre pas de l'effet de *blooming* car la technologie de pixel actif sur le capteur (APS) avec un anneau de garde autour de chaque pixel permet d'évacuer les charges qui « débordent ». La saturation du pixel est possible, mais n'entraîne pas de pollution des pixels voisins.
- Il existe un réseau de fibres optiques entre le capteur et le scintillateur mais le rapport de grandissement est de 1:1 ; la surface de détection et le capteur sont de mêmes dimensions. Les problèmes de distorsion sont évités, les pertes d'intensité beaucoup plus faibles (30%) et pratiquement aucun *zinger* n'est observable. Il n'est donc plus nécessaire comme pour les CCD, de faire deux images identiques pour éliminer ceux-ci. Le temps de mesure sera plus que divisé par deux car, non seulement chaque image n'est enregistrée qu'une fois, mais en plus, le goniomètre n'a pas à revenir en arrière et se repositionner pour faire la deuxième itération.
- Enfin, le fait d'amplifier directement le signal au niveau du pixel permet d'améliorer très sensiblement le rapport signal sur bruit, mais cet avantage a été concédé pour pouvoir moins refroidir le détecteur (-20°C contre -40°C à -60°C sur les CCD) ce qui remonte très sensiblement le niveau de bruit de *dark current*. Au final, le niveau de bruit est comparable avec celui des CCD mais on élimine les problèmes liés au refroidissement et par là même, on simplifie la technologie du détecteur et sa maintenance (pas de circuit de refroidissement liquide et pas besoin de vide d'isolement).

1.7 Détecteurs à pixels hybrides

Dans ce paragraphe sont présentées les généralités sur le fonctionnement des détecteurs à pixels hybrides et leurs caractéristiques. Nous développerons davantage certains points qui ont une incidence particulièrement importante pour la cristallographie. Les détails du détecteur XPAD, en particulier son électronique, et sa mise en œuvre au laboratoire feront l'objet des chapitres 2 et 3.

Leur technologie trouve son origine dans celles des détecteurs de particules tels que les détecteurs Atlas , CMS ou ALICE, développés au LHC du CERN (Delpierre et al., 1992, Heijne et al., 1994), des détecteurs spécialisés pour l'étude de la physique des particules de hautes énergies au début des années 1990 (Rossi, 2006). La première publication faisant mention de ce type de détecteur est celle de E. Heijne et collaborateurs, publiée en 1988 dans Nuclear Instruments and Methods (Heijne et al., 1988). Son utilisation pour la détection des rayons X fut imaginée par J.-F. Berar et P. Delpierre à l'ESRF (Delpierre et al., 2001).

Ces détecteurs sont constitués de deux parties, une première en microélectronique hybridée qui contient l'essentiel de l'innovation, une deuxième en cartes électroniques plus classique mais très performante (Fig.1.28).

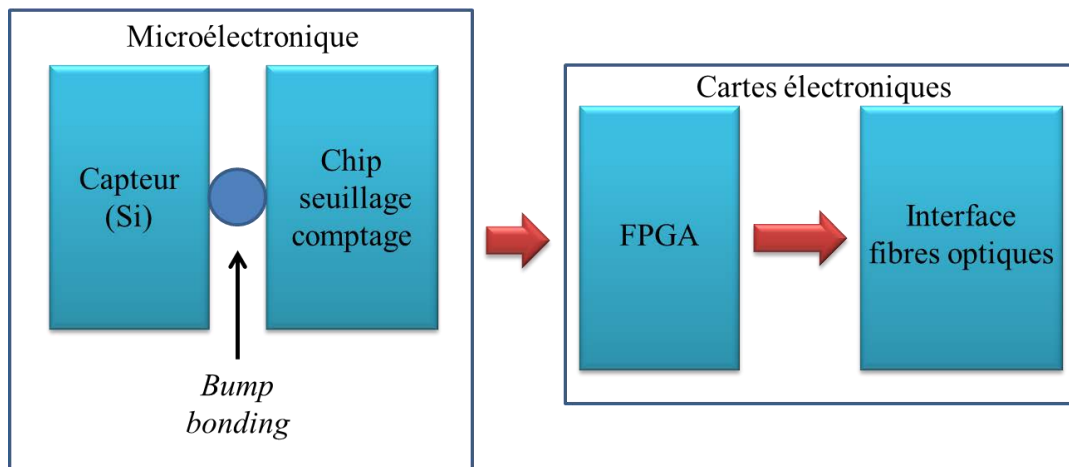


Figure 1.28 : Synoptique de fonctionnement d'un détecteur à pixels hybrides

La première partie est constituée de deux *chips* de silicium. Un *chip* capteur polarisé en diode qui constitue le volume de détection et un *chip* électronique dans lequel est gravée l'électronique numérique. Ces deux *chips* sont hybridés (micro-soudés entre eux) par *bump bonding* au niveau de chaque pixel avec un pas d'une centaine de microns (Fig. 1.29).

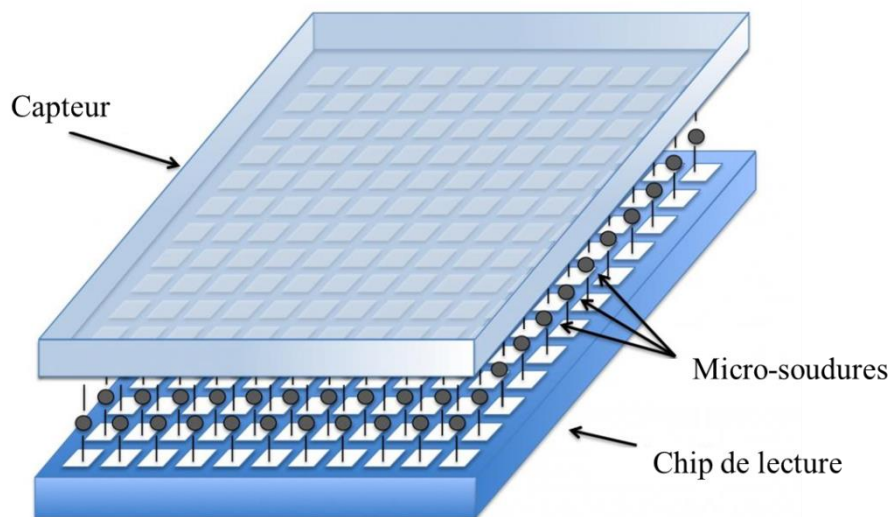


Figure 1.29 : Deux *chips* de silicium constituant le capteur et l'électronique de lecture pour les détecteurs à pixels hybrides.

Chaque pixel fonctionne comme un détecteur ponctuel possédant sa propre chaîne de comptage. Les détecteurs à pixels hybrides peuvent donc être considérés comme une matrice de plusieurs centaines de milliers de détecteurs ponctuels fonctionnant en parallèle et de manière indépendante. Néanmoins, étant bidimensionnels (2D), pour leur utilisation en cristallographie, les méthodes de mesures seront proches de celles utilisées avec d'autres détecteurs 2D vus précédemment et différentes de celles utilisées avec les détecteurs ponctuels ; ces derniers mesurent en balayant les angles ω et θ simultanément pour reconstituer le profil de la réflexion (largeur de scan et fentes adaptées à chaque réflexion), avec les détecteurs à pixels hybrides, seul ω sera balayé, le profil de la réflexion s'obtenant directement sur l'image, mais avec une précision spatiale (échantillonnage) limitée par la taille des pixels et la distance du cristal au détecteur.

La deuxième partie du détecteur est constituée de cartes électroniques basée sur des FPGA (*Field-Programmable Gate Array*) avec de la mémoire RAM, qui permettent de gérer les chaînes de comptage de tous les pixels, de lire et de traiter les images issues des chips et de les mémoriser, puis d'une carte réalisant l'interface avec les fibres optiques pour permettre la lecture rapide vers l'ordinateur. Précisons, sans le détailler ici, que l'ordinateur qui gère XPAD doit être équipé lui aussi d'une carte optoélectronique spécifique.

1.7.1 Principe physique de la détection des photons X : Interactions Photon-X/capteur semi-conducteur

Le capteur, première partie du détecteur, est exposé aux rayons X issus de l'échantillon et a pour rôle de convertir directement le photon X en électrons (Fig. 1.30). Les paquets d'électrons ainsi générés sont ensuite collectés par l'électronique du pixel au niveau du *bump* pour être amplifiés, discriminés, comptés puis mémorisés par l'électronique associée à chaque pixel dans le *chip*. **Un détecteur à pixels hybrides fonctionne en mode binaire en détectant des événements (absorption des photons X) qu'il compte (intègre).**

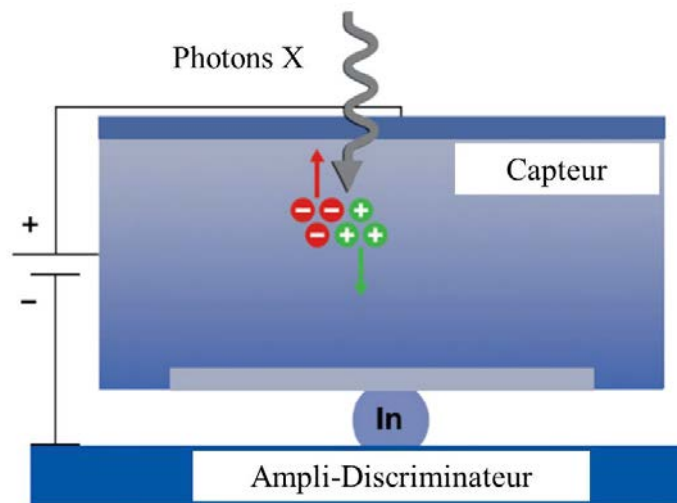


Figure 1.30 : principe de fonctionnement du capteur d'un détecteur pixel hybride. (Vue en coupe)

Le capteur possède une structure de diodes gravées qui constitue le découpage en pixels du détecteur. Une partie des photons X traversant le capteur interagit avec le matériau constitutif du capteur pour donner un paquet d'électrons par effet photo-électrique. La proportion de photons X ainsi absorbée par le capteur, suit la loi classique d'absorption de Berr-Lambert. L'efficacité de détection (pourcentage des photons X interagissant dans le capteur) dépend de la nature du matériau, de l'énergie des photons X incidents et de l'épaisseur du capteur. La figure 1.31 montre que, plus l'épaisseur est importante, plus l'efficacité de détection est élevée. La figure 1.32 montre l'efficacité de détection en fonction de la nature du matériau et de l'énergie des photons.

Le silicium est le moins efficace mais c'est le plus utilisé de par sa robustesse et son coût de revient. Pour une épaisseur d'environ 500 μm , il donne des performances maximales pour des expériences dans une gamme d'énergie de 3 à 15 KeV (longueur d'onde λ de 4 à 0,8 \AA). Il peut encore être utilisé pour des énergies allant jusqu'à 40 KeV ($\lambda = 0,31 \text{\AA}$) en augmentant l'épaisseur

pour gagner en efficacité mais pour des applications de plus haute énergie, il devient nécessaire de changer de matériau de capteur.

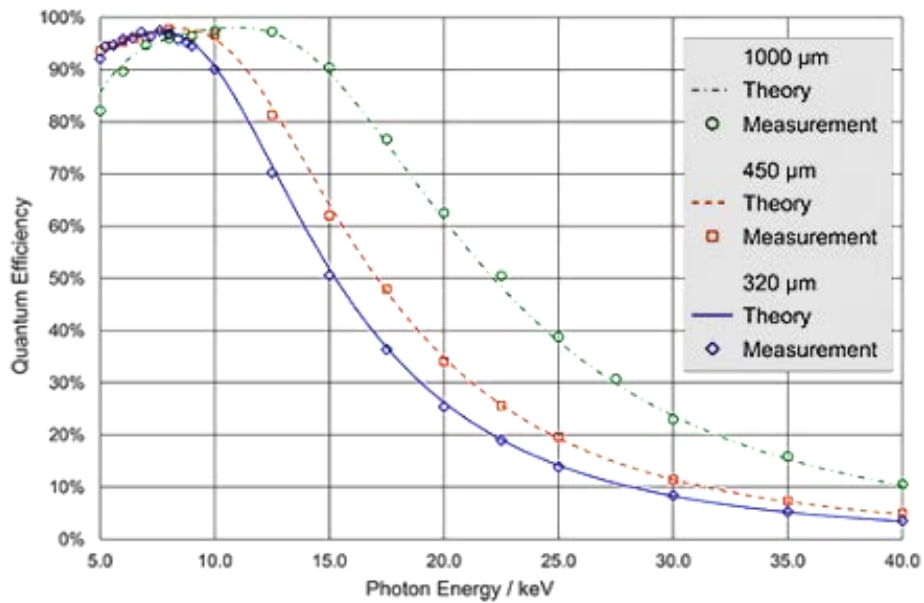


Figure 1.31 : Courbes d'efficacité d'un capteur en Si en fonction de l'énergie des photons X incidents et de l'épaisseur. *Source Dectris*

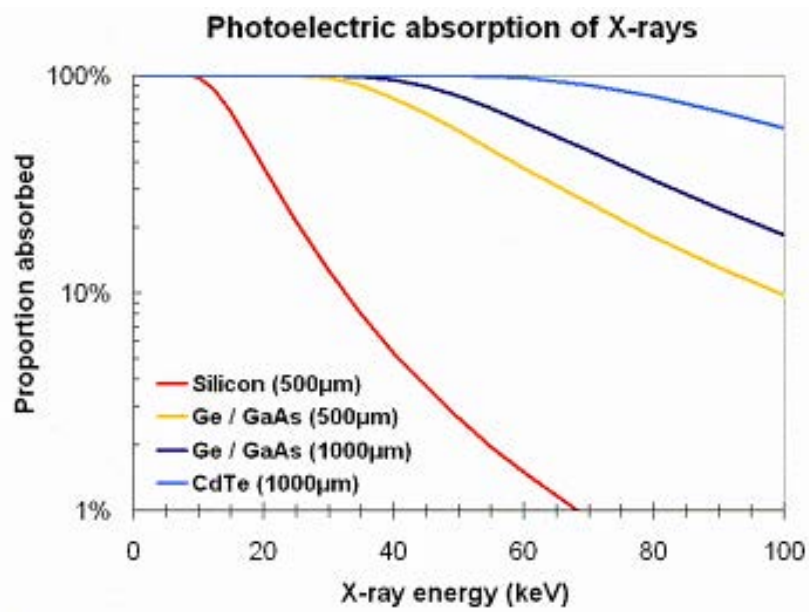


Figure 1.32 : Courbes d'efficacité de différents capteurs en fonction de l'énergie des photons X incidents. *Source Dectris*

Le nombre d'électrons générés par l'interaction d'un photon X avec le capteur va dépendre également du matériau et de l'énergie des photons, typiquement il est de l'ordre de 3000 électrons pour un photon X à 10 keV dans du silicium, ce nombre croît avec l'énergie. Plus le nombre d'électrons créés est important et plus l'amplitude du pulse électrique à discriminer sera élevée renforçant ainsi l'immunité au bruit.

1.7.2 Hybridation – discrimination - comptage

Ces capteurs sont reliés pixel par pixel à l'électronique de comptage dans les *chips* par la technique du *bump bonding* qui consiste à relier chaque pixel du capteur à chaque pixel du *chip* électronique par une boule de métal mou (indium). Ces boules sont déposées entre les deux *chips* (au pas de 130 microns pour XPAD), ces deux *chips* sont alors pressés à chaud. Ce processus constitue l'hybridation, c'est pourquoi on appelle ces détecteurs : détecteurs à pixels hybrides.

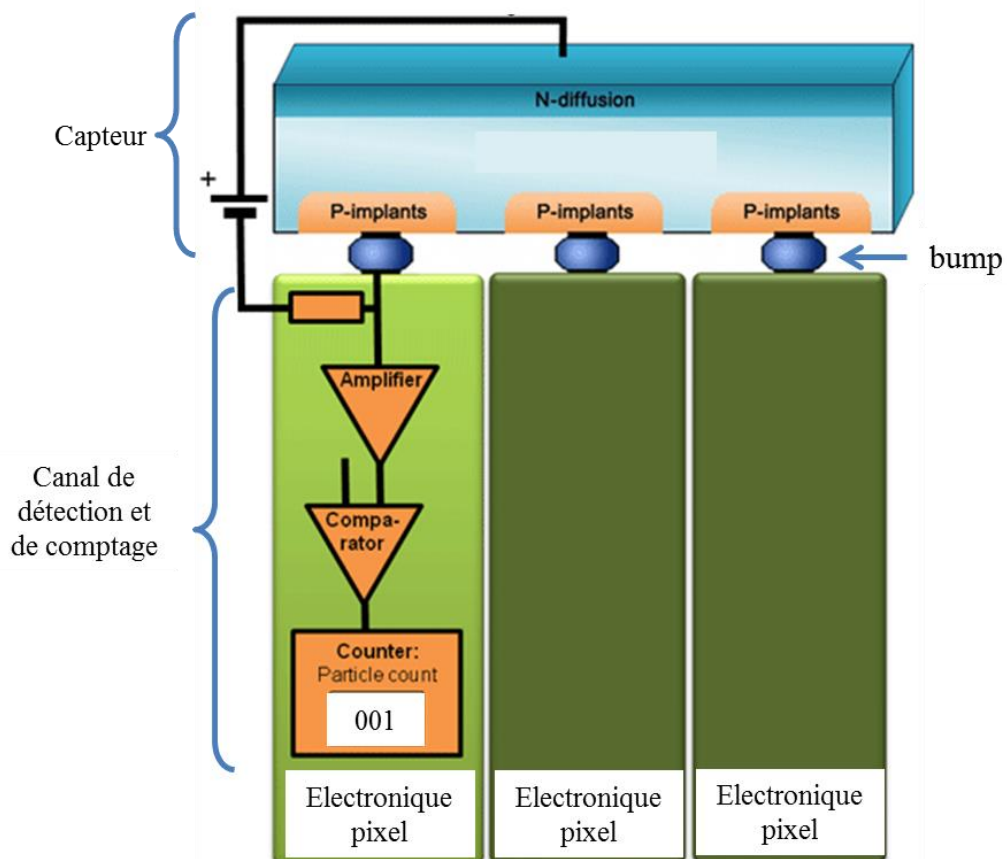


Figure 1.33 : Architecture en coupe d'un détecteur à pixels hybrides

Les pulses électriques générés dans un pixel du capteur sont transmis à l'électronique par le *bump* puis sont amplifiés, discriminés, comptés et mémorisés pour chaque pixel dans le *chip* électronique constitué d'un circuit ASIC (Application-Specific Integrated Circuit, littéralement « circuit intégré propre à une application ») en technologie CMOS. Chaque pixel hybridé fonctionne ainsi comme un détecteur ponctuel avec la technique du comptage de photon individuel.

La chaîne de détection et de comptage comprend :

- un amplificateur qui amplifie l'impulsion produite dans le capteur par la réception d'un photon X
- un comparateur (discriminateur) qui valide l'impulsion si elle dépasse un certain seuil prédéterminé et réglable.
- un compteur numérique, qui compte (intègre) le nombre d'impulsions numériques validées, c'est-à-dire le nombre de photons ayant interagis avec le capteur.

Chaque pixel peut être considéré comme un détecteur ponctuel dont le fonctionnement a été présenté de manière détaillée au paragraphe 1.3. Deux points importants sont à prendre en considération :

- Le capteur et l'électronique constituant chaque chaîne de mesure a des dimensions de l'ordre du dixième de millimètre. Du fait de cette miniaturisation, les performances des circuits ne peuvent être au même niveau que celle des détecteurs ponctuels, notamment en ce qui concerne la discrimination en énergie et le temps mort.
- Dans un détecteur à pixels hybrides, nous devons faire fonctionner ensemble, en parallèle, plusieurs centaines de milliers de détecteurs ponctuels (typiquement 500 000 pixels) ce qui pose évidemment des problèmes d'homogénéité et de calibration des pixels, problèmes qui ne se posaient pas lors de l'utilisation d'un détecteur ponctuel unique.

1.7.3 Calibration (Ajustement des seuils de détection)

Avant de pouvoir utiliser un détecteur à pixels hybrides, nous devons déterminer la valeur des seuils de discrimination pour chaque pixel. Cette procédure est appelée calibration du détecteur. Une valeur de seuil différente est mémorisée au niveau de chaque pixel, dans une petite mémoire

de 6 bits, ce qui correspond, une fois converti en niveau de tension et comparé aux pulses des photons X, à une résolution en énergie d'environ 600eV (Fig. 1.34).

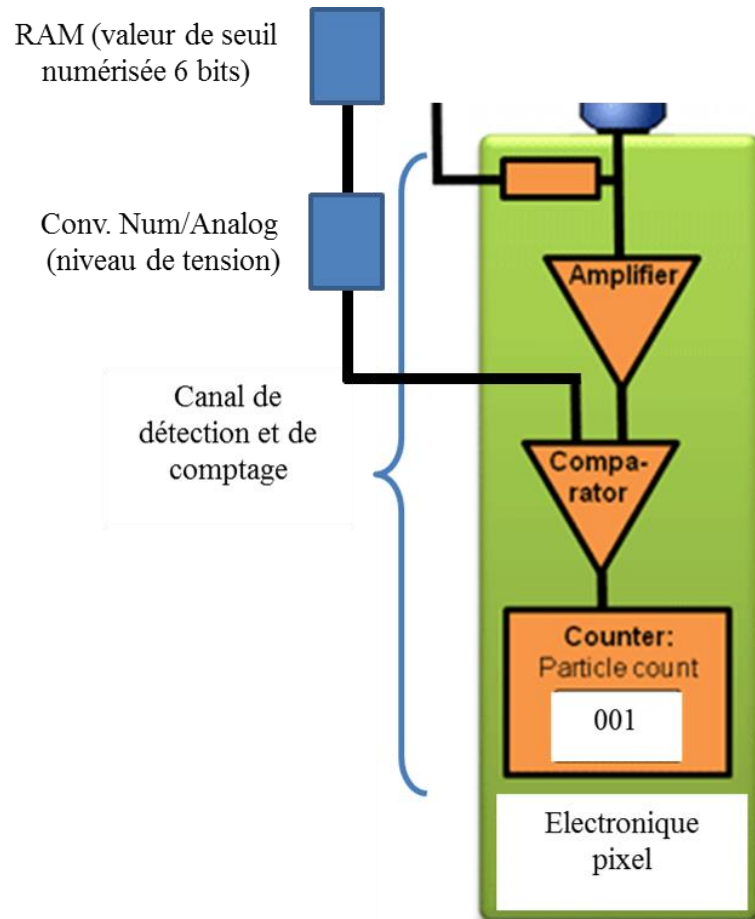


Figure 1.34 : Schéma de la chaîne de comptage de chaque pixel, attribution des valeurs de seuils déterminés par calibration et stockées dans la mémoire RAM.

La calibration d'un détecteur pixel est une opération délicate et indispensable. C'est le point critique dans la détection des photons X. Elle s'appuie sur le principe du partage des charges entre pixels voisins et sur le seuillage à la demi-énergie des photons incidents. La réalisation de cette calibration se fait avec des mesures et des algorithmes, elle sera détaillée au chapitre suivant sur la mise en œuvre d'XPAD au laboratoire.

Problème du partage des photons entre pixels voisins : La figure 1.35 illustre les différents cas de figure que l'on peut rencontrer. Tout d'abord en (a), nous avons la situation 'idéale' où le photon X interagit avec le capteur au centre d'un pixel. Dans ce cas, toute la charge créée sera

collectée par le même *bump*, créant une impulsion uniquement sur ce pixel, cette impulsion de forte amplitude sera alors largement discriminée. En (b), le photon X arrive à proximité du bord d'un pixel. Dans ce cas, la plus grande partie de la charge générée sera captée par le *bump* le plus proche, mais une partie le sera aussi par le *bump* du pixel voisin, on a un partage de charges sur deux pixels. Là, ce sont deux impulsions qui seront détectées sur deux pixels voisins. Il est possible de ne retenir que la plus importante (à gauche sur le dessin) en ajustant la valeur de seuil V_s à $V_E/2$, l'impulsion de gauche est comptée, celle de droite, non. Avec un tel seuil à la demi-énergie, on évite à la fois le double comptage du photon incident et la non prise en compte du photon incident sur les deux pixels. En (c), on est dans la situation critique où le photon X arrive très proche de la frontière entre deux pixels. La charge captée sur le *bump* de gauche est la même que sur le *bump* de droite, la hauteur des deux impulsions générées est la même. Le photon sera alors compté ou non, sur un ou deux pixels, suivant la dispersion des caractéristiques électroniques. Nous ne pouvons pas maîtriser ce niveau de finesse, mais ce cas représente une partie infime des photons X absorbés par le capteur et la statistique de comptage en lisse les effets. La calibration à la demi énergie consiste donc à régler le seuil de chaque pixel à un niveau de tension qui correspond à l'amplitude d'une impulsion générée dans le pixel en question par un photon X d'énergie moitié des photons que l'on souhaite mesurer (calibration des seuils à 8,75 keV pour travailler à 17,5 keV pour le molybdène par exemple).

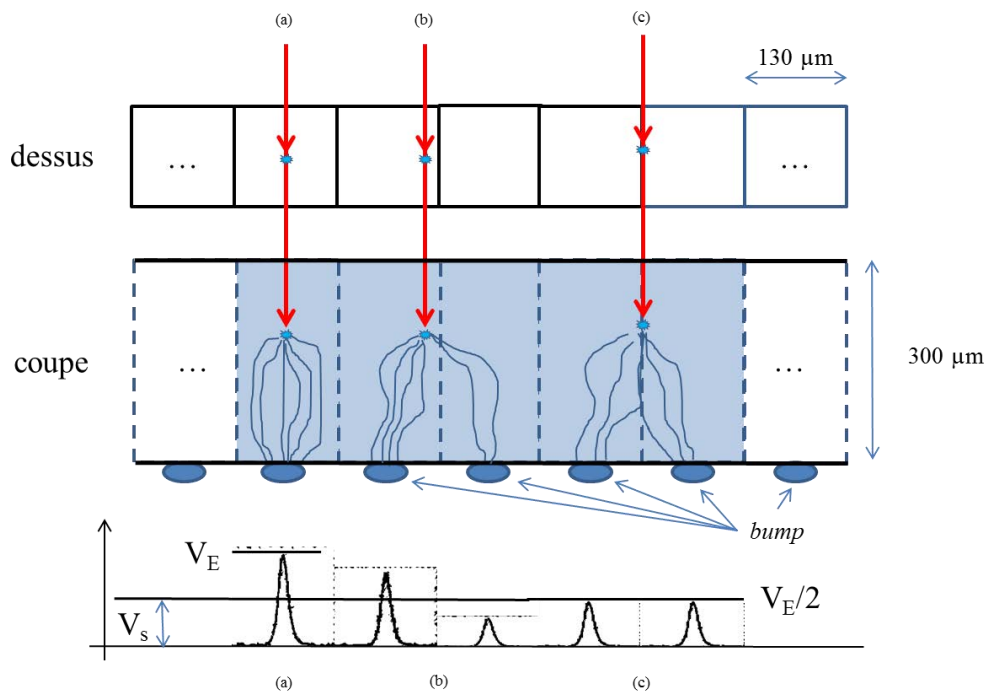


Figure 1.35 : Vue de dessus et en coupe du capteur pour les 3 situations de détection d'un photon X (a), (b) et (c) illustrant la nécessité de calibration des détecteurs à pixels hybrides.

L'expérience suivante (Bérar et al., 2002) a été réalisée pour illustrer le principe de calibration des détecteurs à pixels hybrides : la surface du capteur est balayée dans une direction avec un faisceau de rayons X fin de 10 μm de largeur, très petit devant la taille du pixel (130 μm pour XPAD). L'intensité collectée est représentée à la figure 1.36 pour différentes valeurs du seuil.

En vert le seuil est trop bas, on a du double comptage aux frontières et donc des augmentations artificielles de l'intensité mesurée. En gris, le seuil est trop haut, les photons trop proches de la limite ne sont pas comptés et en rouge la situation idéale qui donne une réponse la plus homogène possible avec un seuil correspondant à la demi énergie.

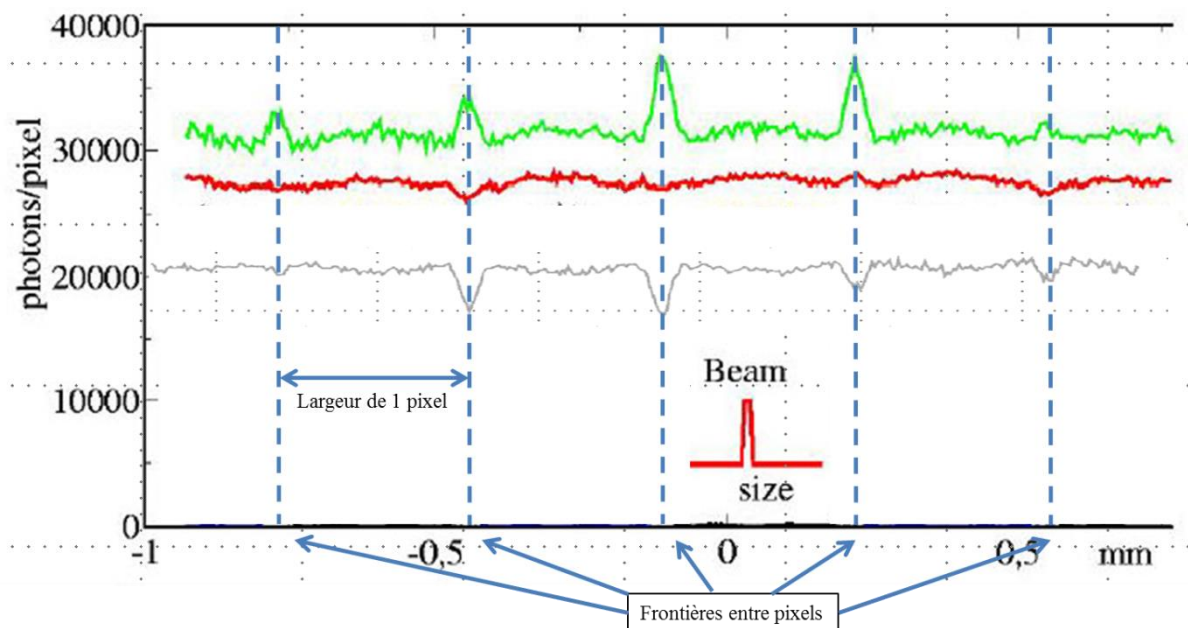


Figure 1.36 : Réponse du détecteur sous un balayage d'un faisceau de rayons X fin (FWHM $\sim 10 \mu\text{m}$). La courbe verte a été décalée vers le haut, elle correspond à des seuils trop bas ce qui provoque un double comptage du au partage de charges. La courbe grise (décalée vers le bas) correspond à des seuils trop hauts qui amènent un comptage trop faible aux frontières entre pixels. La courbe rouge correspond à une calibration à la demi-énergie. (Bérar et al., 2002)

La situation d'un photon arrivant dans un coin au croisement de quatre pixels est plus défavorable, le partage des charges ne se fait pas entre deux mais entre quatre pixels. L'impulsion générée par un photon sera divisée en quatre et se trouvera automatiquement sous le seuil à la demi énergie, le photon ne sera pas détecté. Il y a donc une petite zone aveugle autour de chaque coin du pixel (typiquement quelques % de la surface du pixel). Ce problème peut devenir assez délicat à gérer si la taille du faisceau de rayon X arrivant sur la surface du capteur est inférieure à la taille des pixels ; on aura dans ce cas une diminution sensible de l'intensité mesurée par rapport à l'intensité

incidente réelle introduisant des erreurs uniquement sur certaines réflexions sans aucune correction possible. Actuellement, avec des tailles de pixel comprises entre 130 et 170 μm (XPAD ou Pilatus), c'est surtout avec le rayonnement synchrotron que l'on risque d'avoir des problèmes, les tailles de faisceau utilisées étant généralement inférieures. Avec une source de laboratoire, même sur des cristaux de bonne qualité, on obtient, du fait des caractéristiques du faisceau, des largeurs minimum de raies de Bragg de plus de dix pixels carrés. On minimise donc l'influence de cet effet de coin sur l'intensité totale intégrée sur la réflexion par un effet de moyenne. Par ailleurs, si la taille des pixels diminue (détecteur Dectris Eiger, pixels de 75 μm), pour une surface totale du détecteur identique, le nombre de coins entre quatre pixels voisins augmente. Le phénomène de perte d'intensité détectée dans ces régions sera d'autant plus important, mais il est compensé alors par l'effet de moyenne sur plusieurs pixels.

Du fait de la miniaturisation extrême des circuits, la dispersion des caractéristiques électroniques est très importante ce qui explique qu'il existe une très grande dispersion entre les niveaux des seuils des pixels. Certains pixels peuvent même sortir de la gamme de réglage (30 keV) et ne peuvent donc pas être calibrés, ils devront être repérés et pris en compte au niveau de la mesure. Le pas de réglage des seuils (typiquement de l'ordre de 600 eV) introduit de la granulométrie dans l'image ; ceci peut être corrigé en appliquant un champ plat.

Les techniques de calibration et de correction de champ plat sont détaillées dans le deuxième chapitre, la prise en compte des pixels mal calibrés dans le deuxième et le troisième chapitre.

1.7.4 *Shutter électronique*

Dans la chaîne de mesure d'un pixel, entre le comparateur qui discrimine en énergie le pulse et le compteur, il y a un tout petit circuit d'une importance capitale puisqu'il permet de réaliser un *shutter* électronique ouvrant ainsi la voie à toutes les expériences en temps résolu. Ce petit circuit est une simple porte logique "et" qui permet d'ouvrir ou de fermer le passage des impulsions discriminées vers le compteur sous le contrôle d'un signal de *gate*. Ce signal de *gate* est à la disposition de l'utilisateur pour qu'il puisse synchroniser ses expériences avec l'acquisition par le détecteur.

La porte logique "et" est un circuit électronique numérique à deux entrées et une sortie. Les niveaux de tensions haut et bas d'entrée et de sortie sont assimilés à des 1 (vrai) ou des 0 (faux). La

table de vérité d'une porte "et" donne une sortie à 1 uniquement si les 2 entrées sont à 1 et une sortie à 0 dès qu'une des 2 entrées est à 0.

On peut donc à travers cette porte logique piloter le comptage, le rendre actif ou inactif, c'est à dire réaliser un *shutter* électronique (Fig. 1.37). Pour cela, on envoie sur une entrée de la porte les impulsions discriminées et sur l'autre le signal de *gate* de l'utilisateur. Quand le *gate* est à 0 la sortie est à 0, quelques soient les impulsions discriminées qui arrivent, le *shutter* est fermé. Quand le *gate* est à 1 la porte laisse passer les impulsions discriminées, le *shutter* est ouvert.

Un tel *shutter* électronique peut fonctionner très vite, autour de 100 à 150 nanosecondes (temps nécessaire pour que l'impulsion de *gate* s'établisse sur les 10 000 portes "et" du *chip* électronique) ouvrant ainsi l'accès aux expériences *single bunch* aux synchrotrons.

Le *shutter* électronique ne remplace pas le *shutter* mécanique (obturateur du faisceau X) pour les problèmes de sécurité ou de détérioration du cristal.

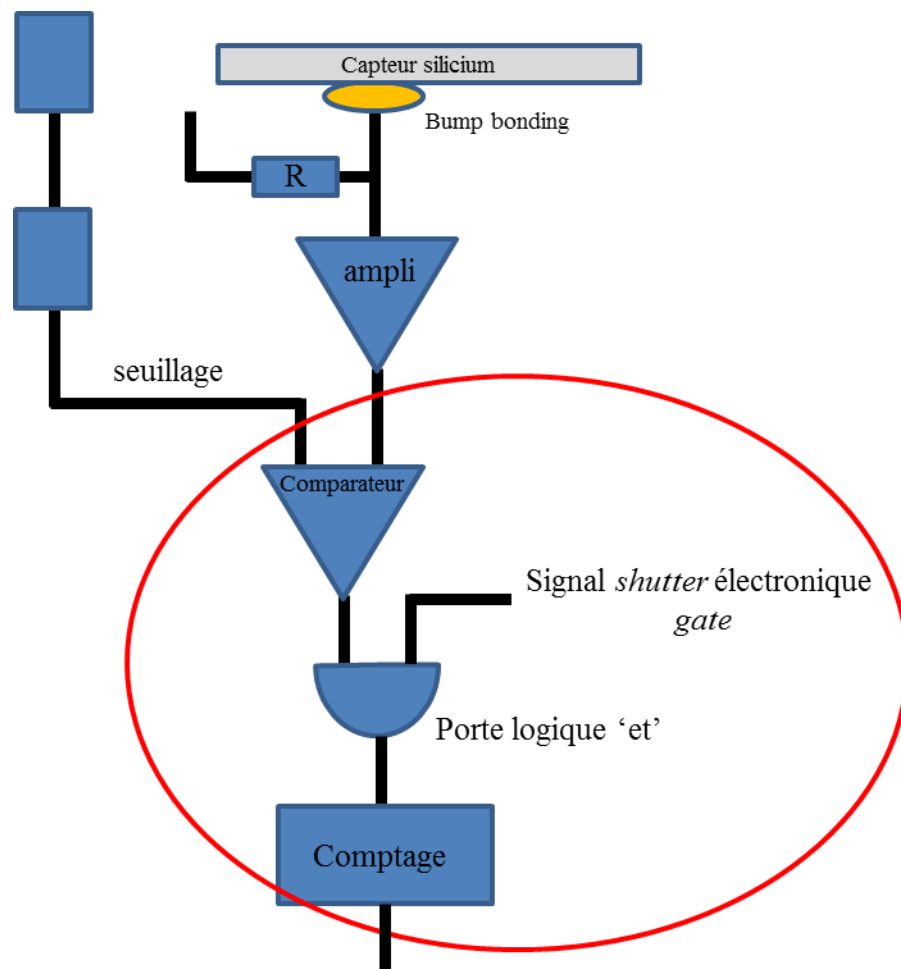


Figure 1.37 : Schéma de fonctionnement du *shutter* électronique au niveau d'un pixel.

1.7.5 Spécificités d'XPAD dues aux cartes électroniques.

Toutes les fonctions présentées jusqu'ici existent en autant d'exemplaire qu'il y a de pixels sur le détecteur. Elles sont localisées dans la microélectronique qui constitue le cœur même du détecteur. Localisées en arrière se trouvent les cartes électroniques, de taille standard, qui permettent de gérer les électroniques des pixels, de traiter les images et d'assurer la communication optique avec l'ordinateur pour la lecture rapide des images.

➤ Microprogramme *firmware* adaptatif :

Les cartes électroniques à l'intérieur des détecteurs sont basées sur des FPGA (*Field-Programmable Gate Array*). Ces circuits sont des *chips* qui contiennent des millions de portes logiques de base que l'on peut combiner entre elles pour réaliser des fonctions très complexes (gérer 500 000 chaînes de comptage par exemple). Dans un FPGA, la moitié de l'électronique est constituée de millions de commutateurs qui servent à connecter entre elles des millions de portes logiques. A sa mise sous tension, le FPGA va lire dans une mémoire persistante la matrice des connexions à réaliser, il positionne alors les commutateurs, ce qui revient à construire une architecture électronique spécifique. La matrice des connexions est appelée un *firmware* et correspond en quelque sorte à une forme de programmation *hardware*. A la différence des programmations *software* des microprocesseurs qui fonctionnent de manière séquentielle avec des exécutions complexes pour chaque instruction, le *firmware* fixe l'architecture de l'électronique, les opérations fonctionnent alors toutes en parallèle, simplement et à la vitesse de l'électronique, ce qui permet des performances extrêmes.

Dans la plupart des détecteurs, les *firmwares* sont strictement réservés aux constructeurs, car ils gèrent de manière intime tous les pixels et réalisent toutes les opérations complexes de traitement des données. Dans le cas du détecteur XPAD, le constructeur propose d'adapter le *firmware* aux besoins spécifiques des expériences des utilisateurs, il s'agit là, bien entendu, d'un travail important à faire pour chaque développement d'un nouveau *firmware*.

Nous avons fait développer un *firmware* spécifique nommé IPI pour nos expériences en temps résolu. Le fonctionnement de ce *firmware* IPI est détaillé dans le chapitre 2 et son utilisation dans le chapitre 5.

➤ **Lecture rapide des images :**

La parallélisation massive, l'adressage direct des pixels et l'absence du besoin d'une conversion analogique numérique permettent une lecture très rapide du *chip* électronique. Typiquement de l'ordre de 1 à 2 ms pour un *chip* de 10 000 pixels.

Pour la lecture de l'image globale, cela dépend des cartes électroniques qui gèrent les *chips* dans le détecteur et de la liaison avec l'ordinateur. Pour certains détecteurs pixel le temps de lecture augmente avec la taille du détecteur pour approcher la seconde pour les plus gros détecteurs. Pour XPAD, avec le choix de la parallélisation massive au niveau du *firmware* des FPGA et grâce à la liaison optique avec l'ordinateur, le temps de lecture de l'image globale est égal au temps de lecture du chip, c'est à dire moins de 2 ms quel que soit la taille du détecteur. Cela permet de faire des prises d'images à la volée, soit pour utiliser le mode film avec une fréquence maximum d'acquisition de 750 images par seconde pour faire des expériences en temps résolu, soit pour réaliser des collectes de cristallographie classique en mode *shutterless*.

La lecture rapide des images associée au *shutter* électronique et la possibilité de faire des *firmwares* spécifiques ouvrent grande la porte des expériences en temps résolu avec ces détecteur.

Remarque : il ne faut pas confondre la vitesse de lecture d'une image avec la durée minimum du *gate* (*shutter* électronique). Les images successives ne peuvent pas être enchainées (lues) plus vite que la ms, par contre, la résolution temporelle de la prise de mesure peut se rapprocher de la centaine de ns.

1.7.6 Caractéristiques intéressantes des détecteurs à pixels hybrides

Du fait de leur technologie particulièrement performante, les détecteurs à pixels hybrides présentent des caractéristiques originales et intéressantes par rapport aux détecteurs faisant appel à d'autres technologies (CCD, CMOS,...) :

- Suppression quasi totale du bruit
- Dynamique de comptage quasi infinie
- 100% d'efficacité de détection à 10 keV
- *Shutter* électronique ultra rapide (*gate* de l'ordre de 150 ns)

- Fréquence maximum d'acquisition des images 750 Hz
- Utilisable avec des photons de 3 à 40 KeV (avec les calibrations adéquates) pour des capteurs au silicium. Jusqu'à 100 KeV avec des capteurs à l'AsGa ou au CdTe.

Ces caractéristiques intéressent de nombreux domaines d'applications comme par exemple l'imagerie biomédicale (efficacité élevée et seuillage en énergie des photons). Ils permettent, dans ce cas de réduire les doses reçues par les patients et de faire de l'imagerie moléculaire grâce à la sélection des marqueurs par leurs caractéristiques atomiques (CT-couleur) ; ceci apporte des perspectives très intéressantes dans le domaine du scanner médical, mais aussi dans le domaine industriel en CND (Contrôle Non Destructif). En ce qui nous concerne directement, le très faible bruit, la grande dynamique de comptage, la vitesse d'acquisition, le *shutter* électronique et l'efficacité élevée du détecteur XPAD sont autant d'avantages pour les sciences expérimentales et particulièrement la cristallographie.

1.7.7 Cas des détecteur '*strip*'

Ce ne sont pas des détecteurs à pixels hybrides car la jonction entre le capteur et l'électronique se fait par *wire bonding* (fils soudés) et non par *bump bonding* (hybridation). Néanmoins, leur principe de fonctionnement par détection directe des photons dans le silicium et comptage de photons est exactement le même, ce qui conduit à des qualités identiques pour la cristallographie. C'est pourquoi ces détecteurs sont abordés ici.

Les cellules de ces détecteurs font 50 microns de large sur 8 000 microns de haut (8 mm) et sont appelés *strip* (il n'y a plus de pixels). Il n'y a qu'une rangée de *strip*, ce sont donc des détecteurs linéaires ou 1D.

Deux exemples de tels détecteurs sont montrés ici, le Mythen de DECTRIS (Fig. 1.38) et l'X'Celerator de PANalytical (Fig.1.39).

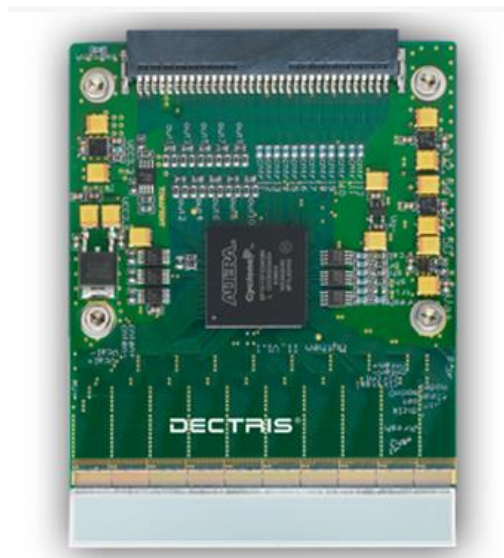


Figure 1.38 : Détecteur *strip* Dectris Mythen. En bas, la surface de détection.

On peut les utiliser de différentes manières : soit en mode stationnaire pour suivre l'évolution d'une réflexion donnée au cours du temps sous l'action d'une contrainte (changement de température, excitation LASER, pression, humidité, etc.), soit en mode balayage, le diagramme de diffraction est alors reconstruit informatiquement à partir des 128 mesures réalisées successivement sur chaque position angulaire. La mesure est alors bien plus rapide (à rapport signal sur bruit équivalent) qu'avec un détecteur ponctuel.



Figure 1.39 : Détecteur PANalytical X'celerator pour diffractomètre à poudre.

On peut également monter ces détecteurs en 'bananes' courbes toujours pour les mesures de diffraction de poudres.

1.8 Synthèse et conclusion

Avec ce premier chapitre, nous avons tenté une classification des différents détecteurs de rayons X disponibles selon des critères que nous avons définis et pertinents pour la compréhension de ce travail de recherche sur les détecteurs à pixels hybrides. Ensuite, nous avons exposé les différents principes de détection des rayons X mis en œuvre dans ces différents détecteurs. Le détecteur ponctuel à scintillation nous a particulièrement intéressés car les tout derniers détecteurs à pixels hybrides sont constitués d'une matrice de plusieurs centaines de milliers de détecteurs fonctionnant sur le même principe, le comptage de photons X. Par ailleurs, on a vu qu'en tant que détecteurs bidimensionnels, les détecteurs CCD ou APS-CMOS, créés au départ pour réaliser des images dans le visible et adaptés à la détection des rayons X, se sont révélés performants pour la cristallographie (en excluant le domaine des mesures en temps résolu qui leur est quasi inaccessible). Ils occupent une place prépondérante sur les diffractomètres de laboratoire et leurs défauts intrinsèques (bruit, linéarité, faible dynamique, lenteur de lecture) sont de mieux en mieux corrigés grâce aux recherches technologiques sur les capteurs et au travail réalisé sur les traitements d'image, portés par l'industrie de la photographie numérique dont le marché mondial est énorme. Connaître précisément leur fonctionnement est indispensable pour appréhender l'alternative et les progrès que proposent les détecteurs à pixels hybrides comme détecteurs de rayons X bidimensionnels. Nous avons donc vu en détails, mais toujours en faisant le lien avec la cristallographie, le fonctionnement de ces détecteurs et notamment celui du détecteur PHOTON100 ; un des derniers arrivés venant équiper les diffractomètres de laboratoire, il présente des caractéristiques intéressantes principalement liées au capteur imageur APS-CMOS. Pour ces détecteurs, ce n'est pas un comptage des photons X arrivant sur le détecteur qui est effectué. On a vu que ces derniers sont convertis en photons visibles, ensuite convertis en charges électriques accumulées dans des puits de potentiels où l'on intègre également le bruit thermique de l'électronique (*dark current*). Ces charges sont ensuite converties en niveaux de tensions, eux-mêmes enfin numérisés par un convertisseur analogique/numérique. Ces différentes étapes ajoutent systématiquement du bruit et de la distorsion et l'information enregistrée dans l'image finale est une grandeur numérique pour laquelle la notion de photons individuels est perdue.

Conçus dès le départ pour la détection des rayons X, les détecteurs à pixels hybrides, de par leur conception même conserve la notion de photons jusque dans l'image finale. L'intensité donnée sur chaque pixel est la valeur exacte du nombre de photons X ayant interagit avec le capteur à cet

endroit. Le temps d'exposition n'est donc plus limité par le bruit intrinsèque du détecteur et de son électronique.

Par ailleurs, comparé aux autres détecteurs de rayons X bidimensionnels, les détecteurs à pixels hybrides sont les seuls à pouvoir fonctionner avec un *shutter* électronique. En effet, pour les autres détecteurs, c'est toujours la source de rayons X qui doit être obturée pour déterminer le temps d'exposition du détecteur. Enfin, les possibilités offertes par le *firmware* adaptatif des détecteurs à pixels hybrides, en particulier XPAD, permet de développer des expériences inédites de mesures de diffraction en temps résolu.

Les détecteurs à pixels hybrides, déjà assez largement utilisés avec le rayonnement synchrotron, constituent donc un réel tournant technologique pour les diffractomètres de laboratoire.

Nous concluons ce premier chapitre en nous appuyant sur le synoptique présenté à la figure 1.40. Le fonctionnement des trois détecteurs de rayons X qui nous intéressent y est détaillé en parallèle, depuis la fenêtre d'entrée où arrivent les photons X jusqu'à l'image finale que l'on va analyser avec les logiciels de traitements d'images dédiés à la cristallographie.

Le chapitre suivant (chapitre 2) a pour sujet d'exposer les spécificités et de détailler le fonctionnement du détecteur à pixels hybrides XPAD ainsi que le travail que nous avons dû réaliser pour le mettre en œuvre sur un diffractomètre de laboratoire.

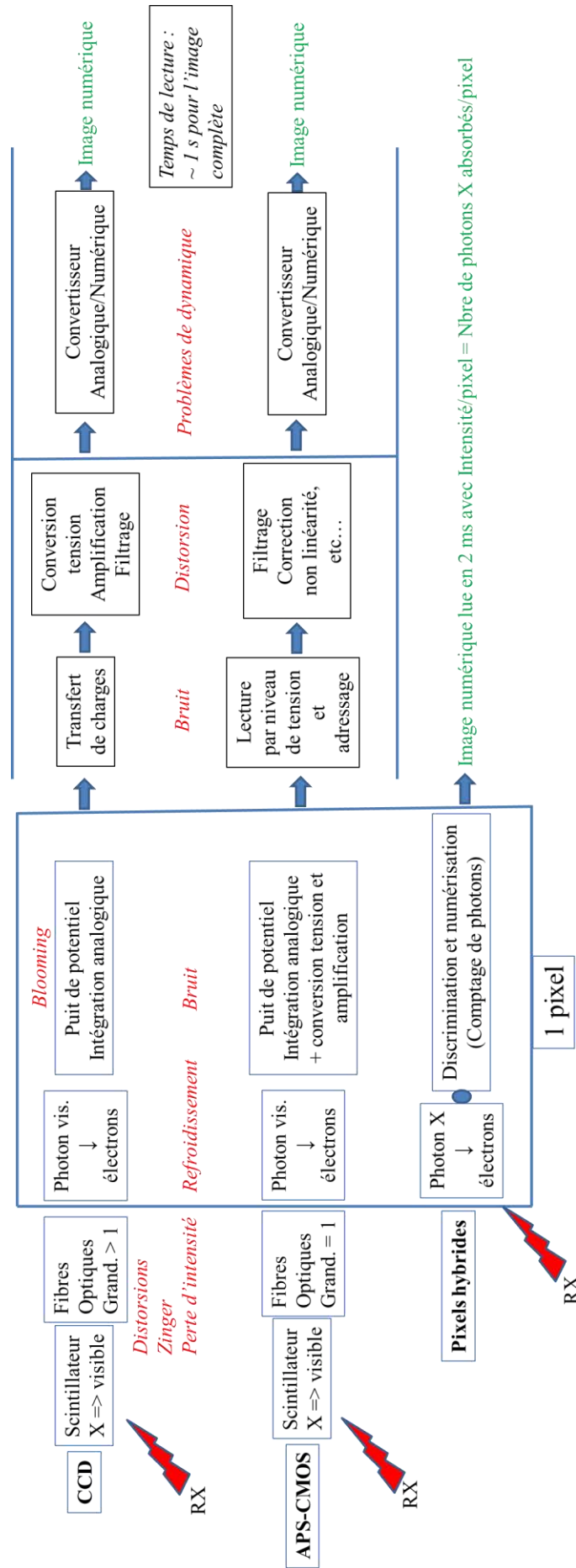


Figure 1.40 : synoptique de fonctionnement des trois types de détecteurs : CCD, APS-CMOS et pixels hybrides

CHAPITRE 2

Le détecteur XPAD3.2 S270

2.1 Présentation générale du détecteur XPAD3.2 S270

Les détecteurs à pixels hybrides sont des matrices de pixels (de quelques dizaines de milliers à quelques centaines de milliers voir de quelques millions) dont chacun est un véritable détecteur à comptage de photons (détecteur ponctuel) miniaturisé à l'extrême. Ces pixels sont groupés par *chip*, les *chips* par module et il y a plusieurs modules dans un détecteur. Ces détecteurs atteignent des performances étonnantes en terme de sensibilité, dynamique, bruit et vitesse de lecture ce qui leur a permis de s'imposer sur les synchrotrons ces dernières années. Quand nous avons fait l'acquisition du premier exemplaire commercial de détecteur XPAD au début de la présente thèse, rien n'était prévu pour le faire fonctionner en laboratoire pas plus pour son installation que pour son utilisation. L'objet du présent chapitre et du suivant est d'exposer les étapes qu'il a fallu franchir depuis l'arrivée du détecteur au laboratoire jusqu'à la production des premiers résultats scientifiques. Ce chapitre décrit le travail réalisé sur le détecteur lui-même ou sur son utilisation pour pouvoir faire de la cristallographie. Ce travail a été réalisé en partie au laboratoire, en partie en collaboration avec la ligne CRISTAL et le service détecteur du synchrotron SOLEIL, en partie avec le Centre de Physique des Particules de Marseille (UMR 7346) et en partie avec la société ImXPAD. Le chapitre suivant présentera le travail réalisé au laboratoire CRM2 pour pouvoir insérer ce détecteur dans un diffractomètre prototype et pour pouvoir traiter les images obtenues par les chaînes de logiciel en cristallographie.

Le détecteur XPAD que nous avons utilisé pour réaliser notre diffractomètre expérimental fait partie de la deuxième version de la troisième génération de détecteurs pixel fabriqués par la société ImXPAD, XPAD3.2 (Basolo et al., 2005, Pangaud et al., 2007 et Medjoubi et al., 2010).

L'encombrement général du détecteur, utilisé jusque-là au synchrotron, n'a pas été optimisé, comme il devrait l'être pour un équipement de laboratoire. A noter que l'alimentation électrique pourrait facilement être externalisée pour alléger le boîtier et réduire sa taille. Ce boîtier est prévu pour héberger huit modules mais nous n'en avons fait installer que quatre.

Pour les expériences de diffraction des rayons X, l'encombrement du détecteur est un point important car il va fixer les contraintes sur les mouvements possibles du goniomètre. Notre boîtier a les dimensions suivantes : 287 mm de haut, 130 mm de large et 311 mm de profondeur (Fig. 2.1).

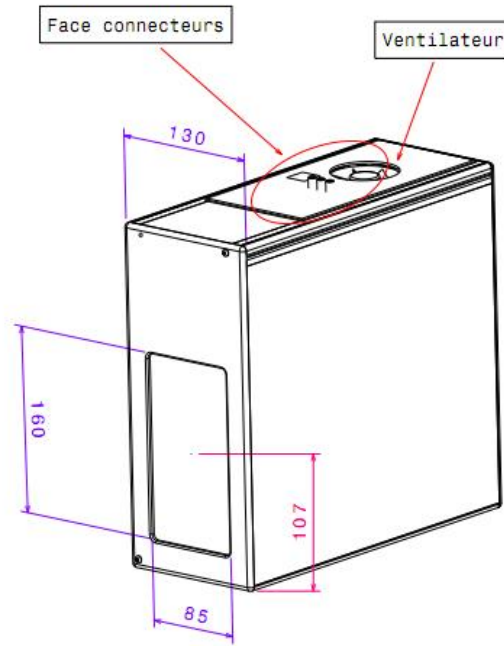


Figure 2.1 : Vue schématique du détecteur XPAD S270

La figure 2.2 montre l'intérieur du détecteur, le panneau latéral ayant été retiré. Nous pouvons distinguer de gauche à droite : l'alimentation électrique, la carte FPGA et les connexions avec les modules. Sur la figure 2.3, nous pouvons voir un module de détection (capteur en silicium et *chip* électronique)

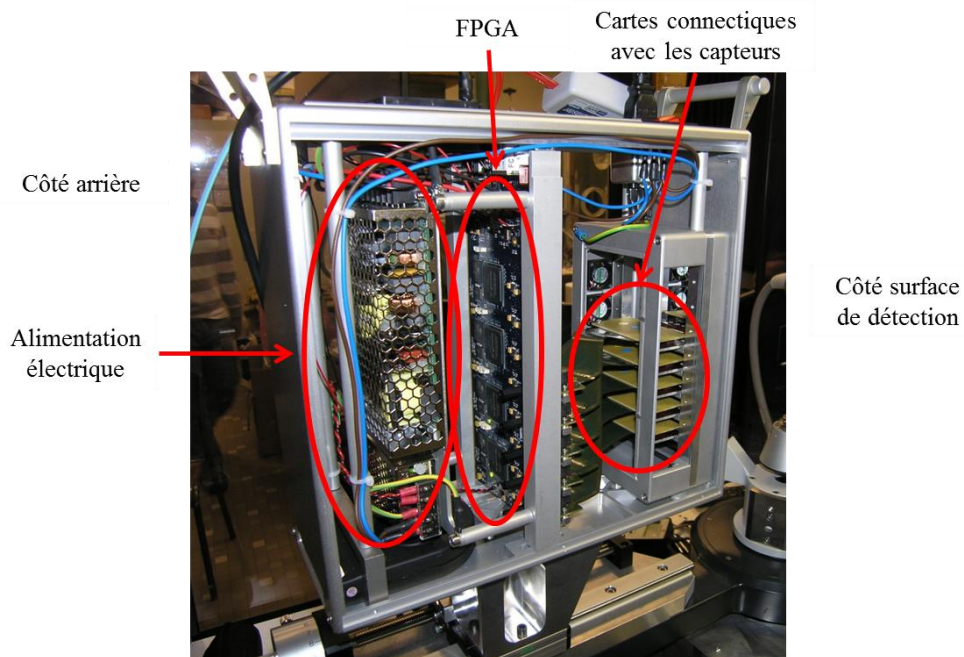


Figure 2.2 : Intérieur du détecteur XPAD S270 3.2 monté sur le diffractomètre prototype.

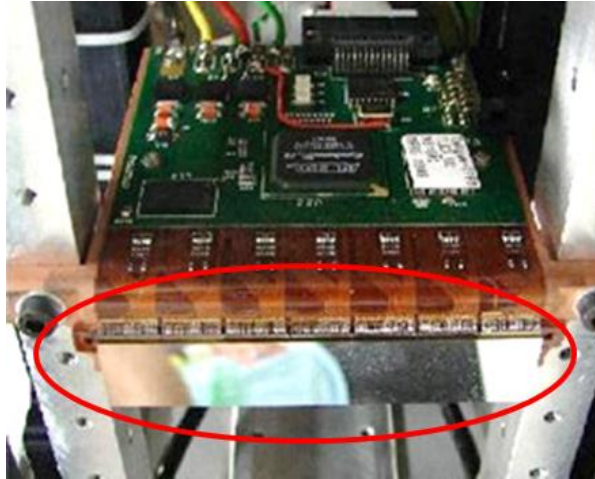


Figure 2.3 : Module de détection (capteurs en silicium + *chip* électronique). Un module mesure 1,5 cm de large, 7,5 cm de long et 1 mm d'épaisseur.

Le détecteur XPAD est simplement refroidi par ventilation à température ambiante, chacun des quatre modules de détection est refroidi par un petit ventilateur de 3 cm de diamètre. Il s'agit ici de refroidir normalement les circuits électroniques car étant donné le très faible niveau de bruit de ces détecteurs, il n'est pas nécessaire de les refroidir pour réduire le bruit thermique.

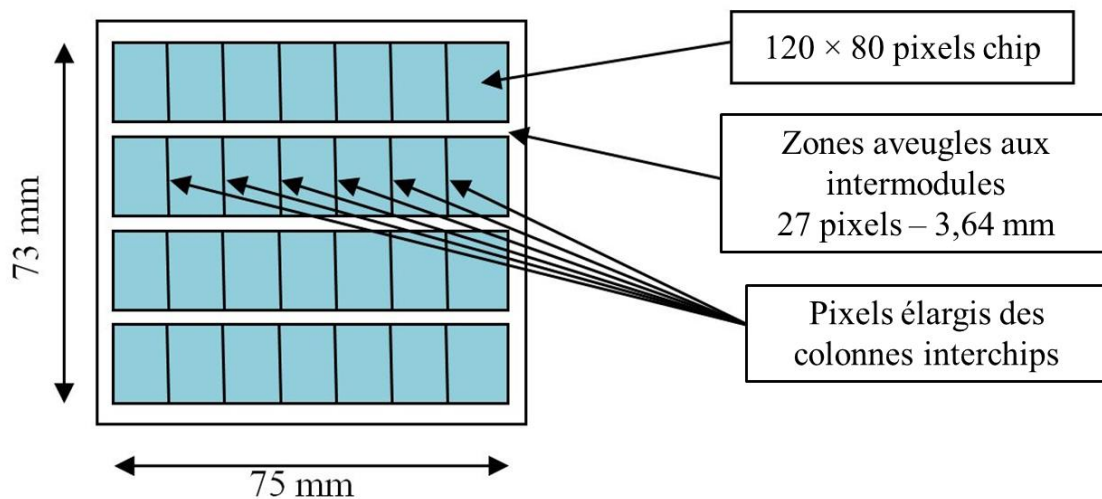


Figure 2.4 : Vue schématique de l'assemblage des modules du détecteur XPAD S270. Les 4 modules sont assemblés à plat avec des zones aveugles inter modules

Comme montré sur la figure 2.4, la fenêtre de détection du détecteur a une dimension de 75×73 mm². Le détecteur est composé de 4 modules d'une taille de 75×15 mm², soit 560×120 pixels.

Ils sont montés horizontalement dans un cadre en aluminium qui assure la rigidité de l'ensemble. La surface de détection est protégée par un film de Mylar situé à 10,1 millimètres du silicium.

2.2 Métrologie du détecteur

2.2.1 Assemblage du détecteur XPAD

La taille et la position des pixels l'un par rapport à l'autre est très précise, c'est la précision du masque utilisé pour la réalisation du capteur c'est à dire $\pm 2 \mu\text{m}$.

La précision de l'assemblage par 'micro soudure' de type *bump-bonding*, entre la position du chip XPAD et la position du capteur est très bonne, les pixels font $130 \mu\text{m} \times 130 \mu\text{m}$, les *bumps* ne font que $35 \mu\text{m}$ de diamètre et leur centrage est très bon.

Le point critique pour la précision d'assemblage d'un grand détecteur à pixels hybrides est celui du positionnement des *chips* hybridés sur le support du module au moment du collage. Il est difficile de faire mieux que $\pm 30 \mu\text{m}$, même avec un robot précis à $5 \mu\text{m}$ (machine 3D) et un maintien optimal de la plaquette durant le séchage de la colle.

Une correction de ces distorsions géométriques est alors possible en réalisant des images d'absorption de grilles régulières placées devant le détecteur et dont la métrologie est connue (Fig. 2.7), ou encore avec des expériences de diffraction sur des poudres de standards cristallographiques connus comme le silicium par exemple (cf. chapitre 3). Comme on le verra, ces corrections ne seront pas nécessaires sur ce détecteur.

2.2.2 Corrections inter *chips* :

Chacun des quatre modules d'XPAD3.2 est constitué de 7 *chips* de 80 colonnes et de 120 lignes de pixels. La dimension des pixels est de $130 \times 130 \mu\text{m}^2$, excepté pour les pixels inter-*chip* situé à la première et à la dernière colonne qui ont une largeur de 2,5 fois la largeur des autres pixels, c'est-à-dire deux colonnes de pixels de $334 \mu\text{m} \times 130 \mu\text{m}$ de haut. Si on réalise une illumination uniforme du détecteur, il s'avère que ces pixels comptent effectivement 2,5 fois plus d'intensité que les autres (Fig. 2.5).

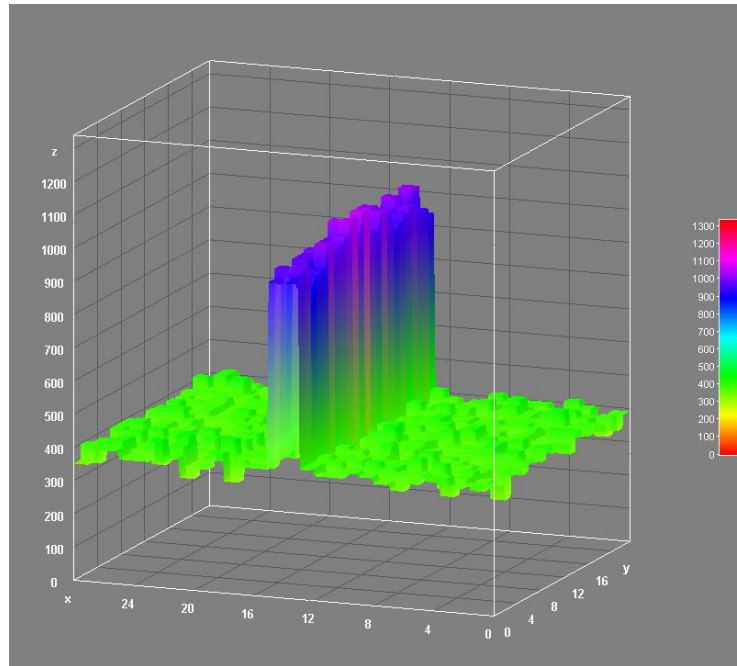


Figure 2.5 : Mise en évidence de la double colonne de pixel élargis sur une image de diffusion (illumination uniforme du détecteur). Ces pixels mesurent une intensité 2,5 fois plus importante que les autres pixels normaux.

Il est donc nécessaire de corriger l'image dans ces zones, pour chaque ligne et au niveau de chaque inter pixel, d'une part en rajoutant 3 pixels virtuels entre les 2 pixels spéciaux et d'autre part en répartissant l'intensité collectée sur ces 2 pixels spéciaux sur l'ensemble des 5 pixels (figure 2.6) afin de se ramener à un détecteur idéal qui aurait tous ses pixels à la même dimension.

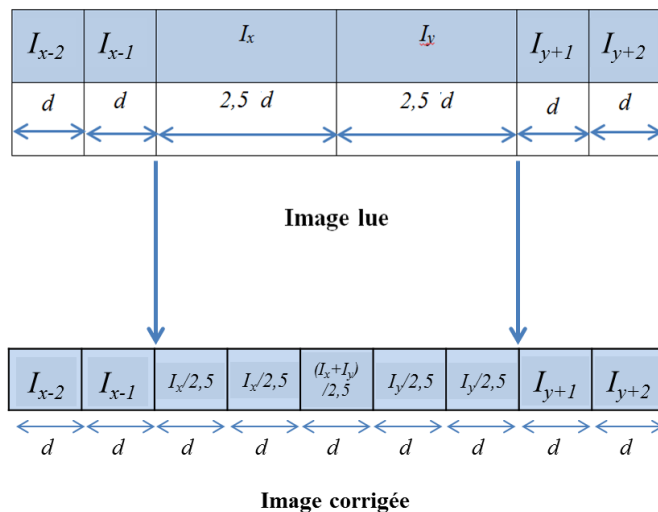


Figure 2.6 : Illustration, pour une ligne de pixels, de la correction effectuée dans les zones inter *chip*.

Il y aura donc une certaine incertitude sur la localisation exacte de l'intensité mesurée mais l'intensité totale mesurée est exacte.

2.2.3 Corrections inter modules :

Les quatre modules assemblés constituant le détecteur étant indépendants au départ, nous avons voulu vérifier s'il est nécessaire d'effectuer des corrections géométriques concernant le positionnement des modules les uns par rapport aux autres (Hammersley et al., 1994). Pour ce faire, nous avons placé une grille percée de trous d'un diamètre de 1 mm et de pas 2,7 mm devant le détecteur XPAD. En plaçant un diffuseur dans le faisceau direct de rayons X, nous avons obtenu l'image représentée à la figure 2.7. L'analyse de l'image montre que les modules sont parallèles entre eux, alignés verticalement avec une erreur de positionnement d'un module par rapport à l'autre inférieure à 1 pixel. Ceci est en accord avec les données de fabrication et d'assemblage que nous a fournis la société ImXPAD quant aux données métrologiques du détecteur. La distance inter modules est de 3,51 mm ce qui correspond à 27 pixels.

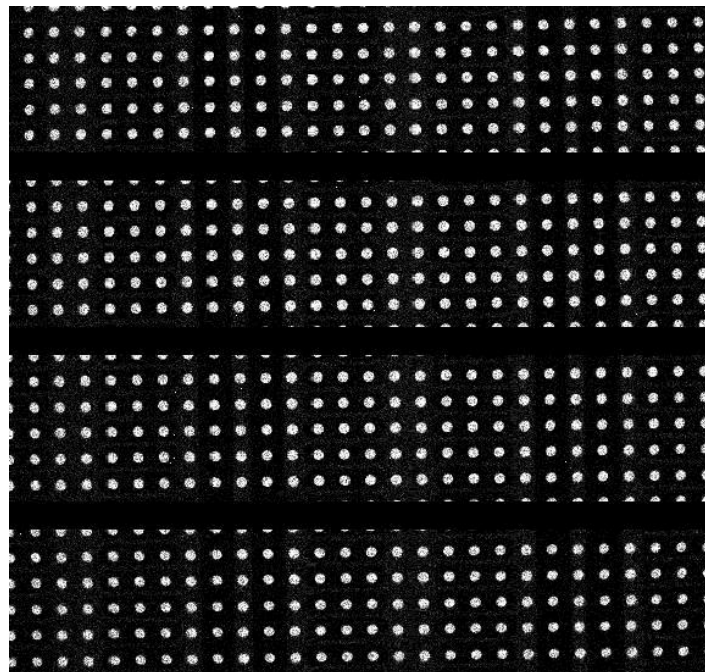


Figure 2.7 : Image obtenue en illuminant aux rayons X une grille percée de trous réguliers placée devant le détecteur XPAD. (La granulométrie visible sur l'image provient de la non-homogénéité de densité de la grille elle-même).

Ces espaces inter modules constituent des zones aveugles par rapport à la surface totale du détecteur (14,6 % de la surface totale du détecteur). Si l'intensité était laissée à 0 dans ces zones dans l'image finale reconstruite, il serait impossible de faire la différence entre une zone active mais n'ayant reçu aucun photon et ces zones inter modules aveugles. Les intensités sur les pixels dans les espaces inter modules sont donc placées à -1 ; de cette manière, les logiciels habituellement utilisés en cristallographie (notamment *CrysAliPRO*) identifient bien ces zones comme aveugles et n'en tiennent pas compte dans l'estimation du bruit de fond de diffusion ou pendant l'étape d'intégration des pics (cf. Annexe 3).

2.3 Calibrations du détecteur XPAD

2.3.1 Introduction

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent § 1.7.1, les détecteurs à pixels hybrides sont des matrices de centaines de milliers de détecteurs ponctuels miniaturisés à l'extrême. Cette miniaturisation implique une dispersion très importante des caractéristiques électroniques. Il faut donc fixer un seuil de discrimination propre à chaque pixel et ensuite déterminer les pixels qui n'auront pas pu être ainsi calibrés. La miniaturisation ne permet qu'un réglage relativement grossier des seuils, ce qui conduit à une granulométrie dans la détection, défaut léger mais qu'il vaut mieux corriger. La dispersion des caractéristiques se produit au moment de la fabrication des *chips* électroniques, elle est donc figée, ce qui signifie qu'une calibration une fois réalisée est normalement valable à vie.

Dans le *chip* électronique de XPAD, on a accès à plusieurs paramètres de réglages de l'électronique. Ces paramètres ont une seule valeur pour tout un *chip* électronique de $1 \times 1,5 \text{ cm}^2$ soit 9600 pixels. Certains comme AMPTP, IOTA, IPRE et IBUFF sont réservés au constructeur et ne seront pas détaillés ici mais d'autres comme IMFP, ITUNE et ITHL sont accessibles à l'utilisateur ; il est utile de savoir ce qu'ils font car ils sont utilisés pour la calibration.

- **IMFP** est le paramètre qui permet de régler la largeur du pulse créé par un photon X et envoyé au discriminateur (il joue sur l'amplificateur avant le comparateur-discriminateur (cf. Chapitre 1, Fig. 1.33). Ce paramètre est à régler en fonction du taux de comptage maximum que l'on souhaite atteindre. Le principe est celui exposé au § 1.5.1 du chapitre 1 relatif au problème de temps mort des détecteurs ponctuels. Plus la largeur de l'impulsion sera grande, plus grand sera le temps mort et plus bas sera le taux de comptage maximum. A noter que

dans le cas de l'électronique d'un pixel, le pulse n'est pas symétrique comme c'est le cas avec un détecteur ponctuel, il est plus large à la redescende et de ce fait le problème de temps mort est plus important que pour un détecteur ponctuel et provoque non linéarité et saturation plus rapidement. Typiquement nous pouvons compter jusqu'à des taux d'environ 250 000 photons par pixel et par seconde avec une excellente linéarité (> 99%) et jusqu'à un million avec une linéarité dégradée. Théoriquement il suffirait de régler la largeur de pulse la plus fine possible, mais pratiquement plus l'impulsion est fine, plus son amplitude est faible, ce qui conduit à une immunité au bruit moins bonne. Donc le choix de IMFP est un compromis entre le taux de comptage maximum souhaité et l'immunité au bruit, mais il faut surtout le régler en fonction de l'énergie des photons X incidents puisque l'impulsion initiale dépend directement de cette énergie.

- **ITUNE** : ce paramètre permet de fixer le pas de réglage du seuil de discrimination, bit le moins significatif du convertisseur numérique analogique de la figure 1.34, il est typiquement de l'ordre de 500 à 600 eV. Plus ce pas est petit, plus fin sera le niveau de réglage du seuil. Il faut néanmoins faire attention à ne pas trop baisser ce pas car il fixe aussi la plage d'excursion maximum pour choisir un seuil, et si le pas est trop faible, des pixels ne pourront pas être calibrés car ils seront hors gamme de réglage. ITUNE est donc un compromis entre la finesse de réglage et le nombre de pixels hors gamme de calibration (typiquement une dizaine de pixels non calibrés au maximum sur un *chip* de 9600 pixels soit 1 ‰ au maximum).

- **ITHL** : La valeur du seuil de discrimination est la somme de deux composantes. Une valeur moyenne sur tout le *chip* à laquelle s'ajoute une valeur particulière pour chaque pixel, ceci afin d'optimiser la réalisation du chip. La valeur moyenne pour tout le *chip* est ITHL, elle est déterminée par les algorithmes de calibrations présentés au paragraphe suivant.

- **DACL** : il s'agit ici de la valeur particulière du seuil propre à chaque pixel, les fichiers de valeurs DACL constituent les fichiers de calibration, leur détermination est détaillée à la suite.

Une calibration consiste en la détermination des paramètres ITHL pour chaque *chip* et DACL pour chaque pixel. Ces valeurs sont dépendantes des valeurs de IMFP et ITUNE.

2.3.2 Détermination des ITHL et des DACL

2.3.2.1 Principe

Comme expliqué au § 1.7.3 la calibration du détecteur revient à trouver pour chaque pixel la valeur du seuil. Cette valeur correspond à la hauteur de l'impulsion créée par un photon d'énergie moitié ($E/2$) par rapport à l'énergie (E) des photons avec lesquels on veut travailler, ce qui permet de résoudre les problèmes de partage de charges entre pixels voisins et d'éliminer le bruit. **Il faut donc une calibration propre à chaque énergie avec laquelle on veut travailler.**

Avant de lancer la procédure de calibration à $E/2$, il faut d'abord fixer les valeurs de IMFP et de ITUNE, la calibration obtenue ne sera alors valable que pour l'énergie E et avec les valeurs IMFP et ITUNE correspondants.

Il existe une procédure de calibration interne entièrement automatisée et qui utilise des impulsions de synthèses, générées dans le détecteur, pour remplacer les impulsions générées par les photons X. Avant de lancer cette procédure, on doit choisir la hauteur de l'impulsion de synthèse et la faire correspondre à la demi-énergie souhaitée. Nous pouvons ainsi calibrer simplement le détecteur, quel que soit l'énergie de travail. Cette procédure fonctionne bien et donne des calibrations utilisables. Néanmoins, comme les impulsions de synthèse ne sont pas identiques aux impulsions générées par les photons X, si l'on veut gagner en précision, il vaut mieux réaliser une calibration sous faisceau. Pour réaliser une bonne calibration sous faisceau, nous avons besoin de pouvoir choisir librement l'énergie des photons et d'avoir une bonne statistique de comptage, il faut donc la réaliser avec le rayonnement synchrotron. Nous avons réalisé nos calibrations sur la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL. Le service des détecteurs du synchrotron SOLEIL a développé une technique de calibration de XPAD (Medjoubi et al., 2010) et a réalisé nos calibrations.

2.3.2.2 Méthode de la courbe en « S »

La première étape de la calibration consiste à choisir l'énergie E et à fixer en fonction de cette énergie les paramètres IMFP et ITUNE. Nous déterminons ensuite en fonction de cette énergie, de IMFP et de ITUNE, la valeur probable des ITHL. Ces valeurs sont suffisamment stables pour que l'on puisse procéder ainsi avec un minimum d'expérience.

Ensuite il faut pouvoir éclairer de manière homogène le détecteur à une énergie $E/2$ et avec une statistique de comptage suffisante. Pour cela on peut utiliser la diffusion ou la fluorescence de certains composés, en prenant garde à ce que le faisceau arrivant sur le détecteur soit mono énergétique à $E/2$.

Reste alors à déterminer les DACL (valeur du seuil) pour chaque pixel. Il faut pour cela faire une série de 64 images correspondantes aux 64 valeurs de DACL possibles. L'algorithme développé par le service détecteur de SOLEIL permet d'extraire de ces 64 images la courbe en S pour chaque pixel (figure 2.8). Cette courbe représente l'intensité mesurée sur un pixel donné en fonction du niveau de DACL appliqué, le début de la courbe correspond aux valeurs les plus fortes du DACL. Tant que le seuil est trop élevé, il est au-dessus de l'impulsion qui n'est alors pas discriminée et donc pas comptée. Quand le niveau de seuil est plus faible que le niveau correspondant à une impulsion générée par le photon à $E/2$ alors l'impulsion est discriminée et comptée. Quand le niveau de seuil est trop bas, on est au niveau du bruit et le comptage augmente brutalement. L'algorithme détermine la valeur de DACL pour laquelle le pixel commence à compter, elle correspond à $E/2$.

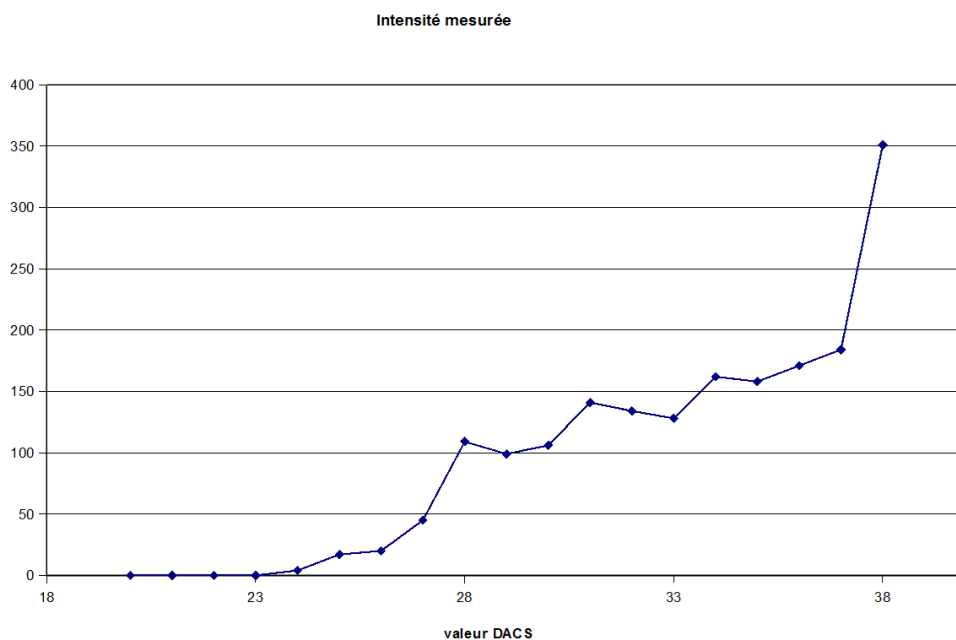


Figure 2.8 : Courbe de balayage des valeurs de DACS dite courbe en « S ». Intensité mesurée sur un pixel donné en fonction du niveau de DACL appliqué.

Nous devons ensuite vérifier la validité des valeurs de ITHL et de ITUNE préalablement choisis. Pour cela, l'algorithme permet de représenter l'histogramme des DACL pour un *chip* donné (ITHL et ITUNE s'applique sur un *chip* entier, pas sur un pixel seul) (cf. Fig. 2.9).

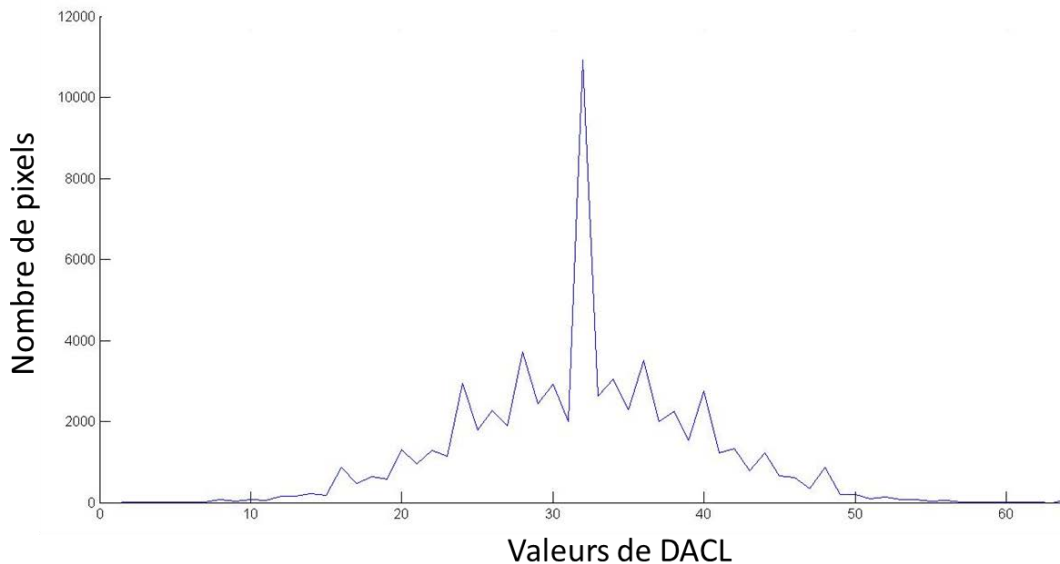


Figure 2.9 : Histogramme représentant le nombre de pixels en fonction des différentes valeurs prises par DACL (de 1 à 64) pour un module.

L'histogramme doit être centré et la distribution doit occuper environ les 2/3 ou les 3/4 de la gamme des DACL. S'il n'est pas centré il faut corriger la valeur de ITHL du *chip* (valeur moyenne du seuil), si la répartition est trop serrée ou trop étalée il faut ajuster la valeur de ITUNE. Une répartition trop serrée correspond à un ITUNE trop grand avec un réglage qui manque de finesse, une répartition trop étalée ne nous permettra pas de calibrer tous les pixels, certains pouvant sortir de la gamme.

Si nous changeons l'une des valeurs ITHL ou ITUNE pour l'un des *chips*, nous devons recommencer depuis le début toute la procédure de calibration.

A la fin de la calibration, nous procédons à la mesure d'une image blanche à l'énergie E (champ plat). Cette image nous sert à valider la calibration (l'image doit alors être régulière, sans granulométrie excessive) et pour appliquer les corrections de champ plat (cf. § 2.3.4)

Toute cette procédure de calibration est délicate et réservée aux personnes qui en maîtrisent bien tous les aspects. Sinon, on peut utiliser la procédure de calibration interne, ou mieux, utiliser une série de calibrations standards pré enregistrées.

Remarque : nous n'avons parlé ici que d'une calibration standard. Dans certaines expériences exotiques, nous pouvons être amenés à réaliser une calibration spéciale pour s'adapter à des conditions particulières, élimination du bruit à basse énergie, filtrage d'une énergie indésirable etc. La calibration se fait alors à une énergie différente de $E/2$.

2.3.2.2 Comparaison de la calibration interne et de la calibration sous faisceau

Pour comparer des résultats de mesures obtenus avec la calibration interne et avec la calibration sous faisceau, nous avons enregistré des images de diffraction sur un composé bien connu, un cristal de Ylid (Christensen & Thom, 1971). Les figures 2.10 à 2.13 présentent les résultats d'un affinement de modèle sphérique de ce cristal contre les intensités de diffraction mesurées. Préalablement sphérisé pour éviter les problèmes d'absorption et d'anisotropie de forme dans le faisceau de rayons X, il a été mesuré en respectant la même stratégie pour les deux types de calibrations du détecteur XPAD (calibration avec des pulses internes d'une part et calibration avec des photons X d'autre part).

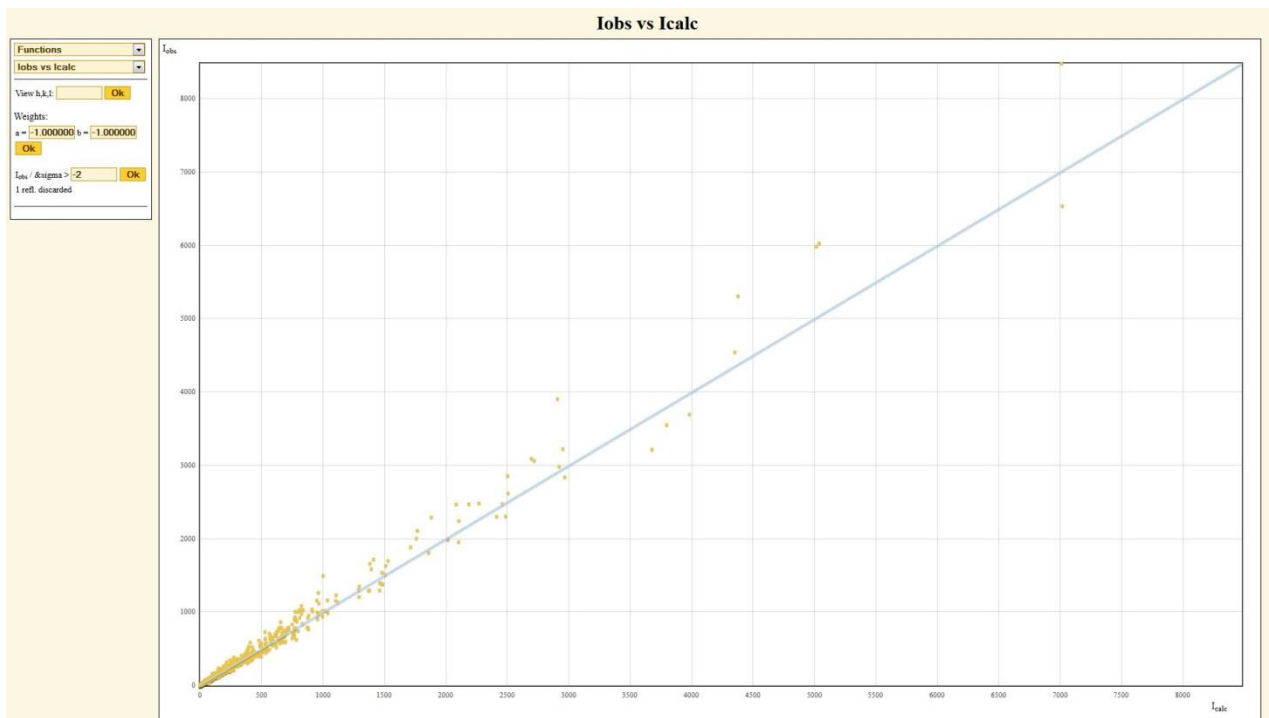


Figure 2.10 : Ylid mesuré sur Xpad, I_{obs} en fonction de I_{calc} : calibrations par pulses électroniques internes

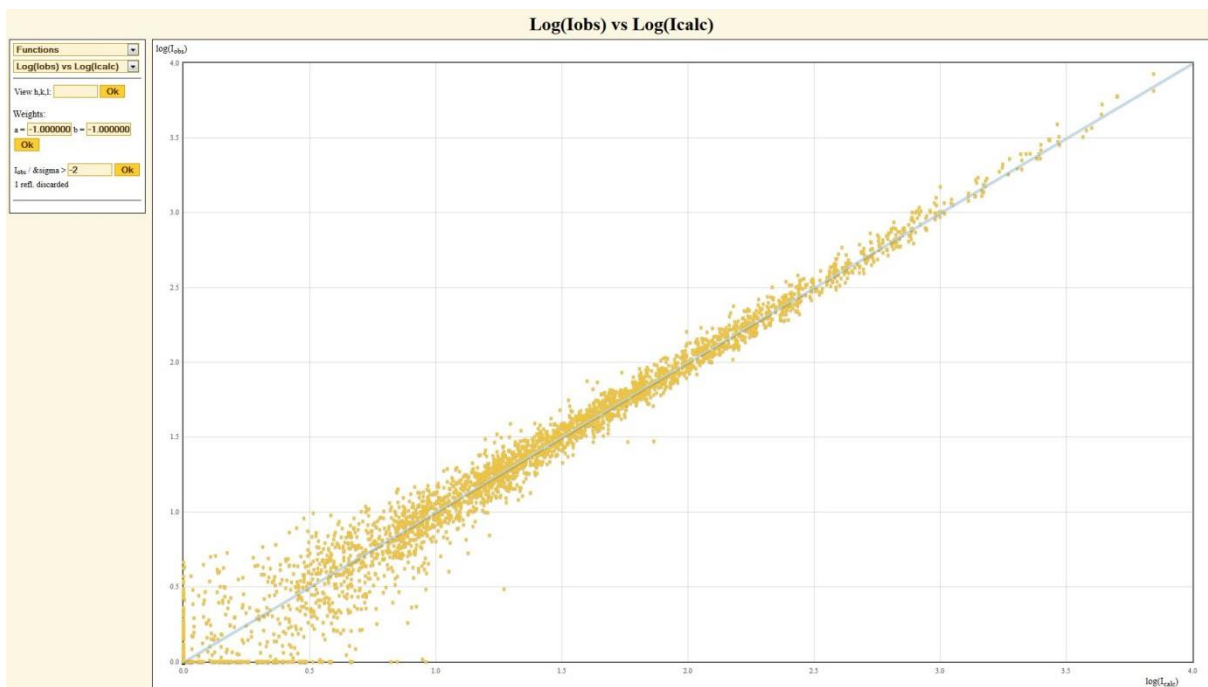


Figure 2.11 : Ylid mesuré sur XPAD, $\log(I_{obs})$ en fonction de $\log(I_{calc})$: calibrations par pulses électroniques internes

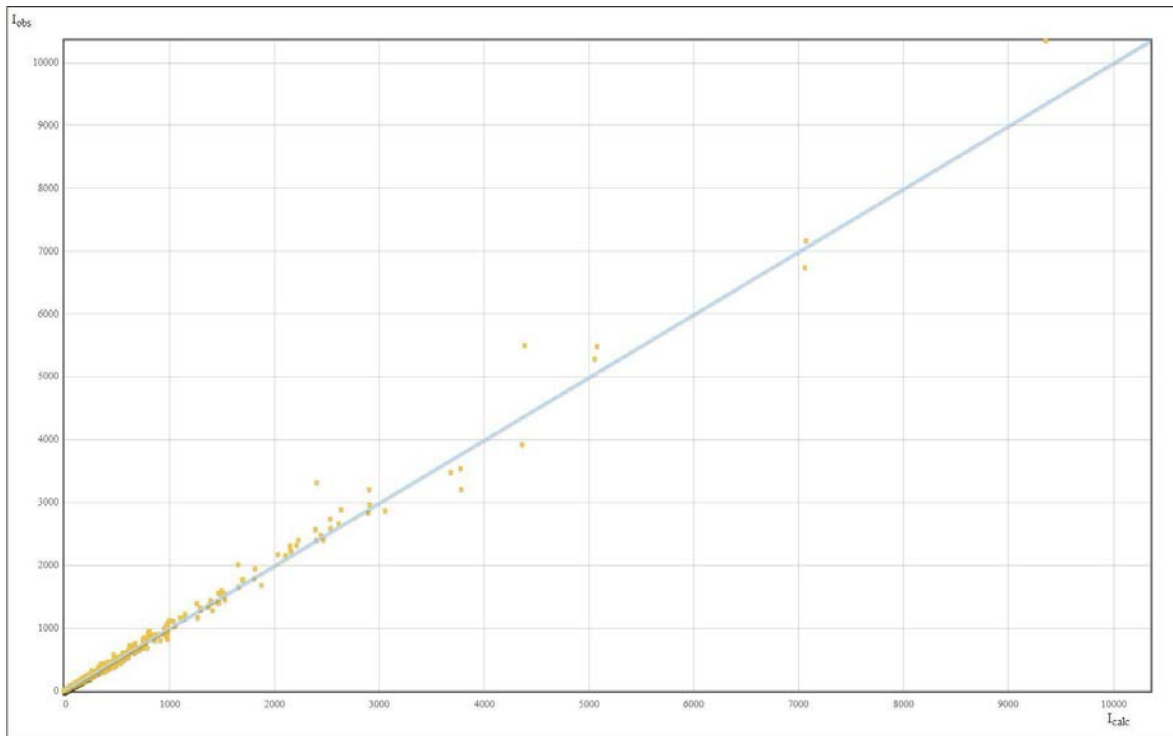


Figure 2.12 : Ylid mesuré sur XPAD, I_{obs} en fonction de I_{calc} : calibrations avec des photons X

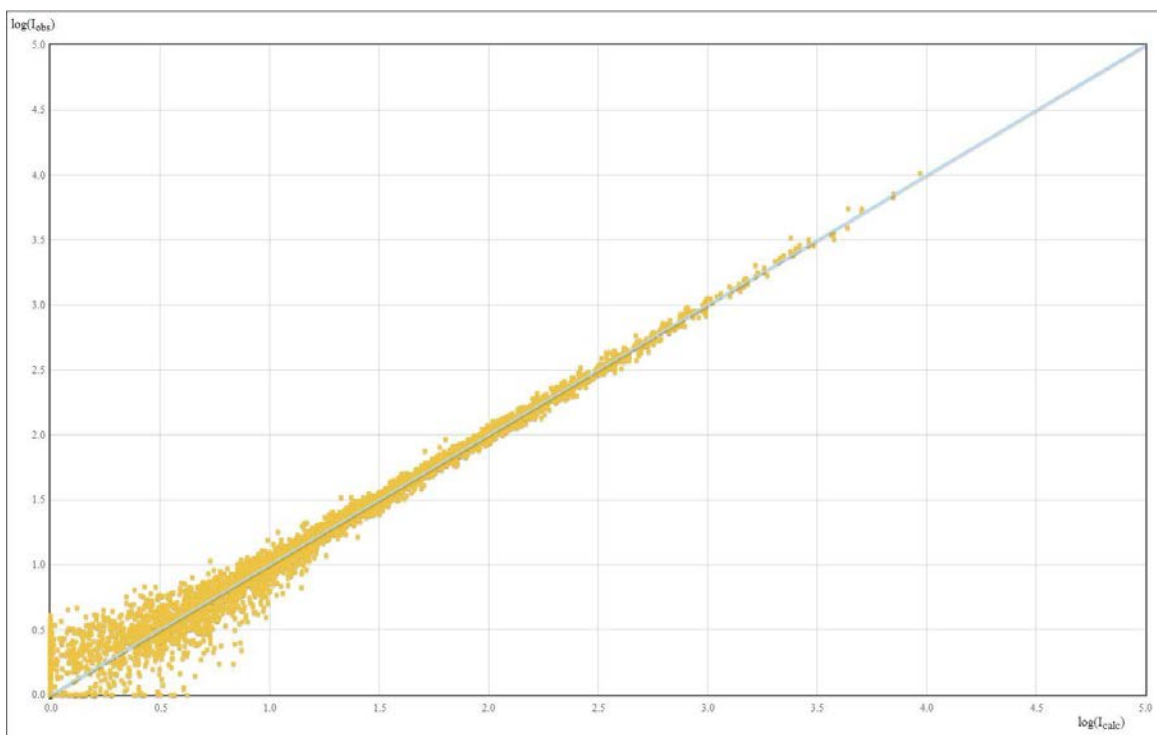


Figure 2.13 : Ylid mesuré sur XPAD, $\log(I_{obs})$ en fonction de $\log(I_{calc})$: calibrations avec des photons X

Sur ces graphes représentant les intensités mesurées en fonction des intensités calculées d'après le modèle affiné, l'écart à la linéarité est beaucoup plus important pour les réflexions faibles et des différences plus importantes $F_{\text{obs}}-F_{\text{calc}}$ sont observées pour quelques réflexions fortes si on utilise une calibration du détecteur avec des pulses électroniques internes.

Nous avons calibré notre détecteur XPAD sur la ligne de lumière CRISTAL au synchrotron SOLEIL, avec un scintillateur en étain et un faisceau d'une énergie de 8,75 KeV, soit E/2 de l'énergie utilisée au laboratoire (radiation $K\alpha$ du molybdène à 17,5 keV). Cette calibration a permis d'obtenir un modèle de meilleure qualité qu'en utilisant une calibration avec des pulses internes du détecteur. Néanmoins, il est intéressant de noter que cette dernière qui est réalisable au laboratoire pour différentes longueurs d'onde de mesure, permet d'obtenir un modèle relativement bon. Pour des mesures de variations d'intensités relatives, par exemple dans le cadre d'expériences de diffraction en temps résolu, cette calibration est d'une précision suffisante.

Nous avons utilisé la calibration réalisée au synchrotron pour toutes nos expériences par la suite.

2.3.3 Détermination des pixels non calibrés

Les pixels non calibrés sont soit des pixels 'froids' qui mesurent une intensité toujours nulle ou très faible comparée aux intensités mesurées sur les pixels voisins avec un champ plat, soit des pixels 'chauds' qui mesurent des intensités très importantes.

Remarque : quelques très rares pixels, bien calibrés, peuvent être momentanément chaud, avec des valeurs aberrantes pendant quelques minutes ou dizaines de minutes, mais c'est un phénomène transitoire et aléatoire ne concernant que 1 pixel sur 100 000 très négligeable.

Pour localiser les pixels non calibrés sur le détecteur, nous avons utilisé des images 'blanches' et des images 'noires' (Fig. 2.14). Pour réaliser une image 'noire' il suffit de protéger le détecteur de toute source de rayonnement ionisant (arrêt nécessaire de la source de rayons X du diffractomètre car XPAD détecte très bien les fuites de gaine...) et ensuite, faire une image avec un temps d'exposition très court. Le détecteur XPAD ayant un bruit extrêmement faible, les pixels qui donnent une valeur d'intensité non nulle sont suspects. Nous avons déterminé une trentaine de pixels chauds pour l'ensemble du détecteur. Pour cartographier les pixels froids, il faut illuminer le plus uniformément possible toute la surface du détecteur et ce avec une intensité suffisante pour avoir une bonne statistique. On utilise un diffuseur que l'on place dans le faisceau direct de rayons X. On place le détecteur à une distance assez importante de ce diffuseur (environ 200 mm) afin

d'obtenir une image la plus homogène possible. Nous avons exposé le détecteur de manière à obtenir environ 10 000 photons/pixels. La plupart des pixels comptent alors des intensités entre 8 000 et 10 000 photons, la dispersion venant de la statistique de comptage mais aussi de la non homogénéité de la diffusion. Nous avons décidé de considérer comme 'froids' les pixels ayant des intensités inférieures à 6 000. Les pixels ayant une intensité strictement nulle sont au nombre d'environ 150 auxquels il faut ajouter quelques dizaines de pixels avec une intensité inférieure à 6 000 Cps.



Figure 2.14 : Image 'blanche' et image 'noire' obtenues respectivement en éclairant XPAD de façon uniforme avec un diffuseur (à gauche) et au contraire en protégeant XPAD de toutes radiations parasites (à droite).

La prise en compte de ces pixels dans l'exploitation des images est importante pour les mesures de diffraction des rayons X car nous allons à partir de l'image estimer l'intensité des rayons diffractés par l'échantillon (le cristal ou la poudre cristalline). En effet, un pic de diffraction qui tomberait sur un pixel chaud ou un pixel froid serait mal mesuré. La cartographie de ces pixels non calibrés permet de les corriger ou de les éliminer au traitement.

La première méthode consiste à ne pas prendre en compte les pics de Bragg qui tombent sur ces pixels ou à leur proximité ; on perd dans ce cas l'information sur l'intensité relative à ces pics, mais on ne prend pas le risque de mal l'évaluer. L'inconvénient est qu'avec 200 pixels non calibrés on peut augmenter de 2 ou 3% la zone inutilisable du détecteur alors qu'elle est déjà de 14% en raison des espaces inter modules. Pour déclarer aux logiciels de traitement de données de diffraction ces pixels mal calibrés, on leur attribue une intensité de -2.

La seconde méthode consiste à considérer l'intensité mesurée sur les pixels voisins et à remplacer l'intensité sur le pixel non calibré par la moyenne des ces intensités voisines. Cette moyenne est pondérée avec les coefficients montrés sur la figure 2.15. Si le pic de Bragg s'étend sur quelques dizaines de pixels, cette manière de corriger est intéressante ; par contre dans des situations où le maximum de l'intensité du pic de Bragg est concentré sur un ou deux pixels, cette correction est très mauvaise, par exemple pour les mesures de diffraction avec un rayonnement synchrotron et avec un cristal de mosaïcité très faible. Dans ce dernier cas, la majorité de l'intensité du pic est concentrée sur un ou deux pixels. Si ces derniers sont 'chauds' ou 'froids' l'erreur commise sur la mesure de l'intensité devient considérable et peut sérieusement modifier le modèle structural obtenu ultérieurement à partir de cette mesure si la redondance des mesures n'est pas suffisante.

...
...	1/2	1	1/2	...
...	1	Pixel chaud-froid	1	...
...	1/2	1	1/2	...
...

Figure 2.15 : Remplacement de l'intensité d'un pixel 'chaud' ou 'froid' par la moyenne pondérée des intensités des pixels premiers voisins. Les valeurs 1 et $\frac{1}{2}$ donnent la pondération dans la moyenne effectuée.

2.3.4 Corrections de champ plat mesuré

Une fois la calibration réalisée, nous pouvons entrer les valeurs ITHL et DACL dans les *chips* du détecteur, la discrimination se fait alors pixel par pixel avec un seuil propre à chaque pixel. Ce seuil (cette valeur de DACL) a été déterminé avec un pas d'environ 500 eV ce qui n'est pas suffisant pour assurer une parfaite homogénéité de la réponse des pixels. Si nous réalisons un champ plat et que nous comparons les intensités mesurées sur chaque pixel, les variations sont

généralement dans la statistique de comptage, mais pour un faible pourcentage de pixels nous pouvons observer des écarts significatifs. Ces variations qui peuvent être relativement moyennées sur des pics de diffraction larges sont plus gênantes sur les pics fins.

Pour pouvoir corriger cet effet, nous devons d'abord obtenir une image de champ plat. Nous avons donc réalisé une série d'images d'un diffuseur Y_2O_3 situé à 200 mm du détecteur pour avoir un éclairage le plus homogène possible du détecteur XPAD (Fig. 2.16).

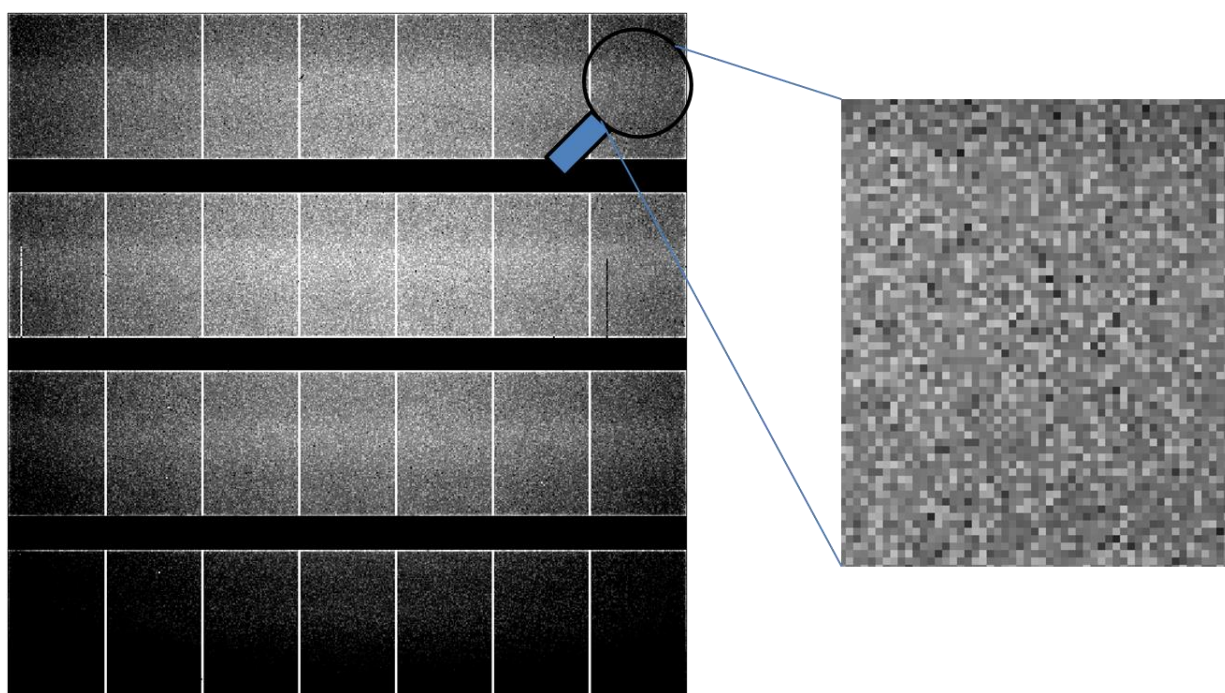


Figure 2.16 : Image de diffusion de Y_2O_3 placée à 200 mm du détecteur XPAD. A droite, agrandissement montrant la granulométrie due à la calibration.

Sur l'image du champ plat, on peut voir deux types d'inhomogénéité. Une petite granulométrie qui représente une variation à l'échelle du pixel (zoom à droite de la figure 2.16) et qui est l'effet que l'on souhaite corriger. Une variation plus importante, à l'échelle de l'image qui est causée par 3 causes dont les effets se mélangent : l'inhomogénéité du faisceau diffusé, la non sphéricité du détecteur et les effets d'angle d'incidence sur les bords du détecteur.

L'effet d'inhomogénéité du faisceau diffusé perturbe l'image blanche mais ne nécessite aucune correction pour les mesures ultérieures. L'effet de non sphéricité du détecteur est pris en compte par les logiciels cristallographique classique. L'effet d'angle d'incidence, négligeable sur les CCD

n'est pas corrigé par les logiciels classiques il faut donc le corriger en amont, c'est l'objet du paragraphe suivant 2.4.

Il faut s'affranchir de ces trois effets avant de pouvoir calculer les corrections de granulométrie. Pour ce faire nous allons déterminer les corrections à partir d'une fenêtre glissante de 11 pixels sur 11 pixels centrée sur le pixel que nous souhaitons corriger. La taille de cette fenêtre est de 1,4 mm sur 1,4 mm, elle est très petite et nous pouvons considérer qu'à cette échelle l'image est homogène en diffusion en sphéricité et en angle d'incidence, et que les seules variations visibles entre les pixels sont dues à la granulométrie. Nous calculons la moyenne des intensités des pixels de cette fenêtre et nous utilisons cette valeur pour normaliser la réponse du pixel central. La valeur (coefficient) ainsi obtenue traduira la façon dont ce pixel répond par rapport à la moyenne des 120 pixels voisins. Si la valeur est 1,05 cela veut dire que le pixel mesure 5% de trop. Nous déplaçons cette fenêtre sur tout le détecteur et obtenons ainsi une image des coefficients de correction. Les valeurs extrêmes de ces coefficients sont 0,9 et 1,1.

Il suffira alors de diviser, pixel par pixel, les images mesurées par cette image des coefficients pour corriger de la dispersion des calibrations entre pixels.

Remarque : s'il y a des pixels froids et surtout des pixels chauds dans la fenêtre de normalisation, cela fausse complètement la moyenne et donc le coefficient de correction. Il faut donc corriger l'image blanche des pixels chauds et froids (en les remplaçant par la moyenne des pixels voisins cf. § 2.3.3) avant de calculer les coefficients de correction. Il faut également tronquer la fenêtre de calcul de la moyenne quand on approche des bords des modules et tenir compte de la surface réelle des pixels, pour les pixels inter *chip* et pour les bords du détecteurs qui comportent des pixels de largeur respectivement 2,57 et 1,08 fois plus grandes que celles des autres pixels.

2.3.5 Correction de l'effet d'incidence : champ plat géométrique

Le matériau du capteur de l'XPAD S270 3.2 est du silicium. Son épaisseur est de 300 μm , ce qui lui confère une efficacité de 37 %, en incidence normale, pour la longueur d'onde de la radiation $K\alpha$ du molybdène. L'efficacité est définie par la proportion des photons absorbés par le capteur par rapport au nombre de photons incidents. Tous les photons absorbés sont comptés, c'est-à-dire convertis en électrons dans le capteur par effet photo électrique.

Comme montré dans le tableau 2.1, la modification de l'épaisseur du capteur permettra d'augmenter logiquement l'efficacité de celui-ci, cette dernière variant avec l'énergie des photons incidents.

<i>Energie photons X</i>	Epaisseur du capteur en μm		
	320	450	1000
<i>5,4 keV (Cr)</i>	94 %	94 %	> 80 %
<i>8,0 keV (Cu)</i>	98 %	98 %	96 %
<i>9,2 keV (Ga)</i>	-	97 %	97 %
<i>12,4 keV (1 Å)</i>	72 %	84 %	97 %
<i>17,5 keV (Mo)</i>	37 %	47 %	76 %
<i>22,2 keV (Ag)</i>	20 %	27 %	50 %

Tableau 2.1 : Efficacité d'un capteur en silicium en fonction de son épaisseur et de l'énergie des photons X incidents.

Une incidence différente de la normale des photons X avec la surface du détecteur conduit à deux effets. Un effet de parallaxe comme le montre le schéma de la figure 2.17, les photons peuvent être détectés non plus par un seul pixel, mais par les 1^{ème} voire 2^{ème} pixels voisins (Hülßen et al., 2005). Cet effet conduit à un décalage de l'intensité mesurée figure 2.18.

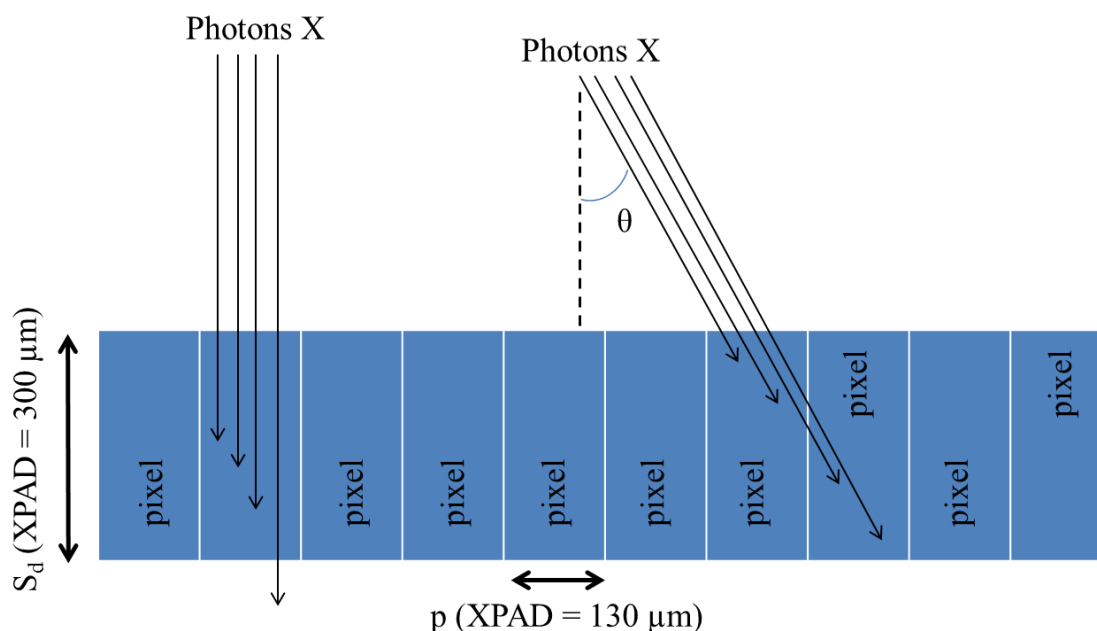


Figure 2.17 : Deux cas d'incidences différentes du faisceau de rayons X : à gauche incidence normale, pas de déplacement du pic, à droite, angle d'incidence θ avec déplacement du pic sur l'image et augmentation de l'absorption dans le silicium.

Le deuxième effet est l'allongement du chemin parcouru par les photons dans le silicium entraînant une absorption plus importante de ceux-ci dans l'épaisseur du capteur et donc une augmentation de son efficacité de détection.

- **La position du pic.** Plus l'angle θ sera important, plus cette position sur l'image mesurée va être « poussée » en dehors de la position d'impact réelle. Dans notre cas avec des distances cristal-détecteur minimales de 50 mm, avec les dimensions de notre détecteur, cet angle peut être de 50° maximum dans les coins du détecteur. Un photon arrivant sur la surface du détecteur sous cet angle pourra être détecté par le pixel premier voisin. L'erreur de position sera donc au maximum de 1 pixel pour les réflexions situées sur les bords du détecteur. $130 \mu\text{m}$ vu à 50 mm conduit à une erreur angulaire de $0,15^\circ$. Cette valeur relativement faible mais non négligeable aura des conséquences sur la précision des prédictions des pics de diffraction d'après la matrice d'orientation. La correction de cet effet est très difficile voire impossible à mettre en œuvre à notre niveau et en première approximation, nous avons décidé de l'ignorer.

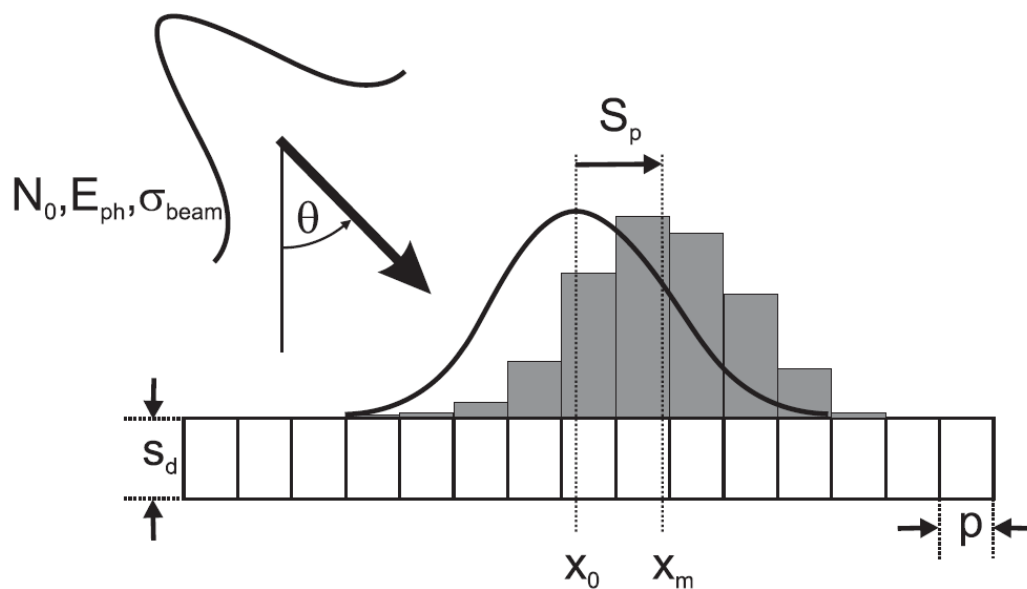


Figure 2.18 : vue schématique du principe de l'effet de parallaxe : le faisceau de rayons X incident sous un angle θ est absorbé par le capteur d'épaisseur S_d . Ceci conduit à un décalage de la position S_p de la distribution d'intensité détectée. (Source : (Hülsen et al., 2005))

- **L'intensité du pic mesuré.** Plus l'angle d'incidence augmente et plus la quantité de photons X absorbés va être importante car la longueur parcourue par les photons incidents dans le silicium augmente. Pour une incidence normale ($\theta=0$), l'absorption est de 37% environ pour l'énergie $K\alpha$

du Mo et une épaisseur de silicium de 300 μm . Cette absorption va augmenter avec l'angle d'incidence comme illustrée par la figure 2.19. Pour mettre en évidence expérimentalement ces variations d'intensité, on a procédé à un balayage du détecteur par le faisceau direct atténué en faisant varier l'angle d'incidence. La distance cristal-détecteur a été fixée à 50 mm. On peut observer une augmentation de l'intensité d'environ 23 % pour les angles d'incidence les plus élevés de l'ordre de 40°. Une approche analytique est également possible en partant des lois d'absorption qui donne un rapport d'intensité en fonction de θ :

$$\frac{I_{\theta}}{I_0} = \frac{1 - e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot (s / \cos \theta)}}{1 - e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot s}}$$

où :

- I_0 est l'intensité mesurée à $\theta = 0$
- $\frac{\mu}{\rho}$ est le coefficient d'absorption du silicium soit : 6,533 cm^2/g à l'énergie $K\alpha$ du Mo
- ρ est la densité du silicium soit : $\rho = 2,33 \text{ g/cm}^3$
- s est l'épaisseur du capteur, pour XPAD3.2 $s = 300 \mu\text{m}$
- θ est l'angle entre la normale au capteur et le faisceau tel que décrit sur la figure 2.14.

Pour notre détecteur XPAD avec l'énergie des raies $K\alpha$ du Mo, la formule simplifiée donne :

$$\frac{I_{\theta}}{I_0} = \frac{1 - e^{-\left(0,4566567 / \cos \theta\right)}}{0,3666} \quad (2.1)$$

La courbe expérimentale obtenue à la figure 2.19 se superpose bien à la courbe théorique obtenue avec cette formule.

Les variations de l'intensité mesurée en fonction de l'angle d'incidence peuvent être importantes pour notre détecteur XPAD (capteur en Si d'épaisseur 300 μm) quand nous travaillons au laboratoire à 17,5 KeV avec une distance cristal-détecteur de 50 mm. Nous devons donc corriger les images de cet effet d'incidence avant de les utiliser dans les programmes d'intégration tels que

CrysAlisPRO ou *APEXII*. Cet effet est important, mais il est très bien corrigé car il suit strictement une loi mathématique bien connue.

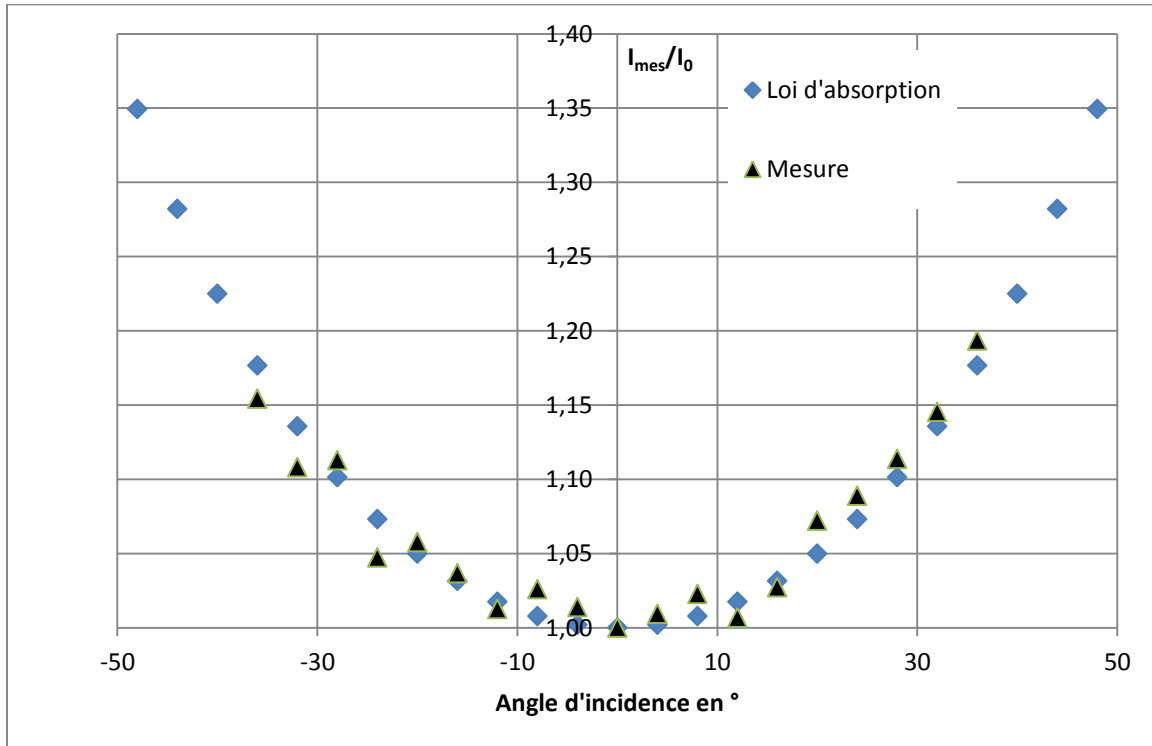


Figure 2.19 : efficacité relative du détecteur XPAD en fonction de l'angle d'incidence de la réflexion mesurée. Mesures effectuées sur le faisceau direct atténué à une distance cristal-détecteur de 50 mm, en bleu, courbe théorique.

Pour corriger les images mesurées de cet effet, il faut les diviser par une image des coefficients de corrections. Cette image des coefficients est obtenue en calculant l'efficacité de détection pour chaque pixel (Fig. 2.20). Cette valeur est calculée (formule 2.1) pixel par pixel en fonction de l'angle d'incidence du faisceau, elle est normalisée par l'efficacité de détection en incidence normale au point d'impact du faisceau direct sur le détecteur. Cette correction se fait de la même manière que pour le champ plat mesuré, c'est pourquoi on appelle cette image champ plat géométrique.

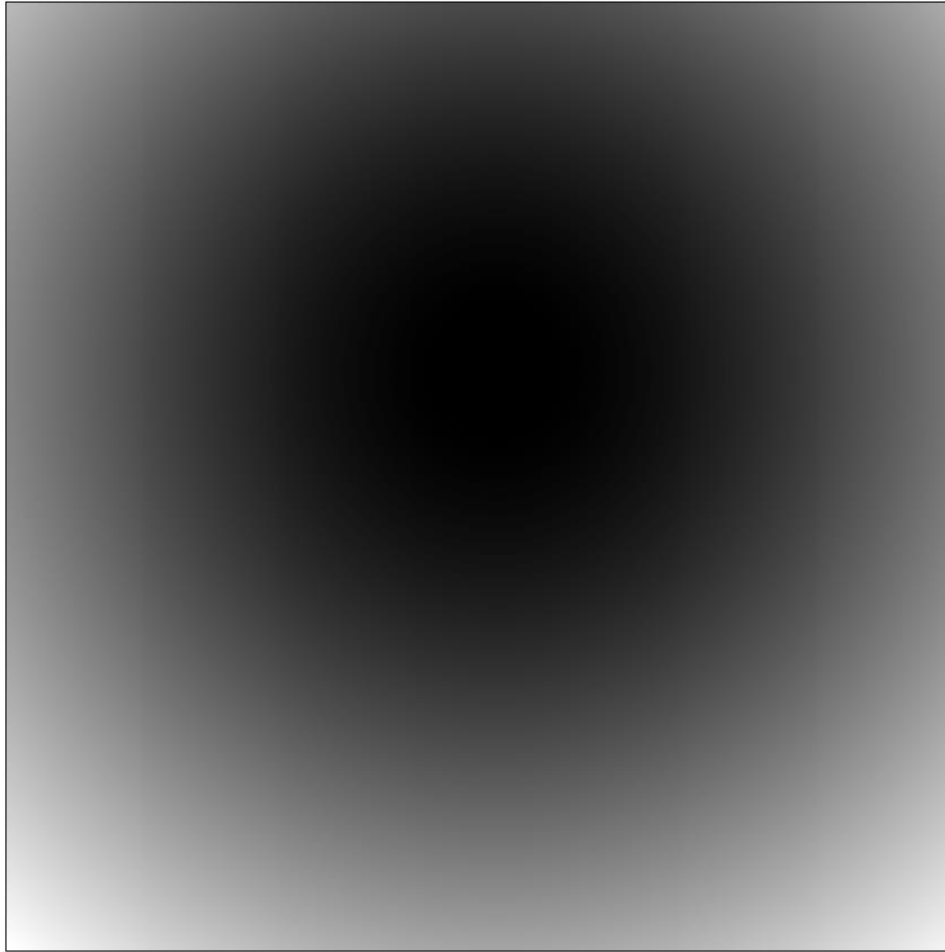


Figure 2.20 : Image des coefficients de correction de champ plat géométrique pour une distance de 50 mm à la longueur d'onde du Mo et un capteur en Si de 300 μm d'épaisseur. En noir au centre de l'image (incidence normale), coefficient 1, dans les coins inférieurs de l'image, coefficient maximal de 1,37.

Remarque : Si la détection à la normale du capteur est déjà à 100% d'efficacité, on n'aura pas ce phénomène car le fait d'allonger le trajet dans le capteur ne pourra plus augmenter l'efficacité. C'est le cas par exemple pour les scintillateurs des détecteurs de types CCD ou APS (CMOS). C'est également le cas pour les détecteurs à pixels hybrides avec des épaisseurs de Si de 1 mm à 17,5 keV (il faudrait 1,5 mm à 22,4 keV). Mais avec de telles épaisseurs, l'effet de parallaxe serait très important, peut-être même prohibitif pour des distances cristal-détecteur courtes. L'idéal serait d'utiliser des détecteurs à pixels hybrides au CdTe ou à l'AsGa qui ont 100% d'efficacité à 17,5 keV avec des épaisseurs de moins de 200 μm .

2.3.6 Synoptique des opérations et corrections effectuées sur les images

Les différentes corrections que l'on vient de voir sont nécessaires afin de pouvoir, entre autre, exploiter les images par les logiciels de réduction de données cristallographiques. On verra dans le chapitre suivant que d'autres opérations sont encore nécessaires, notamment pour lier les informations du goniomètre avec les images. Le synoptique représenté à la figure 2.21 résume ces étapes.

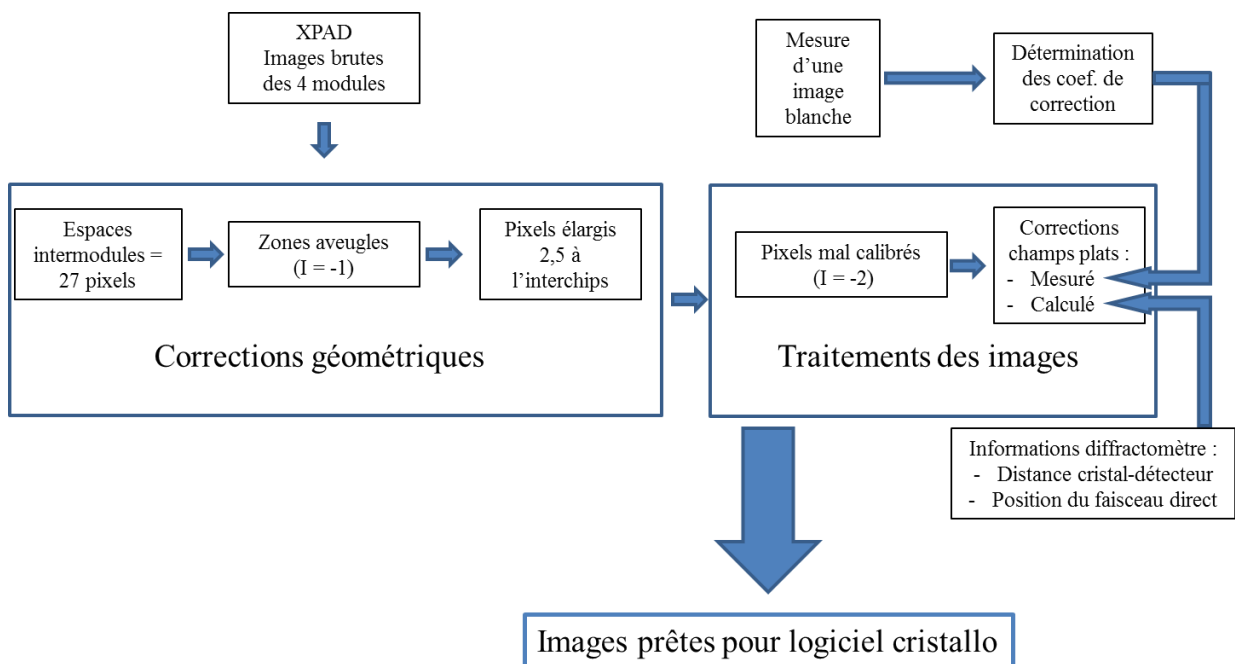


Figure 2.21 : Synoptique des différentes opérations et corrections appliquées sur les images d'XPAD avant leur exploitation par les logiciels de cristallographie

2.4 Architecture électronique du détecteur XPAD et de son ordinateur de contrôle

Un détecteur à pixels hybrides est composé de trois ensembles numérotés ①, ② et ③ sur la figure 2.22. Les deux premiers constituent le détecteur lui-même, le troisième est dans le PC de contrôle, ce troisième ensemble n'est nécessaire que pour les grands détecteurs de plus de deux modules. Pour les petits détecteurs, une petite connexion USB rapide peut suffire.

Le premier ensemble est le : *chip* capteur hybridé au *chip* électronique, par module de 7 *chips*. Cette partie est très petite en taille, à peine 1 mm d'épaisseur sur toute la surface de

détection ; c'est le cœur véritable du détecteur où se trouvent les centaines de milliers de micro détecteurs ponctuels, où se situe toute l'innovation et toutes les particularités des détecteurs pixels. Cette partie, commune à tous les détecteur pixels a été présentée dans le détail au chapitre 1 § 1.7.

Viennent ensuite deux ensembles électronique et micro-informatique qui servent à gérer les micro-détecteurs pixels, à piloter le détecteur et à lire les images. Ces deux parties quoique réalisées avec de l'électronique relativement standard sont néanmoins très importantes car elles peuvent limiter les performances globales du détecteur. Ces parties peuvent être très différentes d'un détecteur pixel à l'autre et amener à des performances très différentes notamment en termes de vitesse de lecture. Ce sont précisément ces particularités qui nous ont amené à choisir le détecteur XPAD plutôt que le détecteur PILATUS il y a cinq ans, car seul XPAD permettait alors de lire les images avec une vitesse de 1 à 2 ms quel que soit la surface de détection et d'avoir un *firmware* personnalisé. Aujourd'hui, la dernière version de détecteurs à pixels hybrides de DECTRIS : EIGER est beaucoup plus performante que le PILATUS (mais à un prix beaucoup plus élevé).

Le deuxième ensemble est composé de l'électronique embarquée dans le détecteur, c'est à dire des cartes électroniques avec les FPGA, de la mémoire rapide SRAM et des interfaces pour les fibres optiques.

Pour XPAD, le choix de la parallélisation massive a été fait ; il y a un FPGA pour chaque module de 7 *chips*. Cela permet une lecture parallèle de tous les *chips* et donc une vitesse de lecture de l'image entière égale à la vitesse de lecture d'un seul *chip*. Ces images lues par les FPGA peuvent alors soit être mémorisées dans la mémoire SRAM à l'intérieur du détecteur, soit être envoyées à l'extérieur du détecteur via un ensemble de fibres optiques. Chaque Carte FPGA gère une connexion avec les fibres optiques pour permettre une lecture en parallèle des modules depuis l'ordinateur de contrôle. Ce choix de un FPGA par module permet aussi de disposer d'une puissance de traitement importante à l'intérieur du détecteur. Le *firmware* de ces FPGA est développé par la société ImXPAD qui peut proposer une personnalisation du traitement des images à l'intérieur du détecteur (voir mode IPI dans le paragraphe suivant).

Le troisième ensemble est constitué d'une carte opto-électronique commerciale pouvant gérer plusieurs paires de fibres optiques et les *firmwares* et *softwares* associés. Cette carte, constituée par des interfaces fibres optiques, un FPGA et de la mémoire rapide, est insérée dans le PC de contrôle. Le Centre de Physique des Particules de Marseille (CPPM), a développé le *firmware* de cette carte. Ce *firmware* permet de gérer la communication avec XPAD via les fibres optiques, de

gérer XPAD en dialoguant avec le *firmware* présent à l'intérieur de XPAD et en utilisant les fonctions de ce *firmware* interne, d'envoyer les fichiers de calibrations au détecteur, de lire les images issues du détecteur. Ces images sont stockées dans la mémoire rapide de la carte et peuvent ensuite être envoyées à la mémoire centrale de l'ordinateur par DMA (*Direct Memory Access*). Tout ce système permet une lecture rapide de l'image quel que soit la taille du détecteur. Ce *firmware* permet également à la carte de dialoguer avec le microprocesseur de l'ordinateur via les bus système. Le CPPM a développé un *driver* pour ce couple carte/*firmware* et une bibliothèque de fonction en C (XPIX). Cette bibliothèque de fonction est appellable par le programme utilisateur en C et elle permet d'accéder aux fonctions implémentées dans le *firmware* ImXPAD du détecteur. La société ImXPAD nous a livré le détecteur avec un logiciel en C qui gère à haut niveau toutes les fonctions du détecteur en appelant la bibliothèque XPIX. Nous disposons des sources de ce logiciel, ce qui nous a permis de le modifier pour pouvoir interfacer l'utilisation du détecteur avec nos expériences. On peut soit modifier directement ce logiciel, soit le reprendre partiellement en gardant les parties qui gèrent l'enchaînement des commandes XPIX avec les bonnes syntaxes et les bons paramètres, pour reconstruire un nouveau logiciel utilisateur au besoin.

Remarque importante sur la dynamique et sur la vitesse de lecture : Avec le *chip* XPAD3, la dynamique de comptage est séparée en deux parties. Au niveau du *chip* électronique, le comptage se fait, pour chaque pixel, sur 12 bits avec un 13^{ème} bit dit de débordement. Ce 13^{ème} bit est lu régulièrement (typiquement toutes les 4 ms), pendant l'acquisition d'une image longue, par le FPGA qui va compter ce bit de débordement pour chaque pixel et le sauvegarder sous la forme d'une image intermédiaire qui sera donc constituée des bits de poids forts. A la fin de l'acquisition, le FPGA va aller lire les 12 bits du *chip* qui vont constituer les bits de poids faibles de l'image finale. Ces 12 bits de poids faibles sont mis à la suite des bits de poids fort (comptage du 13^{ème} bit) mémorisées dans l'image intermédiaire pour constituer l'image finale. On peut choisir à l'écriture du *firmware* du FPGA combien de bit de dynamique on veut pour l'image intermédiaire. Typiquement l'image intermédiaire est de 20 bits ce qui donne au final une dynamique de $12 + 20 = 32$ bits. Pratiquement il n'y a "aucune" limite à la taille de l'image intermédiaire, mais avec 32 bits on peut déjà compter 4 milliards de photons par pixel ce qui devrait suffire.

Avec une vitesse de rafraichissement du 13^{ème} bit de 4 ms, on peut compter 4096 photons par pixels en 4 ms soit 1 million de photons par seconde, ce qui est au-delà de la limite du taux de comptage maximum autorisé (temps mort, linéarité).

La fréquence maximale d'acquisition des images de 750 Hz est donnée pour des images de 12 bits, lues directement sur les chips sans passer par une image intermédiaire. Notons qu'à cette vitesse d'acquisition, on ne peut pas saturer les 12 bits. Si l'on veut utiliser des images de 32 bits, en fonction des expériences que l'on souhaite réaliser, on peut choisir entre une lecture moins rapide des images ou bien un stockage rapide des images dans la mémoire SRAM du détecteur (environ 500 images). Pour faire des collectes en mode *shutterless*, c'est un de ces 2 modes qu'il faudra choisir (chapitre 3 § 3.7). Pour nos expériences en temps résolu, avec des images 32 bits, nous avons opté pour une troisième solution présentée dans le paragraphe suivant.

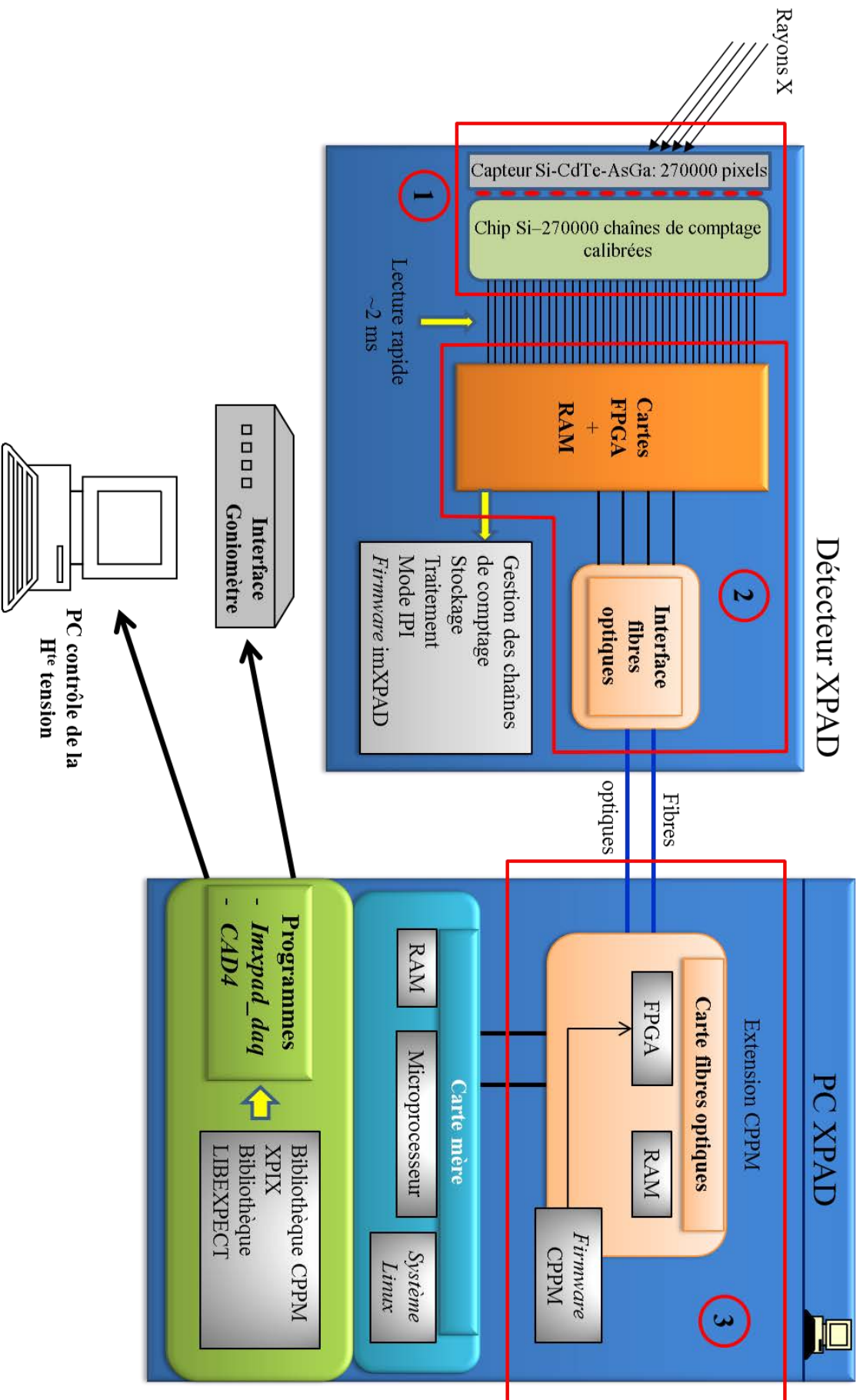


Figure 2.22 : Synoptique de l'architecture électronique et informatique du détecteur XPAD.

2.5 Micrologiciel (*firmware*) Image-Plus-Image

La réalisation d'expériences de Diffractions des Rayons X (DRX) de type pompe-sonde nécessite un mode de fonctionnement stroboscopique. On applique une contrainte périodique sur le cristal et on vient faire plusieurs mesures d'images de diffraction pendant un cycle de contrainte. Cette série de mesures est répétée périodiquement de manière synchrone avec l'application de la contrainte. On considère que la réponse est toujours la même pour chaque cycle de contrainte et l'on accumule (par sommation) les réponses. La méthode classique en DRX consiste à prendre une image différente pour chaque contrainte appliquée sur l'échantillon pendant un cycle et à sommer ultérieurement les images de manière à obtenir au final autant d'images qu'il y a de contraintes appliquées et ce quel que soit le nombre de cycles de contraintes. Avec un détecteur pixel travaillant au niveau de la milliseconde, le nombre d'images peut très rapidement devenir extrêmement important et poser problème. Nous avons utilisé la possibilité d'adaptation du *firmware* des FPGA dans le détecteur (voir Chap.1 § 1.7.5) pour simplifier nos expériences en temps résolu.

Le *firmware* IPI spécialement développé par le CPPM puis par la société ImXPAD répond à notre cahier des charges à savoir :

- Traiter 4 images correspondant à 4 contraintes périodiques et les sauvegarder à l'intérieur du détecteur.
- Sommer les images issues des cycles successifs de 4 contraintes sur l'image correspondante parmi les 4 images stockées (*multiplexage-stacking*).
- Répéter cette opération sur des milliers de cycles de contraintes pour au final ne lire sur l'ordinateur que les 4 images résultantes.

Toutes ces opérations sont synchronisées sur les contraintes exercées par un signal électrique utilisateur (*gate*).

Le fonctionnement du *firmware* IPI (Image Plus Image) est détaillé à la suite, son utilisation l'est dans le chapitre 5.

Le mode Image-Plus-Image (IPI) dont le chronogramme est montré à la figure 2.23, fonctionne de la manière suivante (Fertey et al., 2013). La première contrainte (première valeur de tension appliquée par exemple pour les mesures sous champ électrique) est appliquée sur l'échantillon pendant une durée T_w (valeur typiquement de plusieurs millisecondes). Durant cette phase, le

détecteur est activé pendant une fenêtre temporelle T_m plus petite que T_w pour enregistrer une image de diffraction des rayons X correspondant à la première contrainte. Le contrôle de cette fenêtre T_m se fait par l'envoi d'un signal de *gate* (*shutter* électronique) synchronisé avec l'expérience.

A la fin de l'enregistrement, cette image est lue (temps de lecture T_r , *readout time*) et ensuite accumulée (*stacked*) par une simple sommation dans le canal (image) de la mémoire SRAM correspondant à ce premier état de l'échantillon (temps de sommation (*stacking time*) T_s). Pour le détecteur XPAD3.2 (deuxième version du *firmware* IPI), les processus de lecture et de *stacking* sont dissociés. L'acquisition peut être de nouveau activée dès que la lecture du *chip* (module) est terminée car le multiplexage et la sommation (*stacking*) ne concerne que le FPGA et la SRAM, pas le *chip* (module) (Figure 2.24). Dans ce cas, le temps pendant lequel le détecteur ne peut acquérir le signal se limite au temps de lecture du *chip* (module).

Dans le cas de l'expérience sous champ électrique, un intervalle de temps T_e court (délais avant de lancer l'acquisition) est réservé au début de chaque application du champ sur l'échantillon pour éviter de mesurer pendant l'état transitoire. Pour le détecteur XPAD 3.2, le temps de lecture est suffisamment court (1,7 ms) pour être dans cet intervalle T_e ; l'intégralité du procédé IPI peut donc être réalisée sans perte de temps au niveau de l'expérience en elle-même. Le processus de sommation prend quant à lui 3,7 ms ; le cycle global ne peut donc pas être plus court que 6 ms.

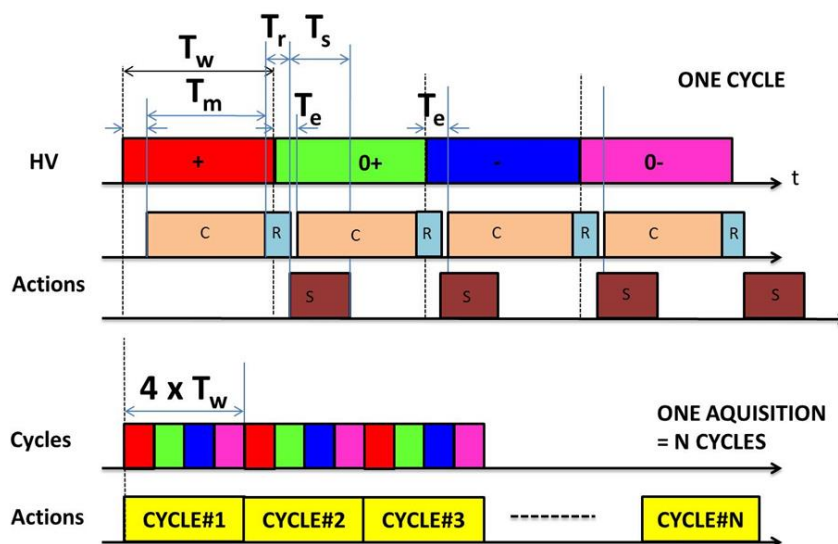


Figure 2.23: Chronogramme du mode IPI. C = Comptage, R = Lecture (reading), S = Sommation (summing). T_w , T_m , T_r , T_s et T_e sont les fenêtres de temps telles que décrites dans le texte.

Le processus mis au point ici est très performant car il demande d'acquérir, de traiter et de stocker une image dans la mémoire SRAM en un temps de l'ordre de quelques millisecondes. Typiquement, à chaque mesure, nous allons acquérir plusieurs milliers d'images qui sont multiplexées et sommées à l'intérieur du détecteur, nous ne lisons et stockons au final que 4 images à chaque fois, ce qui un gain considérable en terme d'encombrement et de traitement.

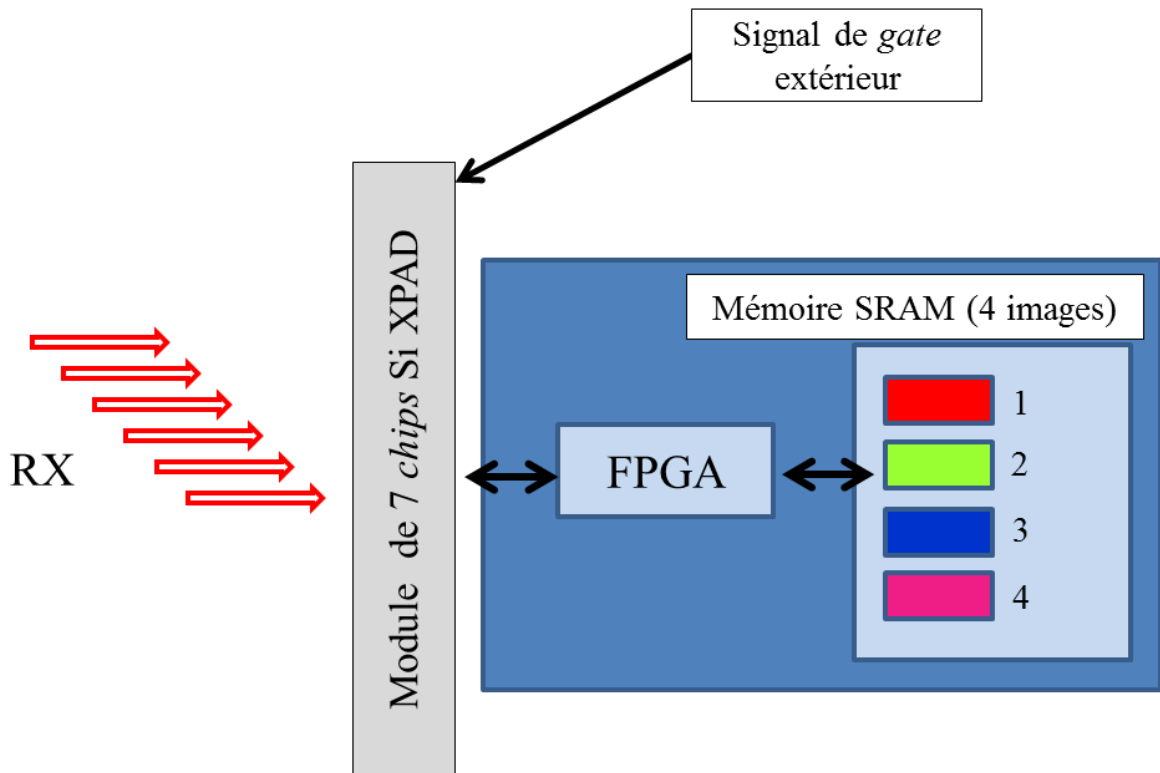


Figure 2.24 : Architecture de traitement IPI d'un module du détecteur XPAD. Elle est organisée autour d'un FPGA (CYCLONE – ALTERA) avec un processeur NIOS dédié (ALTERA TM) qui prend en charge toutes les tâches de calculs. Une mémoire rapide SRAM est utilisée pour stocker les images en construction.

Avec le *firmware* IPI le 13ème bit, bit de débordement ne peut pas être utilisé, il faut donc être prudent et ne pas dépasser un nombre de photons égal à 4096 (12 bits) pendant le temps T_m afin de ne pas risquer la saturation du pixel.

Le chapitre suivant, chapitre trois, décrit la réalisation du diffractomètre prototype et comment le détecteur XPAD a été intégré sur ce diffractomètre pour permettre de réaliser des mesures de DRX en mode 'classique' et en mode 'temps résolu'.

CHAPITRE 3

Diffractomètre prototype du laboratoire réalisé avec le détecteur XPAD

3.1 Introduction

Le boîtier et le logiciel d'acquisition des images du détecteur XPAD décrits au chapitre précédent n'ont pas été conçus pour être utilisés sur un diffractomètre de laboratoire. Les logiciels de pilotage et de traitement des images des diffractomètres de laboratoire ne sont pas prévus pour un détecteur à pixels hybrides. Cette thèse a débuté avec l'arrivée du détecteur XPAD au laboratoire fin 2011. A cette époque, dans le domaine scientifique, les détecteurs à pixels hybrides n'étaient utilisés que sur les lignes de lumière synchrotron qui disposent de moyens techniques et humains importants pour les mettre en œuvre. Il nous a donc fallu réaliser ces opérations d'adaptation afin de pouvoir utiliser XPAD au laboratoire pour des mesures de diffraction des rayons X. Ce sont les différentes étapes de ce travail qui seront présentées dans ce chapitre.

3.2 Montage mécanique du diffractomètre prototype

La réalisation de mesures de diffraction d'échantillons monocristallins avec un détecteur bidimensionnel nécessite l'enregistrement de plusieurs centaines voire de plusieurs milliers d'images ; une automatisation de ce processus est donc nécessaire. Les mouvements du goniomètre (positionnement et balayages angulaires) doivent être coordonnés à l'enregistrement des images de diffraction. Nous avons donc décidé d'utiliser en le transformant le diffractomètre automatique quatre cercles Nonius MACH3 du laboratoire CRM² qui était muni à l'origine d'un détecteur ponctuel pour l'équiper du détecteur bidimensionnel XPAD. Les différentes parties du diffractomètre prototype ainsi réalisé sont détaillées à la figure 3.1.

Il a fallu concevoir et réaliser un support mobile pour le détecteur XPAD ; il est constitué d'un rail de translation équipé d'une vis sans fin de positionnement, lui-même fixé sur le bras tournant autour de l'axe θ du goniomètre. Ce rail permet un ajustement manuel de la distance cristal-détecteur de 40 à 250 mm.

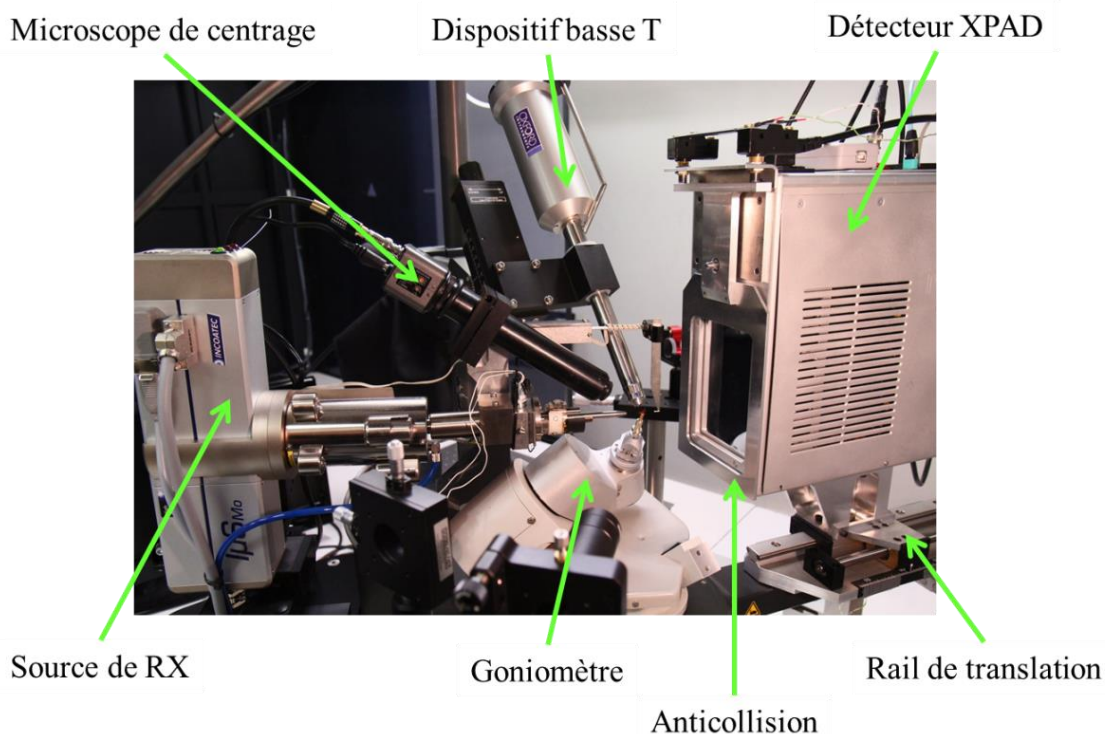


Figure 3.1 : Diffractomètre prototype réalisé au laboratoire sur la base d'un diffractomètre Bruker-Nonius MACH3 à détecteur ponctuel.

Afin de sécuriser les mouvements du goniomètre et de stopper net ces derniers en cas de collision du détecteur avec n'importe quelle partie en mouvement, j'ai également conçu et fait réaliser un dispositif anticollision pour le détecteur. Il est constitué d'un cadre en aluminium, monté sur une rotule et entourant la fenêtre d'entrée en mylar, et de deux connecteurs montés en parallèle et situés sur la partie supérieure de la face avant du détecteur. En cas de collision, le cadre métallique actionne l'un ou l'autre des connecteurs ce qui a pour effet de fermer un circuit électrique qui coupe l'alimentation électrique des moteurs du goniomètre. Ces deux réalisations, montage du détecteur XPAD sur un rail coulissant et fabrication du système anticollision ont été réalisées par Cyril Palin, à l'atelier de mécanique du laboratoire CRM². Un microscope équipé d'une caméra vidéo analogique a été ajouté sur le diffractomètre pour permettre le centrage de l'échantillon dans le faisceau, ainsi qu'un dispositif à jet d'azote gazeux pour faire des mesures à basse température (de l'ambiante à 90K)

Les premières expériences ont été réalisées avec une source de rayons X de type anode tournante (FR591 Bruker Nonius) à la longueur d'onde du molybdène. Cette source quoique assez puissante, avait plus de vingt ans et posait trop de problèmes de maintenance. Nous avons préféré la remplacer par une source moins puissante, mais beaucoup plus fiable et facile à régler. Nous avons

opté pour un tube microfoyer de marque Incoatec à anticathode de molybdène délivrant un faisceau quasi monochromatique ($K\alpha_1$ et $K\alpha_2$) d'une longueur d'onde moyenne de 0,71073 Å. La puissance nominale de ce générateur est de 50 W soit une tension accélératrice de 50 kV et un courant sur le filament de 1 mA. L'adaptation de cette nouvelle source de RX sur le diffractomètre et son intégration dans l'enceinte de radioprotection existante a été réalisée pendant la thèse en collaboration avec les sociétés Bruker-AXS et Incoatec.

3.3 Méthode de collecte/acquisition des images avec XPAD

3.3.1 Mesures 'classiques' de diffraction

Ce que j'entends ici par mesures 'classiques', est le fait de mesurer un échantillon qui reste dans le même état stable ou métastable pendant les quelques heures ou quelques jours nécessaires aux mesures de diffraction. Sont exclues de ce type de mesures, toutes les expériences résolues en temps pour lesquelles on cherche à étudier, avec les rayons X, l'évolution de l'échantillon au cours de la mesure soumis à une contrainte extérieure. Avec ce mode 'classique', nous entendons exploiter principalement les qualités de dynamique et de très faible bruit d'XPAD pour réaliser les mesures précises à haute résolution qui seront présentées dans le chapitre 4.

La figure 3.2 donne le schéma de fonctionnement du diffractomètre XPAD en mode 'classique'. Le détecteur XPAD est piloté par un ordinateur via une connexion par fibre optique. Dans l'ordinateur se trouve une carte optoélectronique avec FPGA et mémoire. Le *firmware* de cette carte a été réalisé au Centre de Physique des Particules de Marseille (UMR 7346) qui a également développé une bibliothèque sous linux (XPIX) pour gérer le détecteur. Cette bibliothèque permet de gérer les calibrations, les paramètres de mesures et l'acquisition des images de XPAD. Les images sont d'abord stockées sur la mémoire tampon de la carte avant d'être envoyées sur la mémoire de l'ordinateur par DMA (*Direct Memory Access*). Un logiciel en C, développé par la société ImXPAD et utilisant la bibliothèque XPIX, permet à l'utilisateur de gérer et d'utiliser le détecteur. Ce logiciel a été développé pour l'utilisation simple du détecteur, non intégré dans un diffractomètre, c'est à dire qu'aucune fonction de pilotage du diffractomètre n'y est associée et a fortiori aucune fonction d'optimisation des stratégies de collectes. Pour réaliser notre diffractomètre expérimental, nous avons dû utiliser le logiciel XPAD (Imxpad_daq) en le modifiant pour l'adapter à nos besoins, et le logiciel CAD4 qui gère le diffractomètre Nonius MACH3. Le programme CAD4 étant au départ écrit pour collecter des données avec un détecteur ponctuel, nous avons dû, à partir des commandes existantes de positionnement et de scan, créer

des routines adaptées à la collecte de données avec un détecteur bidimensionnel. Par exemple, il nous fallait pouvoir enchaîner automatiquement plusieurs séries de scans selon l'axe ω , mais avec des angles φ et κ différents (voir les stratégies de mesures utilisée au chapitre 4). Pour faire fonctionner ensemble ces deux logiciels, que nous avons adaptés à nos besoins, nous avons utilisé la bibliothèque Libexpect sous linux. Cette bibliothèque permet de lier ensemble des programmes en utilisant les *pipes* (tubes) et les entrées-sorties standards. Le logiciel Imxpad_daq est le processus père qui lance le logiciel CAD4 en processus fils, la sortie standard (stdout) de Imxpad_daq est reliée via un *pipe* (tube) à l'entrée standard (stdin) de CAD4, ce qui permet au processus père d'envoyer des commandes au processus fils. La sortie standard (stdout) de CAD4 est reliée via un *pipe* (tube) à l'entrée standard (stdin) de Imxpad_daq ce qui permet au processus père de recevoir les réponses du processus fils.

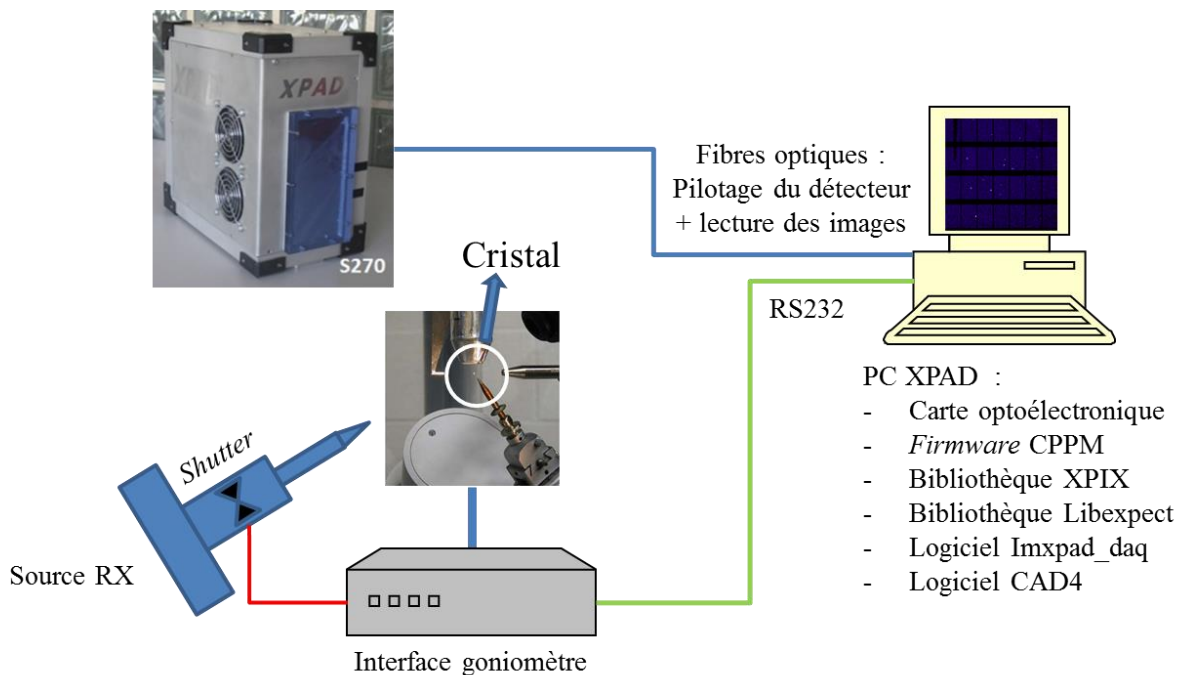


Figure 3.2 : Schéma de fonctionnement du diffractomètre XPAD en mode 'classique'

La méthode la plus employée sur les diffractomètres de laboratoire pour les mesures de monocristaux est la suivante. (Arndt & Wonacott, 1977). On collecte automatiquement avec le détecteur des images prises pendant des oscillations successives du monocristal selon un axe de rotation du goniomètre. Les durées d'exposition vont de quelques secondes à quelques minutes. En général, l'axe de rotation est l'axe vertical ω pour faciliter le traitement des images car il est

perpendiculaire au faisceau. En effet, dans ce cas, il est facile de prédire et d'exclure les zones du détecteur pour lesquelles les réflexions seront mal mesurées. (Azároff, 1955 et Azároff, 1956). Typiquement, pour un détecteur de la taille d'XPAD, plusieurs centaines d'images sont nécessaires à la résolution d'une structure cristalline alors qu'une mesure à haute résolution pour modéliser la densité électronique demandera plusieurs milliers d'images.

La largeur des oscillations effectuées par le cristal pour chaque image est comprise entre quelques dixièmes de degrés et quelques degrés. C'est un choix généralement conditionné par la largeur du pic de Bragg qui dépend de la précision de l'instrument et de la mosaïcité du cristal. Ce choix dictera alors le type d'algorithme qui sera utilisé pour extraire l'intensité des pics de diffraction sur les images.

On peut réaliser la mesure de deux façons différentes :

- Si on mesure avec des largeurs de scans assez importantes (c'est-à-dire plus que deux fois supérieures à la largeur de pic), un pic de Bragg ne sera généralement observé que sur une seule image (cf. Fig. 3.3). On pourra alors en mesurer son intensité en procédant à une simple intégration en sommant l'intensité présente sur chaque pixel constituant le pic de diffraction.

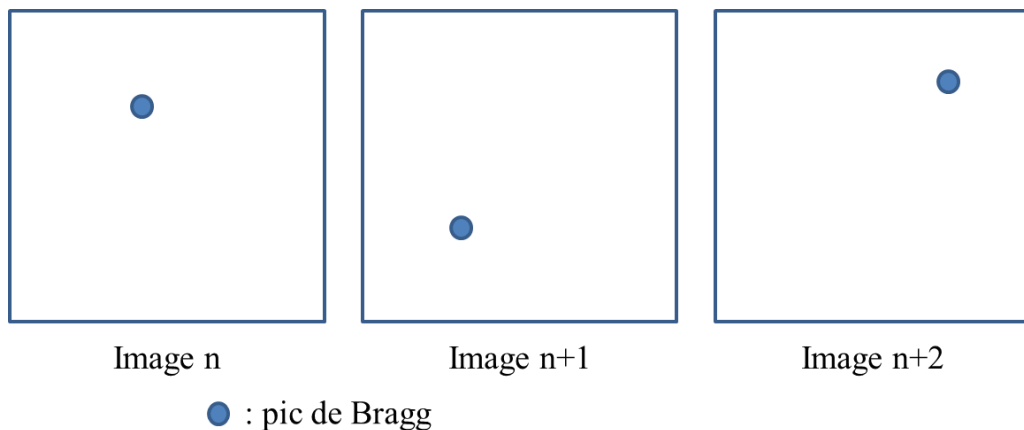


Figure 3.3 : Images de diffraction successives obtenues avec un pas angulaire de mesure supérieur à la largeur de raie du cristal. Chaque réflexion n'est présente que sur une seule image.

- Si la collecte des images se fait avec des pas angulaires assez fins, de l'ordre de 0,1 à 0,5°, soit moins de la moitié de la largeur de pic, on parle alors de « *fine slicing* ». L'intensité d'un même pic de Bragg sera étalée sur plusieurs images successives (Fig. 3.4). On intègre alors l'intensité non plus sur une surface mais sur un volume, en tenant compte de la troisième dimension dans la direction de l'angle de rotation.

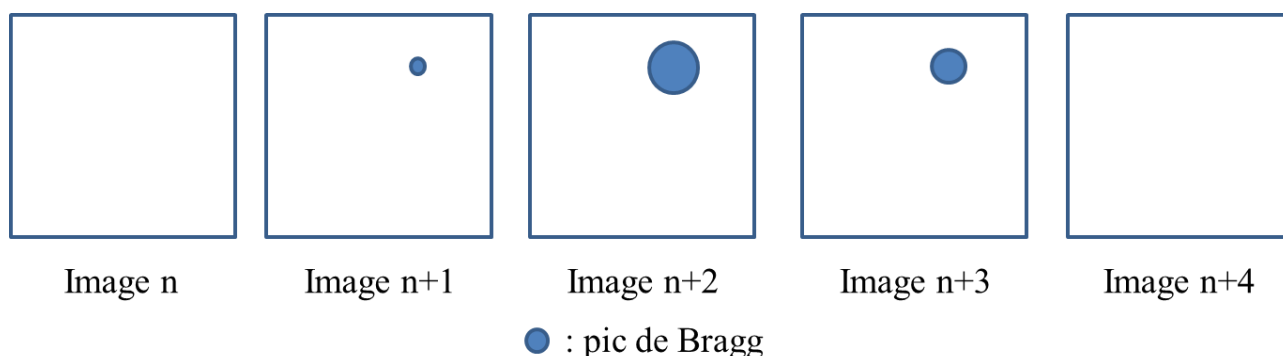


Figure 3.4 : Images de diffraction successives obtenues avec un pas angulaire de mesure inférieur à la largeur de raie du cristal, *fine slicing*. La même réflexion est présente sur plusieurs images mais avec des intensités différentes.

La méthode de *fine slicing* est intéressante pour différentes raisons (Pflugrath, 1999). D’abord, on améliore la précision sur le positionnement des pics de diffraction dans la direction de l’angle d’oscillation réalisé, ce qui a pour effet d’améliorer la matrice d’orientation du cristal et donc les paramètres de maille de celui-ci. Ensuite, on évite la superposition éventuelle de pics de diffraction de réflexions différentes mais proches dans l’espace réciproque (cas des grands paramètres de maille pour les cristaux de protéines par exemple). Le *fine slicing* permet de reconstruire le profil du pic dans la troisième dimension, car un échantillonnage plus ou moins fin est possible dans cette direction sur plusieurs images successives. On peut avoir ainsi une meilleure estimation de l’intensité intégrée. Les logiciels utilisant des algorithmes basés sur le *profile fitting* tirent profit de collectes d’images réalisées avec cette méthode (XDS, SAINT, etc.). Beaucoup étudiée et utilisée pour optimiser les mesures de cristaux de protéines (Hasegawa et al., 2009), elle peut donner également de très bons résultats avec des petites molécules pour les mesures à haute résolution (Jarzembska et al., 2014). Le *fine slicing* présente néanmoins quelques inconvénients qui peuvent même s’avérer rédhibitoire dans le cas de faibles oscillations ($0,1^\circ$): augmentation du temps de collecte, diminution du rapport signal/bruit, *jitter* mécanique (imprécision du repositionnement des moteurs du goniomètre). La solution idéale est le mode *shutterless* qui permet de faire du *fine slicing* à la volée en évitant les problèmes précités (voir le paragraphe 3.7 en fin de chapitre), mais ce mode est impossible à réaliser avec les détecteurs CCD.

Dans le cas de notre diffractomètre expérimental équipé du détecteur XPAD, et compte tenu de la mosaïcité moyenne de nos cristaux conduisant à une largeur de pic de quelques dixièmes de

degrés, nous avons utilisé la première méthode. La largeur d'oscillation est de 1° ou plus, c'est à dire, des oscillations assez larges, supérieures à deux fois la largeur de pic des cristaux mesurés. Ce choix a également été fait pour la raison suivante. Les algorithmes d'extrapolation des profils dans la 3^{ème} dimension en mode *fine slicing* sont optimisés pour des données issues des détecteurs CCD qui ont des caractéristiques extrêmement différentes des données issues des détecteur pixels et nous n'avons pas l'assurance que cela n'introduira pas de distorsion dans l'estimation des intensités.

Remarque : le *firmware* IPI qui est chargé en mémoire dans les FPGA de notre détecteur est spécialement adapté aux expériences en temps résolu. En chargeant le *firmware* standard dans notre détecteur nous pourrions accéder directement au mode *shutterless*, cela fera l'objet d'un prochain développement sans passer par l'étape intermédiaire du mode *fine slicing* standard (voir le paragraphe 3.7 en fin de chapitre)

3.3.2 Mesures en temps résolu : exemple de la diffraction sous champ électrique commuté

Dans le cas des mesures en temps résolu, le cristal évolue dans le temps sous l'application d'une contrainte extérieure (Champ électrique, excitation LASER, etc.). Il passe rapidement par différents états au cours de la mesure. Le défi consiste à mesurer rapidement les positions et les intensités des pics de Bragg diffractés alors que le cristal est dans un de ces états. Le plus souvent, afin d'accumuler suffisamment de signal, l'expérience doit être réalisée de façon stroboscopique, (expérience de type pompe-sonde). Dans ce cas, on répète n fois l'expérience en enregistrant à chaque fois une image correspondant à un état donné du cristal. Ces images sont ensuite sommées entre elles pour chaque état du cristal. Ces expériences sont possibles grâce à l'existence du *shutter* électronique (*gate* à 150ns) et de la lecture rapide (jusqu'à 1 ms) des détecteurs pixels. Dans le cas du détecteur XPAD, la possibilité de faire réaliser un *firmware* spécifique est un avantage. Par exemple, le *firmware* IPI développé spécialement pour nos expériences nous permet de multiplexer et sommer les images à l'intérieur du détecteur, sur plusieurs milliers de cycles pompe-sonde, et de ne lire au final que les 4 images résultantes.

L'absence totale de bruit des détecteurs à pixels hybrides permet de sommer plusieurs milliers d'images en conservant rigoureusement une statistique de Poisson (cf. § 3.6.4 de ce chapitre).

Ce mode de mesure en ‘temps résolu’ nécessite la synchronisation parfaite de plusieurs parties du diffractomètre entre elles : détecteur XPAD, goniomètre MACH3, les contraintes appliquées sur le cristal (champ électrique, excitation laser...). La figure 3.3 (Guillot et al., 2002, 2004; Fertey et al., 2013) présente le schéma du montage développé au laboratoire pour réaliser les expériences sous champ électrique (détaillées dans le chapitre 5). Un montage similaire est utilisé pour les expériences de photo-cristallographie actuellement en cours au laboratoire (thèse de N. Casaretto).

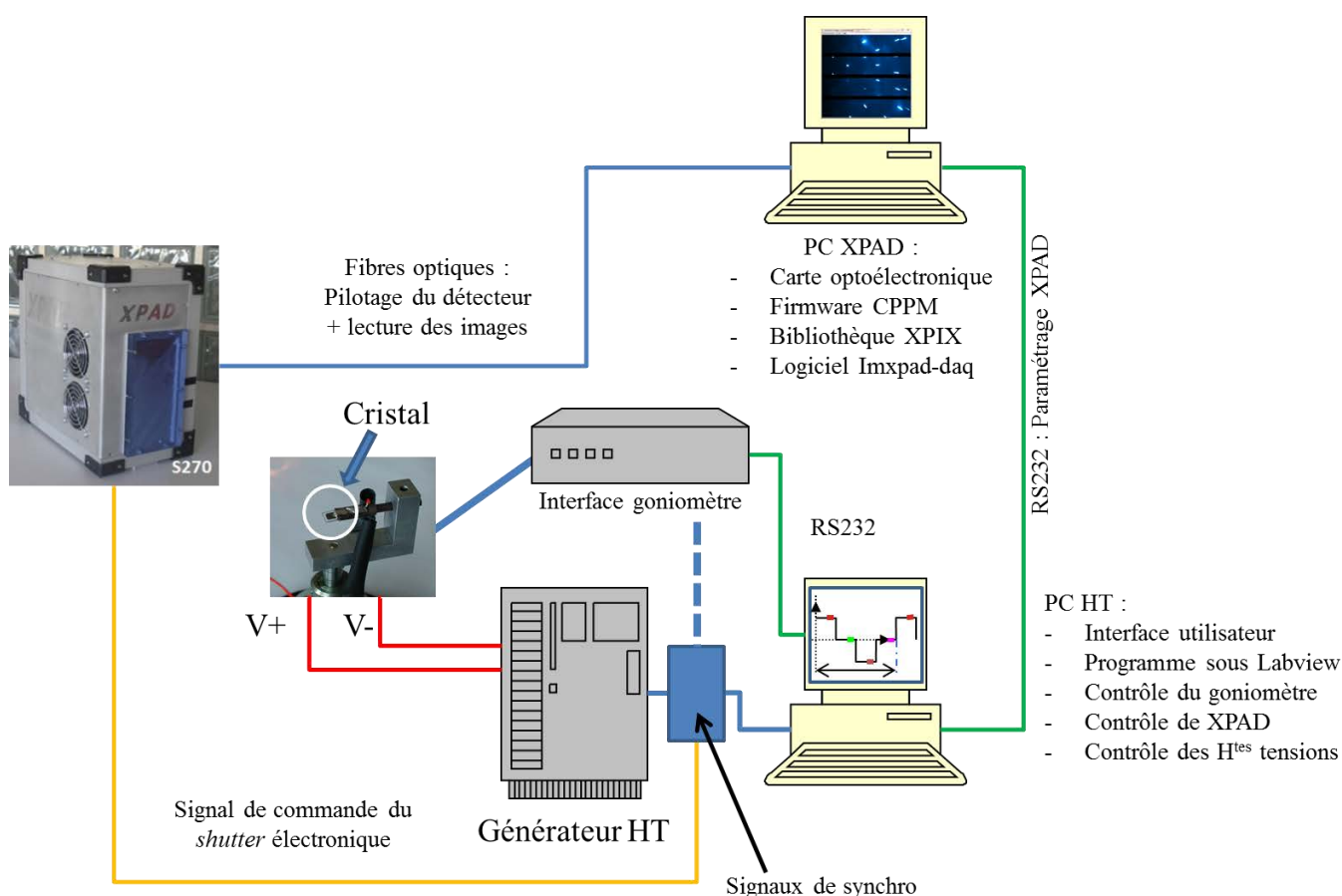


Figure 3.3 : Schéma de fonctionnement du diffractomètre XPAD en mode ‘temps résolu’ ici pour le cas des mesures sous champs électriques.

Deux ordinateurs sont nécessaires au pilotage de l’expérience. Un ordinateur ‘maître’ (nommé PC HT Labview sur la figure 3.3) dans lequel sont insérées des cartes électroniques de National Instrument (une carte généraliste d’entrée/sortie numérique et analogique et deux cartes comportant chacune 8 compteurs). Sur ce PC tourne un logiciel, développé sous LabView, qui sert à gérer l’électronique des cartes intégrées dans le PC ainsi que l’électronique basse et haute tension à l’extérieur du PC.

Ce logiciel permet de contrôler :

- l'interface utilisateur
- l'électronique du dispositif
- la génération des contraintes haute tension
- les impulsions de *gate* (*shutter* électronique)
- les moteurs du goniomètre (via RS232)
- l'utilisation de XPAD (via RS232 et le PC XPAD)

La prise de contrôle directe de l'interface électronique du goniomètre via la liaison RS232 n'a pas été aisée, elle fut donc limitée aux commandes de base nécessaires à l'expérience.

Le programme `Imxpad_daq` qui gère XPAD fut adapté pour scruter la liaison RS232 et fonctionner en mode esclave du logiciel sous LabVIEW

Un autre logiciel a été également développé sous LabVIEW pour traiter les images, corrections, intégration, indexation etc. Ces traitements sont spécifiques aux images issues des mesures sous champ électriques.

Pour profiter pleinement de l'intérêt d'un détecteur bidimensionnel pour réaliser des mesures de diffraction sous champ électrique, il faut mesurer le plus grand nombre possible de réflexions en un minimum de temps, et pour éviter les erreurs que les taches de diffraction soient sur une seule image. C'est pourquoi nous travaillons avec des largeurs de scans de plusieurs degrés pour réaliser ces mesures (typiquement 5°).

3.4 Traitement des données

3.4.1 Choix du programme d'intégration

Il existe un large choix de programmes qui permettent de traiter des images de diffraction des rayons X : HKL2000, EVALCCD, XDS, *CrysAlisPRO*, Apex2, etc. Chacun propose des spécificités propres, mais tous ont en commun le fait qu'ils ont été créés et développés pour intégrer des intensités sur des images de diffraction mesurée avec des détecteurs à détection indirecte ne faisant pas de comptage de photon (cf. Chapitre 1). On peut quand même les utiliser pour traiter les images d'XPAD et les résultats obtenus sont très satisfaisants. Néanmoins, il est nécessaire de se poser des questions sur la pertinence des méthodes d'intégration utilisées par ces logiciels appliquées aux détecteurs à pixels hybrides. En particulier, pour l'estimation des erreurs

sur les intensités, car si les mesures par intégration analogique dans des puits de potentiels sont très bruitées, les mesures par comptage de photon ne le sont pas du tout.

Pour intégrer les images du détecteur XPAD, il nous faut un programme qui puisse gérer une stratégie de mesure avec des angles kappa (κ) différents pour atteindre la complétude des mesures de diffraction sur des cristaux de petites molécules. C'est pour cette raison que le programme XDS (Kabsch, 1988, 2010) a été éliminé, et ce malgré l'existence dans ce logiciel de formats spécifiques pour les détecteurs à pixels hybrides (format pour Pilatus). Ce programme est plutôt utilisé pour le traitement de données de diffraction de cristaux de protéines pour lesquelles il donne de très bons résultats y compris avec des détecteurs à pixels hybrides (Mueller et al., 2012). Nous ne l'avons pas utilisé pour XPAD.

Actuellement, les deux programmes permettant le traitement de jeux de données multi- κ les plus utilisés sont *CrysAlisPRO* développé par la société Agilent (Meyer, 1998, Agilent, 2010) et *APEX2* développé par la société Bruker (Bruker AXS, 2012). *APEX2* n'a pas été retenu car il ne propose pas d'importation d'images à un format propre à l'utilisateur, et d'autre part il encapsule le programme d'intégration SAINT qui utilise des algorithmes de type *profile fitting*, méthode que nous avons décidé de ne pas utiliser (§ 3.3.1).

Nous avons finalement retenu le logiciel *CrysAlisPRO* pour traiter les images du détecteur XPAD. Il est possible avec ce logiciel d'importer les images d'XPAD dans un format universel dit *esperanto* en y intégrant les données du diffractomètre dans un entête au format ASCII. Ce format d'image est décrit au paragraphe 3.4.3. Plusieurs programmes ont été écrits au laboratoire en langage Python ou Labview pour mettre en forme les images du détecteur XPAD et les écrire dans ce format *esperanto* lisible par le logiciel *CrysAlisPRO* (Paul Allé, Pascal Parois et Pierre Fertey). De plus, *CrysAlisPRO*, très utilisé par la communauté des cristallographes, bénéficie de nombreux outils de traitement des images particulièrement pertinents et souples qui permettent de bien s'adapter à un diffractomètre prototype tel que le nôtre.

3.4.2 Traitement des pixels mal calibrés

Comme on l'a vu au chapitre 2, avant de pouvoir être exploitées par les logiciels d'intégration, les images du détecteur XPAD doivent subir un certain nombre de traitements : correction des pixels élargis sur les colonnes *interchip*, cartographie des pixels mal calibrés 'chauds' ou 'froids' et corrections de champ plat mesuré et calculé. (Synoptique figure 3.12). Les pixels mal calibrés

doivent être considérés avec la plus grande attention, il convient de les repérer et de les déclarer convenablement au programme d'intégration. Comme pour les détecteurs de type 'CCD' ou 'APS-CMOS', il faut attribuer à ces pixels la valeur de -2 pour que le programme *CrysAlisPRO* ignore ces pixels lors du traitement des images.

3.4.3 Ecriture des images au format *esperanto*

Les images enregistrées par le PC de contrôle du détecteur XPAD ne contiennent pas d'information sur les positions du goniomètre, le temps de pose, la largeur du scan, la distance cristal-détecteur, etc. autant d'informations nécessaires à l'indexation puis à l'intégration de l'intensité des réflexions mesurées. Pour les autres détecteurs commerciaux présents sur le marché, toutes ces données sont écrites dans un entête du fichier image. Ce dernier est ainsi lu par le logiciel d'intégration. Il faut donc introduire ces données pour les images d'XPAD. C'est ce que nous avons fait en ajoutant un entête à chaque fichier image pour les mettre au format *esperanto*.

L'entête est donné ci-après à titre d'illustration :

```
ESPERANTO FORMAT 1 CONSISTING OF 25 LINES OF 256 BYTES EACH
IMAGE 580 580 1 1 "AGI_BITFIELD"
SPECIAL_CCD_1 1.00 0 0 1.00 0.00 0.00
SPECIAL_CCD_2 0 0 0 0
SPECIAL_CCD_3 0 0 0 0
SPECIAL_CCD_4 0 0 0 0 0 0 0
SPECIAL_CCD_5 0.00 0.00 0.00 0.00
TIME 10.000 0.000 0.000
MONITOR 0 0 0 0
PIXELSIZE 0.13000 0.13000 0.30000
TIMESTAMP "Tue Jun 10 18:16:48 2014"
GRIDPATTERN ""
STARTANGLESINDEG 20.00000 32.00000 10.00000 45.00000
ENDANGLESINDEG 20.50000 32.00000 10.00000 45.00000
GONIOMODEL_1 0.16300 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 289.00000 213.00000 50.00000 0.00000 50.00000
GONIOMODEL_2 0.20000 0.71594 0.00000 0.00000
WAVELENGTH 0.70930 0.71359 0.71073 0.63229
MONOCHROMATOR 0.500000 SYNCHROTRON
ABSTORUN 0
HISTORY "dc rit Version 1.171.37.34c (release 10-06-2014 CrysAlis171 .NET)"
```

Un synoptique récapitulatif des opérations effectuées sur les images est montré sur la figure 3.12.

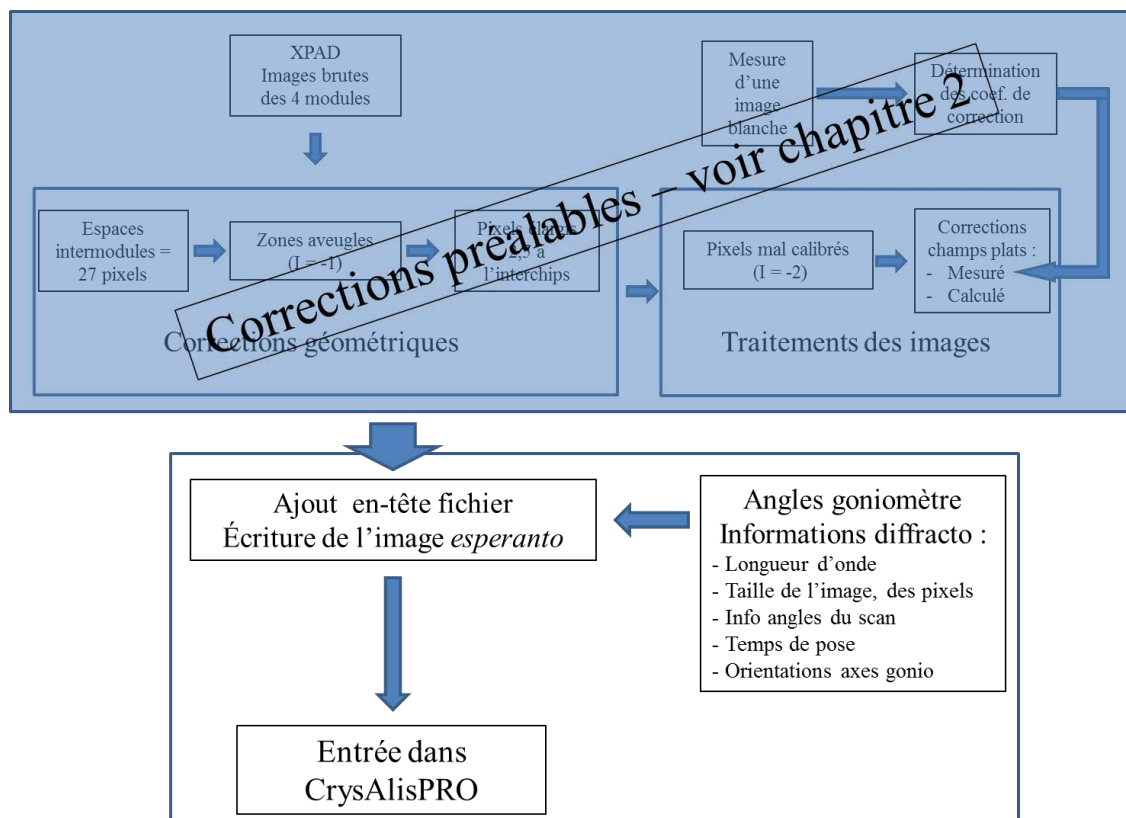


Figure 3.12 : Rappels des traitements des fichiers images à la sortie du programme XPAD (en grisé, cf. Chapitre 2) et écriture des images *esperanto* avant l'entrée dans le programme d'intégration *CrysAlisPRO*

3.4.4 Gestion des zones aveugles-stratégie de mesure

La discontinuité entre les modules du détecteur XPAD rend plus complexe la détermination et l'optimisation des stratégies de mesure. En effet, les détecteurs 2D habituels offrent généralement une surface de détection 'continue' permettant de satisfaire plus facilement les critères de complétude, de résolution et de redondance. Au moment du montage du cristal, l'orientation de celui-ci sur le goniomètre est quelconque. C'est pourquoi les logiciels des diffractomètres commerciaux proposent de calculer, a priori, une stratégie de mesure en intégrant ces critères à partir d'une matrice d'orientation du cristal. Nous n'avons pas poussé le développement du logiciel de pilotage de notre diffractomètre prototype jusqu'à réaliser un programme de prédiction de stratégies de mesure. C'est une tâche complexe et qui n'était pas indispensable à la réalisation des premières mesures avec XPAD. C'est pourquoi j'ai mis au point des stratégies de mesure empiriques en tenant compte des contraintes géométriques sur les mouvements du goniomètre (distance cristal-détecteur, angle oméga limité par le bras kappa) pour éviter les situations de

collisions. Des stratégies de mesure ‘types’ ont été établies. Elle permettent de mesurer l’ensemble de la sphère d’Ewald, avec une redondance suffisante pour les systèmes cristallins présentant une symétrie au moins supérieure à celle du groupe ponctuel $2/m$, et jusqu’à une résolution assez haute de 1.3 \AA^{-1} environ ($\theta_{\max} = 65^\circ$ à la longueur d’onde du Mo). Pour les plus basses symétries, atteindre la complétude sera plus délicate et nécessite plus de temps. Cette limitation d’XPAD pour les mesures exigeantes en termes de multiplicité et pour atteindre une bonne isotropie dans la mesure des réflexions multiples pourra être levée en réduisant les espaces aveugles inter modules et en augmentant la surface de détection. Dans notre cas, sans changer de boîtier, on peut rajouter jusqu’à 4 modules aux quatre déjà présents dans notre détecteur. Par ailleurs, le montage horizontal des modules donne des espaces aveugles horizontaux et perpendiculaires à l’axe θ du goniomètre. Il serait intéressant de modifier cette configuration dans l’avenir en montant les modules verticalement, on aurait alors des espaces inter modules parallèles à l’axe θ , ce qui permettrait de pouvoir mesurer les réflexions perdues dans ces espaces avec deux positions de θ judicieusement choisie en fonction de la distance cristal-détecteur.

Une optimisation des stratégies de mesure devra se faire dans le futur, par exemple en utilisant des algorithmes existants dans les programmes de pilotage des diffractomètres commerciaux et en les adaptant au détecteur XPAD. Ce développement peut s’avérer très important, pour certaines mesures en temps résolu, pour pouvoir mesurer une série de réflexions en un minimum de temps et ainsi limiter le nombre de cycle pompe-sonde que l’on fera subir à l’échantillon pour éviter qu’il ne se détériore. La prédiction de la position de ces réflexions sur une zone active du détecteur est possible en utilisant la matrice d’orientation du cristal, mais il reste à la programmer pour pouvoir l’utiliser facilement dans le programme de collecte des données.

3.5 Calibrations du diffractomètre

3.5.1 Premières images d’une poudre de silicium en capillaire

Les premiers paramètres à déterminer après le montage du détecteur sont la distance cristal-détecteur, c’est-à-dire la distance entre le centre du goniomètre et la surface du capteur, et la position de l’impact du faisceau direct (X_0, Y_0) sur le détecteur. Une première estimation de la distance cristal-détecteur a été déterminée avec un capillaire rempli d’une poudre de silicium. Cette dernière provient du NIST (*National Institute of Standards and Technologies*). La figure de diffraction est un ensemble d’anneaux caractéristiques dont la géométrie est parfaitement connue

(Fig. 3.13). Le programme Fit2D (Hammersley et al., 1994) a été utilisé pour déterminer cette distance à partir de la position de ces anneaux.

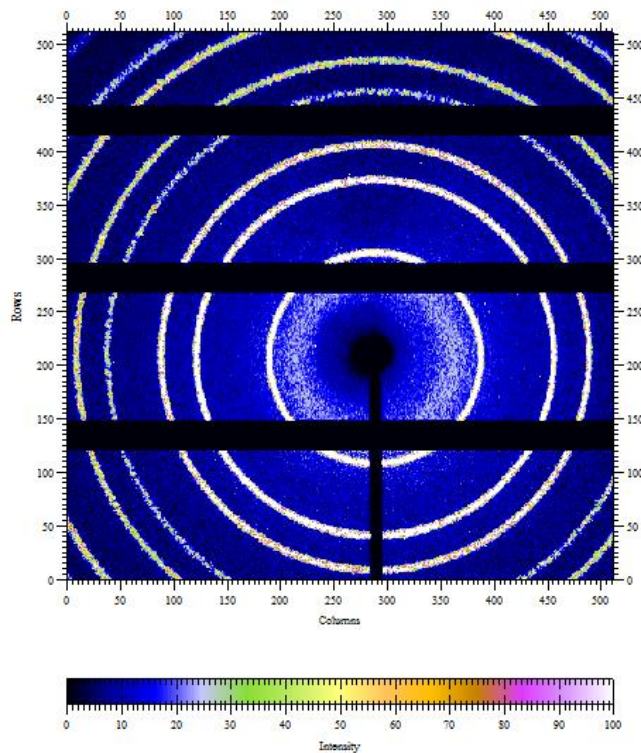


Figure 3.13 : image de diffraction d'un capillaire rempli de poudre de silicium. On observe les anneaux de diffraction caractéristiques de ce dernier. (100 s de pose à 50 kV-1 mA)

Par ailleurs, en analysant la position et la distorsion des anneaux qui sont en réalité des ellipses, il est également possible, toujours avec le programme Fit2D, de déterminer la position d'impact du faisceau direct à $\theta = 0$ sur le détecteur (X_0, Y_0) et la désorientation de la normale de ce dernier par rapport au faisceau direct. Le fichier de sortie, représenté à la figure 3.14, donne les valeurs des paramètres suivants :

```

INFO: Calculating centre of gravity coordinates on powder rings
INFO: Ring 1, Number of coordinates = 70
INFO: Ring 2, Number of coordinates = 86
INFO: Ring 3, Number of coordinates = 84
INFO: Ring 4, Number of coordinates = 57
INFO: Ring 5, Number of coordinates = 54
INFO: Ring 6, Number of coordinates = 26
INFO: Ring 7, Number of coordinates = 15
INFO: Ring 8, Number of coordinates = 1
INFO: Ring 9, Number of coordinates = 0
INFO: Ring 10, Number of coordinates = 0
INFO: Ring 11, Number of coordinates = 0
INFO: Ring 12, Number of coordinates = 0
INFO: Ring 13, Number of coordinates = 0
INFO: Ring 14, Number of coordinates = 0
INFO: Ring 15, Number of coordinates = 0
INFO: Number of function calls = 8
INFO: Sum of squares = 1.0823
INFO: Number of rejected coordinates = 0
INFO: Number of function calls = 8
INFO: Sum of squares = 1.0823
INFO: Refined Beam centre = 279.955 202.191 (pixels)
INFO: Refined Beam centre = 36.394 26.285 (mm)
INFO: Refined sample to detector distance = 53.969 mm
INFO: Refined wavelength = 0.70216 Angstroms
INFO: Energy (keV) = 17.65766
INFO: Refined tilt plane rotation angle = -34.339 degrees
INFO: Refined tilt angle = -0.059 degrees
INFO: ROT X = -0.048 ROT Y = 0.033 degrees
INFO: Stability indicator (proportional to D-spacing; Angstroms) = 0.68520

```

Figure 3.14 Fichier de sortie du logiciel Fit2D donnant les valeurs des paramètres de positionnement et d'orientation du détecteur.

Par la suite et pour avoir plus de précision dans la détermination des paramètres instrumentaux, notamment sur les angles du goniomètre, nous avons utilisé un monocristal test et une collecte de quelques centaines d'images.

3.5.2 Calibrations fines à partir d'une collecte de données complète sur un monocristal

Pour obtenir un bon fonctionnement des algorithmes de recherche de paramètres de mailles, nous devons préalablement déterminer précisément les paramètres instrumentaux du diffractomètre. Nous avons déjà estimé avec le capillaire de silicium une partie de ces paramètres : distance cristal-détecteur, position de l'impact du faisceau direct, orientation du plan du détecteur par rapport au faisceau direct. Mais une collecte complète des images de diffraction d'un monocristal permet d'aller plus loin dans cette calibration. En effet, nous pourrions ajouter à ces paramètres ceux concernant le goniomètre tels que : θ_0 , Ω_0 , κ_0 , ainsi qu'un paramètre donnant l'écart à l'orthogonalité entre le faisceau direct et l'axe de rotation oméga du goniomètre.

Un monocristal de la molécule de 2-diméthylsulfuranylidene-1,3-indanedione, Ylid (Fig. 3.15) a été utilisé pour déterminer précisément les paramètres instrumentaux du diffractomètre. De

formule chimique $C_{11}H_{10}O_2S$, il est classiquement utilisé comme cristal test par de nombreux fabricants de diffractomètres en raison de sa grande stabilité dans le temps, sa faible absorption des rayons X et son groupe d'espace chiral ($P2_12_12_1$) qui permet d'estimer la qualité des mesures de dispersion anormale (Christensen & Thom, 1971). C'est d'ailleurs le cristal fourni par la société Bruker-AXS avec le diffractomètre D8 Venture installé au laboratoire qui a été utilisé pour ces mesures de calibrations. Le cristal de Ylid se présente sous la forme d'une sphère de 300 μm de diamètre montée sur un support en Kapton Mitegen (Fig. 3.16).

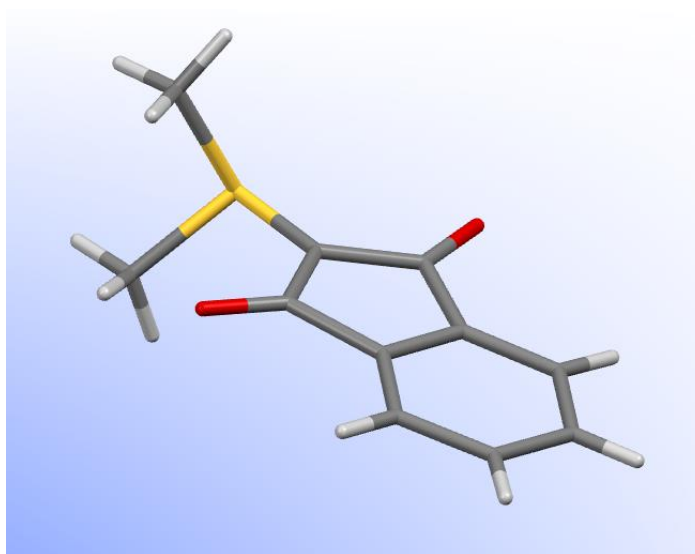


Figure 3.15 : la molécule de 2-diméthylsulfuranylidène-1,3-indanedione, Ylid.

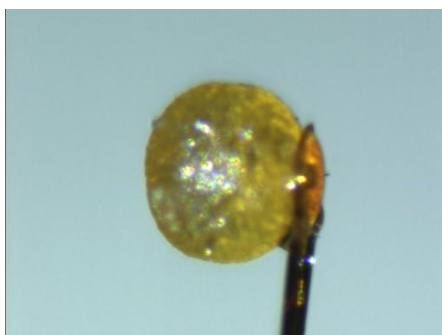


Figure 3.16 : monocristal de Ylid sphérisé et monté sur une plume Mitegen en Kapton.

Comme le résume la capture d'écran de la figure 3.17, nous avons pu indexer pratiquement 100% des pics de diffraction trouvés sur les 360 images collectées avec le détecteur XPAD. 2642 pics

ont été indexés, ce qui permet d'affiner par moindre carrés avec confiance les différents paramètres instrumentaux.

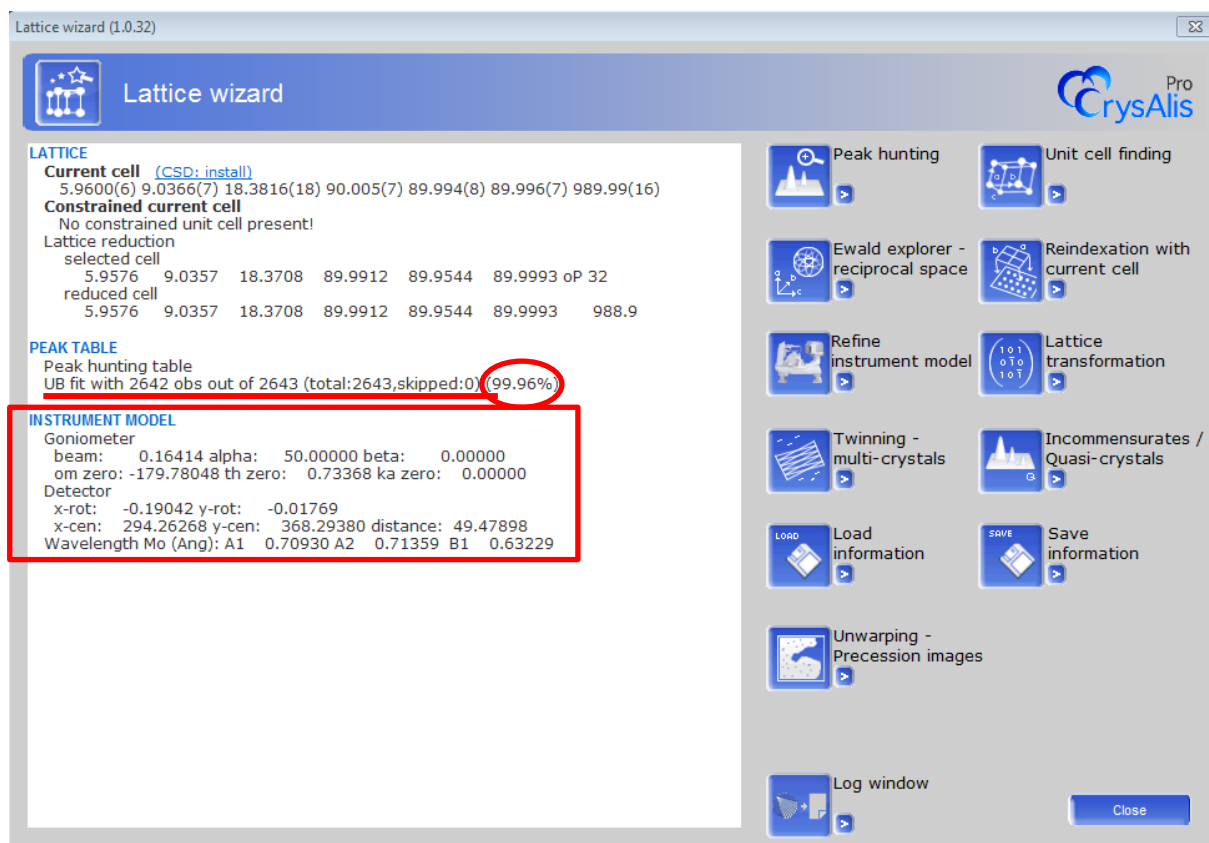


Figure 3.17 : résultats de l'indexation et de l'affinement des paramètres instrumentaux pour le cristal Ylid.

L'affinement du paramètre de distance cristal-détecteur a donné la valeur de 49,48 mm. La valeur fixée au départ était de 50 mm sur la règle graduée que nous avons montée sur le support du détecteur. Nous avons ainsi pu affiner le positionnement de ce dispositif de positionnement en distance cristal-détecteur du détecteur XPAD.

Les autres paramètres affinés ont été enregistrés afin d'être systématiquement réutilisés comme point de départ à la détermination de l'orientation des échantillons mesurés sur le diffractomètre prototype XPAD. On peut ajouter ici que le démontage et remontage du détecteur XPAD pour l'installation sur d'autres diffractomètres (4 cercles sur CRISTAL à SOLEIL, goniomètre BL02B1 à Spring8 au Japon) ne modifie que très peu ces paramètres. La position de l'impact du faisceau direct sur le détecteur à $\theta = 0$ est par exemple reproductible à un ou deux pixels près seulement. La qualité du montage mécanique du détecteur sur le goniomètre est donc très bonne.

3.6 Intégration des intensités mesurées avec *CrysAlisPRO*

Nous parlerons ici uniquement de l'intégration des intensités pour les expériences de mesures 'classiques' telles que décrites plus haut. Pour les images prises en mode IPI (expériences en temps résolu), c'est un logiciel spécifique créé par Paul Allé avec l'outil de développement LAbView qui est utilisé et que nous ne décrirons pas ici.

3.6.1 Matrice d'orientation

Après avoir introduit les paramètres instrumentaux déterminés avec le cristal test Ylid et la distance cristal-détecteur de la collecte, la procédure de recherche des pics est lancée sur l'ensemble des images collectées. Le mode automatique donne généralement un résultat satisfaisant si les pixels chauds ont bien été retirés des images. Sinon, il est assez aisé en éditant la table de pics de les repérer et de les éliminer ; ils ont toujours la même position sur les images. Après cette recherche, on peut utiliser l'outil implémenté dans *CrysAlisPRO* et nommé *Ewald explorer* pour estimer visuellement la qualité de notre mesure et de la recherche de pics. On peut à ce stade, déceler les problèmes de macles, de cristaux multiples, d'incommensurables ou simplement de décentrage/désorientation de l'échantillon pendant la collecte.

On utilise ensuite un algorithme de recherche de la matrice d'orientation du cristal qui propose des paramètres de maille et un taux d'indexation de la table de pics avec cette matrice d'orientation. Si ce taux d'indexation est suffisamment élevé (supérieur à environ 70%), et si le nombre de pics est suffisamment important (quelques centaines), on peut commencer à affiner les paramètres de maille et instrumentaux en intégrant éventuellement des contraintes géométriques (par exemple, pour une maille orthorhombique, on peut imposer $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, ce qui réduit le nombre de paramètres à affiner).

Une fois la matrice d'orientation bien affinée avec comme critère de convergence un taux d'indexation le plus proche de 100% possible, on peut procéder à l'intégration de l'intensité des pics de diffraction.

3.6.2 Intégration

Il faut utiliser une procédure d'intégration non-automatique des images qui se lance avec la commande '*data reduction with options*' du menu '*start/stop*' de *CrysAlisPRO*. Les captures d'écran des différentes étapes sont détaillées dans l'annexe 3. Tout d'abord avant l'intégration de l'intensité elle-même, les contributions de la diffusion de tout ce qui ne provient pas de la diffraction du cristal (tout ce qui est hors des pics de Bragg) est soustraite en calculant sur n images successives ce fond continu plus ou moins commun. L'opération d'estimation de ce fond diffus est répétée toutes les m images. Une première analyse des images est ensuite faite pour déterminer une forme de masque d'intégration décrivant au mieux la tache de diffraction dans le plan du détecteur. Ce masque est préalablement positionné à l'endroit prédit du pic par la matrice d'orientation. Si le maximum d'intensité du pic n'est pas centré dans ce masque, la matrice d'orientation est affinée en jouant sur tous les paramètres instrumentaux pour centrer au mieux les masques d'intégration sur les maxima d'intensité des pics. Cette opération d'affinement de la matrice est répétée toute les p images. Elle permet de corriger les problèmes de décentrement du cristal pendant la mesure ou les erreurs de repositionnement d'XPAD après une opération de vérification du centrage du cristal (pour cette opération, on recule XPAD et on le repositionne ensuite à la distance de collecte, mais pas exactement au même endroit).

Toutes les mesures 'classiques' réalisées avec XPAD pendant cette thèse ont été faites avec des largeurs d'oscillation de 1° . Ce qui représente plus du double de la largeur de raie des échantillons que nous avons mesurés. Une fois la forme et la position des masques déterminés pour chaque réflexion dans chaque image, l'intensité du pic est intégrée par simple sommation de l'intensité de chaque pixel appartenant au masque.

3.6.3 Corrections d'absorption

Des corrections d'absorption sont nécessaires du fait de la non-isotropie du monocristal mesuré. La meilleure méthode consiste à utiliser une correction d'absorption analytique basée sur l'indexation des faces du cristal et la mesure de celles-ci (Coppens et al., 1965). Un modèle tridimensionnel du cristal est alors construit qui permet, en lien avec la matrice d'orientation, de calculer le chemin parcouru par les rayons X dans l'échantillon pour une orientation donnée et une réflexion donnée. Mais ceci n'est pas très aisé sur notre diffractomètre expérimental. En effet, la caméra vidéo permettant le centrage de l'échantillon n'est pas reliée au logiciel de pilotage du

goniomètre ; on ne peut donc pas facilement lier la matrice d'orientation avec l'orientation et la dimension des faces du cristal visibles sur l'image de la caméra.

A défaut, et pour toutes les mesures présentées dans le chapitre 4, ce sont donc des corrections d'absorption empiriques modélisant la surface d'absorption du cristal par des harmoniques sphériques qui sont utilisées. Elles sont appliquées avec le programme *SCALE3 ABSPACK* inclus dans *CrysAlisPRO* (Agilent, 2010).

3.6.4 Finalisation du fichier *hkl*, estimation des erreurs

Les différences fondamentales du détecteur XPAD avec les détecteurs de type CCD ou APS (cf. Chap. 1 : comptage direct contre intégration dans des puits de potentiels et post-traitements respectivement) demandent une méthode différente de calcul des erreurs sur les intensités. XPAD étant une matrice de détecteurs ponctuels, une approche logique consiste à estimer les erreurs comme pour ces derniers. On l'exprime alors de la façon suivante (McCandlish et al., 1975) :

$$\sigma^2(I) = A \cdot \sigma^2(I_{count}) + B \cdot \langle I \rangle^2$$

Le premier terme représente l'erreur statistique de comptage (Poisson) à un facteur d'échelle A près, auquel on ajoute un facteur d'instabilité instrumentale B calculé à partir de la dispersion des intensités équivalentes. Le modèle 4 proposé par le logiciel *CrysAlisPRO* permet de calculer les erreurs de cette façon (Cf. Annexe 3). Pour donner un ordre de grandeur, pour les mesures à haute résolution sur le composé 4-benzyloxy-3-methoxybenzaldehyde qui seront présentées dans le chapitre 4, on a obtenu les valeurs :

$$A = 0.6 \quad \text{et} \quad B = 0.003$$

Le terme B est très faible et comparable à ce que l'on observe avec un détecteur ponctuel, signe que notre instrument est stable et précis.

Remarque : Pour les détecteurs de types CCD ou APS-CMOS, les différentes sources de bruits électroniques générés par le détecteur en lui-même (cf. Chapitre 1) conduisent à séparer les contributions aux erreurs venant de l'intensité diffractée par l'échantillon I_{raw} d'une part, de l'intensité attribuée au bruit détecteur I_{back} d'autre part. Un facteur d'instabilité instrumentale B est ajouté comme dans le cas des détecteurs à pixels hybrides. (Meyer, 1998). Il traduit toutes les

autres sources d'erreurs sur la mesure tels que les fluctuations de la source de rayons X, les erreurs sur le temps d'exposition, les erreurs de positionnement du goniomètre, etc.

L'erreur peut s'écrire alors sous la forme :

$$\sigma(I)^2 = A_1 \cdot \sigma(I_{\text{raw}})^2 + A_2 \cdot \sigma(I_{\text{back}})^2 + B \cdot \langle I \rangle^2$$

Dans le logiciel *CrysAlisPRO*, cette méthode de calcul des erreurs s'obtient avec le modèle 5 : gains séparés A_1 pour l'intensité et A_2 pour le bruit détecteur, et ajout de l'erreur machine, B .

Nous avons voulu vérifier expérimentalement que la statistique de comptage de Poisson donnée par le détecteur XPAD conduit à une distribution normale des intensités si le nombre de coups est suffisamment grand (typiquement quelques dizaines) comme l'indique la figure 3.18.

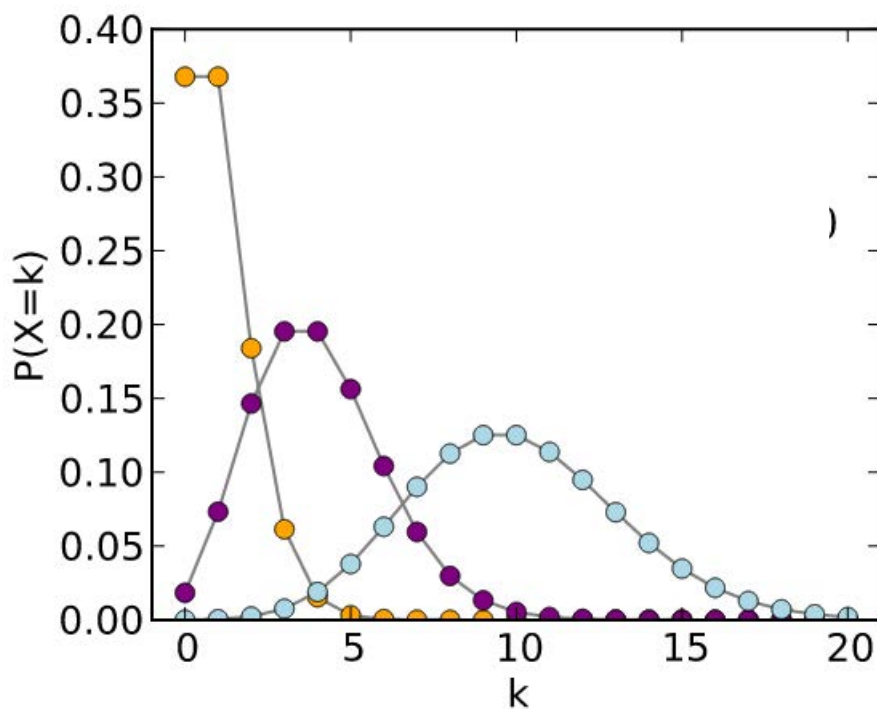


Figure 3.18 : Probabilité en fonction du nombre d'occurrences k . Lorsque le paramètre λ de la loi de Poisson devient grand (courbe bleue), la courbe de probabilité est correctement approchée par une loi normale d'espérance et de variance égales à λ .

L'expérience suivante a donc été réalisée : 199 clichés de diffraction d'un monocristal (temps d'exposition de 20 s et goniomètre fixe) ont été enregistrés. 400 pixels constituant un pic de Bragg ont été sommés. Un diagramme Quantile-Quantile (Q-Q plot) a été généré pour vérifier si

l'intensité mesurée suit bien une loi normale (Fig. 3.19). Dans le cas d'une loi normale en cristallographie, ce diagramme est également nommé *normal probability plot*. En abscisse sont reportées les valeurs de quantiles donnés par la loi normale (valeur moyenne $\lambda=2223$) et en ordonnée, x représente les quantiles normalisés observés. La courbe obtenue suit bien la droite $y = x$, la réponse du détecteur suit donc bien la loi normale, limite de la loi de Poisson lorsque le nombre de coups est assez grand.

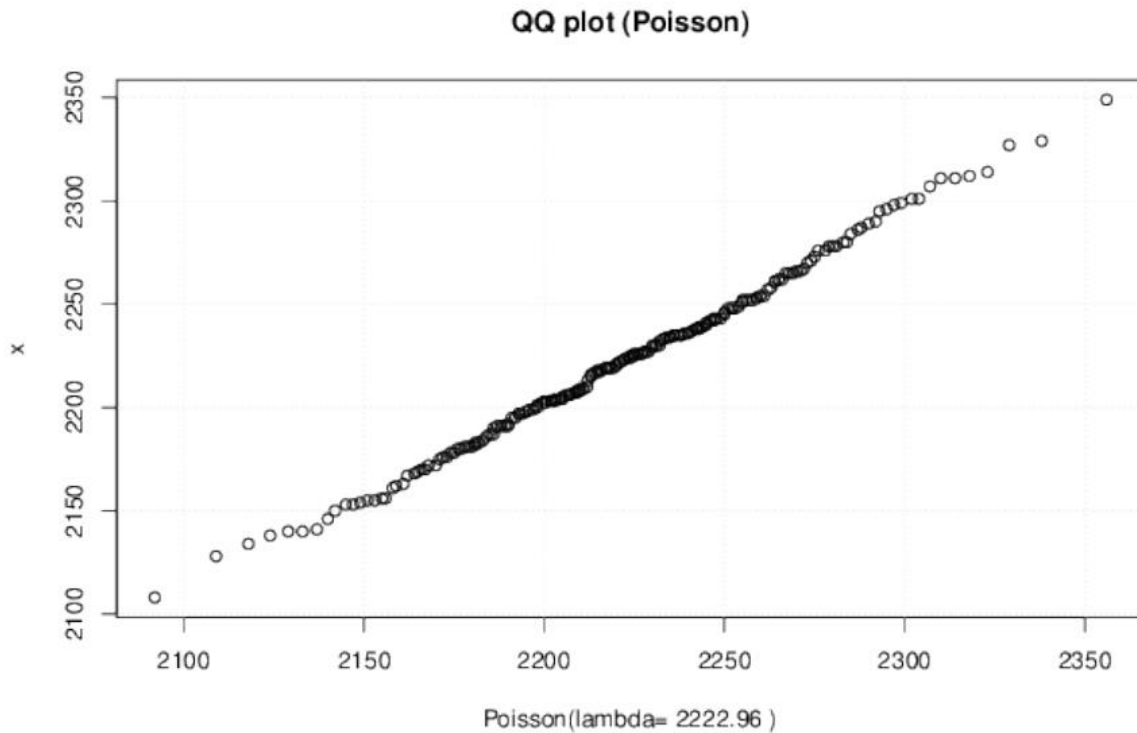


Figure 3.19 : Diagramme quantile-quantile (*normal probability plot* cf. annexe 4.3.2) obtenu avec le détecteur XPAD à partir d'un pic de Bragg sur 199 clichés de diffraction.

Du fait des différentes sources de bruits (*dark current*, lecture) présents sur les détecteurs de type CCD ou APS-CMOS, cette expérience aurait probablement révélé une non linéarité du diagramme quantile, dû à un écart à la statistique de Poisson ($\sigma \neq \sqrt{\lambda}$). Mais, il est difficile de réaliser une expérience similaire avec ces détecteurs en raison de la difficulté à accéder à l'intensité brute mesurée causée par les nombreuses étapes de traitement du signal nécessaires (cf. chapitre 1).

3.7 Mode d'acquisition sans obturateur mécanique dit 'shutterless'

On a vu au paragraphe 3.3.1 que la méthode de mesure en *fine slicing* est avantageuse mais que sa mise en œuvre pose des problèmes avec les détecteurs CCD :

- En réduisant le pas angulaire, on multiplie le nombre d'images à collecter pour couvrir la même exploration de l'espace réciproque. En tenant compte du temps de lecture des détecteurs CCD qui est de l'ordre d'une seconde par image, le temps total passé, pendant une collecte, à lire les images devient très important.
- Pour ces détecteurs, le bruit de lecture est le même quel que soit le temps de pose ; en diminuant ce dernier, on fait augmenter la part relative du bruit sur les images et le rapport signal/bruit diminue.
- Les arrêts et les repositionnements précis du goniomètre entre chaque image prennent du temps et introduisent des erreurs systématiques d'autant plus importantes que les oscillations seront courtes et donc nombreuses.
- Le recours à des temps de pose plus courts (pour une vitesse de rotation donnée, plus les oscillations sont fines, plus les temps de pose sont courts) diminue leur précision. En effet, l'ouverture et la fermeture du *shutter* mécanique introduit des erreurs constantes (*timing jitter* d'environ 10 ms) quel que soit le temps de pose. Cette erreur est donc plus importante (en relatif) sur des temps de pose plus courts.

Les mesures en *fine slicing* sont donc d'autant plus difficiles à réaliser avec les détecteurs CCD qu'on doit diminuer le pas angulaire (un ou deux dixièmes de degrés pour les bons cristaux de petites molécules ayant généralement des mosaïcités faibles).

Le mode *fine slicing* est idéalement réalisé en utilisant un mode de mesure *shutterless*. Pour y parvenir, il faut un détecteur suffisamment rapide pour lire les images 'à la volée' pendant que le goniomètre tourne à vitesse constante en étant illuminé en permanence par la source de rayons X. On appelle ce mode de mesure '*shutterless*' car il ne nécessite plus d'obturer la source de rayons X entre chaque image.

Le détecteur PHOTON100 de type 'CMOS' fabriqué par la société Bruker-AXS peut fonctionner en mode *roll* (cf. Annexe 1). Ce mode *roll* est un mode *shutterless* ligne par ligne. On n'utilise plus le *shutter* mécanique de la source de rayons X et le goniomètre tourne à vitesse constante sur plusieurs dizaines de degrés sans s'arrêter à chaque image. Les images ne sont pas lues entièrement, mais ligne par ligne (0,5 ms par ligne). L'image reconstruite à partir de ces lignes est

distordue spatialement, chaque ligne correspondant à une position angulaire différente du cristal. Le traitement des images, en particulier l'indexation des pics de diffraction, est délicat, mais une fois réalisé, le mode *shutterless* fonctionne bien. Associé au programme d'intégration 3D par *profile fitting* SAINT, ce diffractomètre permet des mesures très rapides et de bonne qualité pour des déterminations de structures à des résolutions moyennes. La principale limite de ce mode de fonctionnement est la dynamique de mesure ce qui pourrait devenir gênant pour les études de densité électronique à haute résolution, mais cela n'a pas encore été testé.

Les détecteurs à pixels hybrides, avec leur *shutter* électronique très rapide (150 ns), une précision excellente sur le temps de pose (temps de comptage), des temps de lecture très courts (~1 ms) et leur très grande dynamique, sont naturellement aptes pour le mode *shutterless*. En effet, on peut les utiliser ainsi sans efforts particuliers et en éliminant les problèmes de précision sur les temps de pose, de position du goniomètre, ou encore celui de la perte de temps pendant la lecture des images. On peut alors mesurer plus rapidement un ensemble d'image donné, la collecte étant effective 100% du temps. Rendues possibles par les détecteurs à pixels hybrides, les mesures en *fine slicing* se sont imposées durant ces dernières années pour les cristaux de protéines avec le rayonnement synchrotron. Elles donnent des résultats intéressants et permettent de réduire considérablement les temps de collecte, typiquement à quelques minutes par échantillon (Mueller et al., 2012).

Les mesures en mode *shutterless* et *fine slicing* avec détecteur pixel n'ont été réalisées pour le moment qu'avec le rayonnement synchrotron et principalement sur des cristaux de très grands paramètres de maille comme les protéines par exemple pour solutionner les problèmes de superposition des pics de Bragg sur les images. De telles mesures n'ont pas été encore réalisées en laboratoire sur des petites molécules à haute résolution par exemple pour modéliser la densité électronique par modèle multipolaire. On peut s'attendre à une amélioration de la qualité des données en utilisant le mode *shutterless* avec un détecteur pixel mais le gain ne sera peut-être pas aussi important qu'escompté car l'absence de bruit de ces détecteurs enlève en partie l'intérêt du *profile fitting*. Nous envisageons de tester ce mode rapidement en implémentant un *firmware* adapté dans les FPGA de notre détecteur.

3.8 Conclusions et perspectives

Le but premier du travail effectué et décrit dans ce chapitre 3 était de pouvoir utiliser la vitesse de lecture et le *shutter* électronique du détecteur à pixels hybrides XPAD pour faire des mesures de

diffraction des rayons X en temps résolu. En particulier, il devait permettre de continuer les études de la piézoélectricité inverse par diffraction sous champ électrique commencées avec les détecteurs ponctuels. Pour cela, il nous a fallu monter XPAD sur le diffractomètre, faire les réglages d'alignements et mettre au point les programmes de pilotage du goniomètre et d'application du champ électrique en développant de nouvelles fonctionnalités liées aux particularités des détecteurs pixels hybrides. Un important travail a été nécessaire pour faire fonctionner et synchroniser ensemble les différentes parties en jeu pour ces expériences. Le diffractomètre prototype ainsi réalisé est maintenant opérationnel, la méthodologie et les protocoles expérimentaux sont fixés et les premières expériences réalisées sous champ électrique sont concluantes (chapitre 5).

Au vu des autres qualités de ce détecteur, nous avons décidé de l'utiliser également pour des collectes à haute résolution et à basse température. Nous avons donc élaboré des programmes de collecte semi-automatisée d'images de diffraction en mesure de fournir les données nécessaires à une résolution structurale ou à une modélisation de la densité électronique à partir d'un monocristal. Il reste encore beaucoup de développement à faire, en particulier si nous voulons travailler en *fine slicing* ce qui ne pourra se faire qu'avec le mode de mesure *shutterless* sur lequel nous devrions travailler dans le futur. Par ailleurs, en ce qui concerne les mesures des réflexions très faibles ou des mesures de diffusion diffuse, des améliorations sont à réfléchir au niveau du chemin du faisceau direct et transmis par l'échantillon pour limiter au maximum la diffusion de l'air et gagner encore en rapport signal/bruit.

On a vu qu'XPAD, de par son fonctionnement basé sur le comptage de photons, constitue une nouvelle génération de détecteurs de rayons X bidimensionnels. Hors, la plupart des programmes d'intégration des intensités diffractées a été développée pour les détecteurs de type CCD ou Image Plate qui fonctionnent sur le principe d'intégration analogique du signal (cf. Chapitre 1) très différent de celui des détecteurs à pixels hybrides. Il est nécessaire de reprendre en détail les différentes méthodes d'intégration des images et d'estimation des erreurs en s'interrogeant sur leur pertinence avec le détecteur XPAD. C'est un travail très long à réaliser, c'est pourquoi nous avons voulu tester auparavant la faisabilité et la qualité des mesures faites avec XPAD en utilisant les suites de logiciels de cristallographie existants. C'est ce que nous présenterons dans le chapitre 4 avec deux études comparatives de modèles de densité électronique obtenus à partir de données collectées sur XPAD et sur d'autres détecteurs de rayons X bidimensionnels.

CHAPITRE 4

Mesures précises d'intensités diffractées et modélisation de la densité électronique

4.1 Introduction

Les mesures de diffraction des rayons X représentent un excellent moyen de déterminer la structure et la répartition de la densité électronique d'un matériau cristallin. De nombreux types de détecteurs de rayons X sont utilisés pour réaliser ces mesures précises d'intensité. Nous voulons montrer dans ce chapitre que l'utilisation du détecteur à pixels hybrides XPAD avec un diffractomètre et une source de rayons X de laboratoire permet d'obtenir des données de diffraction à haute résolution de qualité excellente voire inégalée.

Afin de montrer la qualité des mesurées obtenues avec ce type de détecteurs, notre choix s'est porté sur deux composés, tout d'abord un cristal de nitroprussiate de sodium, contenant un métal de transition, le fer. La densité électronique de ce composé a été modélisée pour la première fois à partir de données de diffraction des rayons X mesurées avec un détecteur à pixels hybrides, XPAD. Nous avons pu ainsi mettre en évidence des détails très fins sur les cartes de densité électronique que nous comparons aux études précédemment réalisées. Cette première étude a permis aussi de mettre en évidence certains problèmes de réduction de données. Ensuite, nous avons réalisé des mesures dans des conditions très similaires sur un cristal unique de 4-benzyloxy-3-methoxybenzaldehyde, composé purement organique (C, H, O), avec trois diffractomètres du laboratoire équipés de détecteurs différents : le détecteur XPAD, et deux autres détecteurs parmi les meilleurs actuels, un CCD Agilent Atlas d'une part, et d'autre part un Bruker-AXS PHOTON100 dit 'CMOS' (Cf. Chapitre 1). Là encore, la comparaison des modèles de densité électronique obtenus et leur analyse topologique permettront de valider l'intérêt d'un détecteur à pixels hybrides pour ces mesures précises d'intensité diffractées.

4.2 Etude de la densité électronique du nitroprussiate de sodium

4.2.1 L'échantillon : nitroprussiate de sodium

Le nitroprussiate de sodium ($\text{Na}_2 [\text{Fe}(\text{CN})_5 \text{NO}] 2\text{H}_2\text{O}$) (SNP), outre ses propriétés biologiques de vasodilatateur, est très bien connu en chimie et en physique du solide pour ses propriétés photo-réactives (Schaniël & Woike, 2009). Il constitue donc un système intéressant pour être étudié par des expériences de photo-cristallographie. Les transitions photo-induites sur cette molécule seront étudiées par diffraction sur le diffractomètre XPAD du laboratoire dans le cadre d'une thèse (Thèse de Nicolas Casaretto). Il était donc judicieux de s'intéresser à cette molécule en effectuant une première mesure précise à haute résolution de l'état fondamental.

Des études de la densité électronique de la molécule de nitroprussiate de sodium ont déjà été publiées par des équipes reconnues (Pressprich et Coppens, 1994 et Nelyubina et al., 2008). Ces études ont été menées à partir de données de diffraction des rayons X collectées respectivement avec des détecteurs bidimensionnels de type CCD et ponctuels (diffractomètre Enraf-Nonius CAD4) et il est donc particulièrement intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus avec un détecteur pixel tel que le détecteur XPAD.

Le SNP cristallise sous la forme d'un sel de couleur rouge foncé dans le groupe d'espace $Pnmm$ #58 ($Z = 4$) du système orthorhombique. Il est composé de deux cations Na^+ et d'un complexe anionique du fer NP^{2-} . Ce dernier est au centre d'un octaèdre non régulier de symétrie m et formé de 5 ligands cyano (distances moyennes $\text{Fe-CN} = 1,935 \text{ \AA}$) et d'un ligand NO labile (distance $\text{Fe-NO} = 1,664 \text{ \AA}$). L'atome de fer, le ligand NO et un des ligands cyano (C_1N_1) sont en position spéciale puisqu'ils se trouvent dans le plan miroir cristallographique (001), le ligand NO est légèrement en dehors de l'axe Fe-N_4 , l'angle $\text{Fe-N}_4\text{-O}$ étant de $175,96^\circ$. Le fer possède un degré d'oxydation $2+$ dans une configuration bas spin ($S = 0$) (Fig. 4.1).

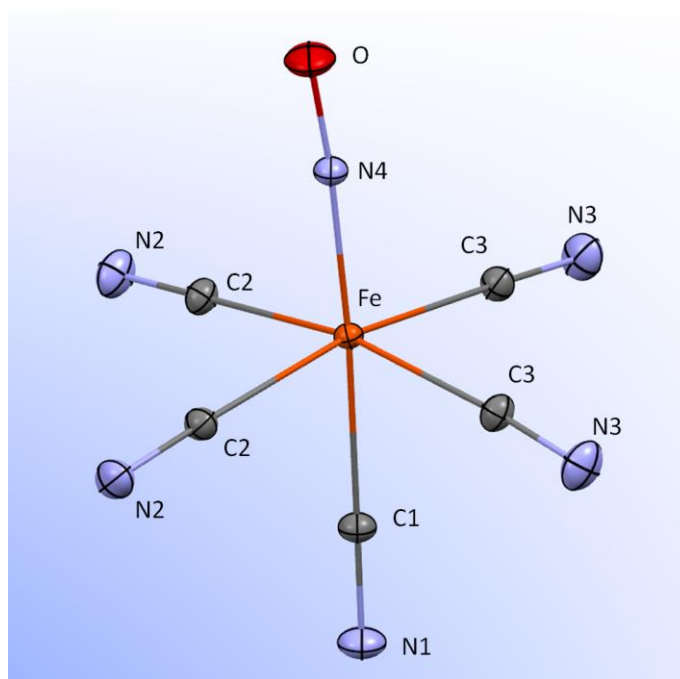


Figure 4.1 : Vue Ortepe du polyèdre de coordination de l'atome de fer dans la molécule de SNP, représentation des ellipsoïdes d'agitation thermique (50% de probabilité) à 100K.

Différents cristaux de SNP ont été testés préalablement à l'aide du diffractomètre Agilent SuperNova du laboratoire (Agilent, Oxfordshire, UK). Ces tests ont permis de trouver un

échantillon qui ne soit pas maclé ou poly-cristallin en vérifiant que toutes les réflexions étaient indexées sur les images obtenues. Un monocristal prismatique relativement isotrope de dimensions $0,17 \times 0,19 \times 0,22 \text{ mm}^3$ a été retenu et monté sur une tige fine en silice avec de la graisse silicone afin de pouvoir collecter des images de diffraction à une température de 100 K (Fig. 4.2). La taille du faisceau sur le diffractomètre expérimental est d'environ $110 \text{ }\mu\text{m}$ (Données du constructeur Incoatec), cet échantillon est donc plus grand que le faisceau. Les conditions de mesures ne sont donc pas idéales.

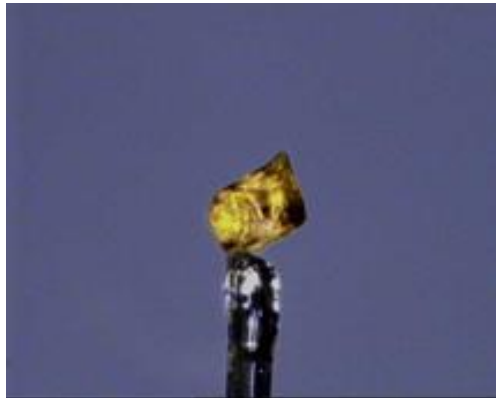


Figure 4.2 : Photographie au microscope du monocristal de SNP utilisé pour cette étude et monté sur une tige en silice.

4.2.2 Collecte et intégration des images de diffraction

4.2.2.1 Stratégie de collecte des images

Les images de diffraction ont été collectées avec le diffractomètre prototype XPAD en utilisant un mode de balayage en ω -scans pour différentes positions φ et κ du goniomètre. Pour un même balayage de ω_1 à ω_2 à des angles θ et κ donnés, on fait prendre à φ différentes valeurs. L'utilisation de cette stratégie de balayage permet en modifiant les angles φ et κ d'obtenir de nombreuses possibilités d'orientation du cristal, et donc d'éviter que certaines régions de la sphère d'Ewald restent inaccessibles. Différentes valeurs de l'angle κ ont été utilisées comprises entre 40° et 70° (40° , 45° , 50° , 60° , 65° et 70°)

La largeur angulaire des oscillations du cristal pour chaque image a été fixée à 1° . En l'absence d'expériences préalables avec le détecteur XPAD, nous voulions nous placer dans des conditions comparables à celles habituellement utilisées pour mesurer ce type de cristaux avec des détecteurs 2D de taille similaire (CCD ou APS-CMOS). La largeur des réflexions est d'environ $0,4^\circ$.

Un résumé de l'ensemble des scans réalisés pour la mesure du cristal de SNP est présenté dans le tableau 4.1.

Nombre de scans	Angle θ du détecteur	Nombre d'images	Temps d'exposition
29	32°	2879	40 s/° (s/image)
8	60°	855	116,5 s/° (s/image)
24	80°	2280	62 s/° (s/image)
8	80°	800	116,5 s/° (s/image)

Tableau 4.1 : Stratégie de mesure du cristal de SNP avec le détecteur XPAD

Une distance cristal-détecteur de 50 mm a été retenue pour réaliser cette mesure. La distance minimale utilisable avec ce diffractomètre est de 45 mm. L'utilisation de cette distance plus courte aurait permis de mesurer plus rapidement l'ensemble des réflexions comprises dans cette gamme de résolution, mais elle nous aurait également contraints dans les mouvements possibles du goniomètre. Les images brutes ont été corrigées des différents effets comme détaillé au chapitre 2, § 2.3 : distorsions géométriques, corrections d'angle d'incidence, élimination des pixels mal calibrés (chauds ou froids) à l'exception des corrections de l'inhomogénéité des calibration par champ plat qui n'étaient pas encore possibles à l'époque de cette première mesure.

4.2.2.2 Indexation et intégration des images de diffraction

Le logiciel *CrysAlisPRO* (Oxford Diffraction (2006). CrysAlisPRO. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, England.) a été utilisé, avec les paramètres détaillés au chapitre 3 et en annexe 4, pour indexer et intégrer les images de diffraction. Une recherche des pics de diffraction a tout d'abord été faite avec la commande *peak hunting search* (ph s) en utilisant les options par défaut du programme. Les paramètres instrumentaux sont introduits : position du centre du détecteur, zéros des angles θ , ω et κ , ainsi que les paramètres *x-rot* et *y-rot* du détecteur. La méthode utilisée ensuite par le programme est celle développée par A. J. M. Duisenberg (Duisenberg, 1992). Elle permet de déterminer la matrice d'orientation du cristal à partir de la table de pics disponible : cette table comporte les coordonnées du centre de chaque pic sur les images et les angles du goniomètre correspondant à l'image. Une fois cette matrice déterminée, il est possible d'affiner par moindres carrés les paramètres de maille et les paramètres instrumentaux, principalement la distance cristal-détecteur qui est susceptible de varier d'une mesure à l'autre, le détecteur étant

déplacé sur son rail entre chaque échantillon pour permettre le centrage de celui-ci. L'outil graphique en trois dimensions proposé par le programme *CrysAlisPRO* (*Ewald explorer*) permet de vérifier la qualité de l'indexation des pics de diffraction sur les images et la constance de la matrice d'orientation tout au long de la mesure. Cet outil permet également de vérifier que la majorité des pics détectés par la procédure « *ph s* » sont localisés sur les nœuds du réseau, garantissant l'unicité du domaine monocristallin de l'échantillon d'une part et l'absence de pics parasites provenant d'un mauvais traitement des pixels chauds du détecteur. Comme montré dans le tableau 4.2, les valeurs des paramètres de maille obtenus sont très proches et légèrement meilleures au sens de la déviation standard moyenne ($2 \cdot 10^{-4}$) que celles publiées par Nelyubina et collaborateurs en 2008 (Nelyubina et al., 2008). Par exemple, le volume de la maille obtenu est de $1131,19(3) \text{ \AA}^3$ comparé à $1131,06(9) \text{ \AA}^3$.

	XPAD (Wenger et al., 2014)	APEXII (Nelyubina et al., 2008)
$a(\text{\AA})$	6,1410(1)	6,1408(3)
$b(\text{\AA})$	11,8451(2)	11,8484(5)
$c(\text{\AA})$	15,5509(2)	15,5454(7)
$V(\text{\AA}^3)$	1131,19(3)	1131,06(9)

Tableau 4.2 : Paramètres de maille du cristal de SNP obtenus sur le diffractomètre XPAD et d'après l'étude de Nelyubina et al. sur un diffractomètre à détecteur APEXII.

Comme on l'a vu, la largeur des oscillations du cristal pour chaque image est de 1° . Avec cette largeur plus que deux fois supérieure à la mosaïcité du cristal de SNP estimée par *CrysAlisPRO*, nous avons utilisé un algorithme d'intégration en deux dimensions, c'est-à-dire dans le plan de l'image (cf. Chapitre 3)

4.2.3 Moyenne et mise à l'échelle des réflexions mesurées, analyse statistique des données

Des corrections d'absorption empiriques modélisant la surface d'absorption du cristal par des harmoniques sphériques ont été appliquées avec l'algorithme de mise à l'échelle implémenté dans le programme *SCALE3 ABSPACK* (Agilent, 2010).

Le programme SORTAV (Blessing, 1987) a été utilisé pour moyenner et mettre à l'échelle les intensités des réflexions observées. Le tableau 4.3 donne l'étude statistique sur les incertitudes des intensités expérimentales et théoriques. On peut voir que le rapport RMSD/ ESD diminue légèrement avec l'augmentation de la résolution (RMSD = *root-mean-square deviation* calculée à partir de la distribution statistique des réflexions équivalentes) ; ESD = *estimated standard deviation* obtenu à partir d'un calcul de propagation des erreurs avec le programme *CrysAlisPRO*) ; ces valeurs sont toujours inférieures à 1, valeur théorique parfaite. Ceci montre que l'estimation interne de l'erreur est surestimée, principalement à haut angle, donc pour les réflexions les plus faibles en moyenne.

Résolution sin θ / λ (\AA^{-1})	0,553	0,697	0,801	0,882	0,951	1,011	1,067	1,117	1,164	1,210
RMSD/ ESD	0,98	0,95	0,97	0,89	0,90	0,90	0,90	0,88	0,86	0,89
Nombre d'uniques	836	837	837	828	828	816	802	811	802	781

Tableau 4.3 : Evolution du rapport RMSD/ESD en fonction de la résolution.

Le tableau 4.4 présente en détail les statistiques sur les données en fonction de la résolution. On peut observer que le facteur d'accord croît de 0,019 à 0,110 avec la résolution comme prévu par la loi statistique de Poisson où $\sigma \sim N^{1/2}$ puisque les intensités diffractées diminuent avec l'augmentation de la résolution. Ceci est la conséquence de l'évolution des facteurs de diffusion et des effets du facteur de Debye-Waller. Cependant, on peut observer que, même à très haute résolution, les facteurs d'accord R sont excellents ($\sim 10\%$) et permettent d'envisager des affinements poussés à haut angle du modèle, le $I/\sigma(I)$ moyen étant de 4,3 pour la tranche de plus haute résolution.

Résolution (Å)	N_{total}	N_{unique}	Pourcentage de complétude	$I/\sigma(I)$	Multiplicité	$R1$	$R2$	Rw	Z
D > 1,121	17496	449	100	30.60	39	0,019	0,0231	0,0877	0,975
1,121 > D > 0,890	19528	422	100	20.26	46	0,0275	0,0277	0,1293	0,993
0,890 > D > 0,777	22491	442	100	16.25	51	0,0317	0,0318	0,1435	0,983
0,777 > D > 0,706	22486	423	100	13.10	53	0,0389	0,0374	0,1702	0,995
0,706 > D > 0,656	19342	436	100	10.25	44	0,0518	0,0497	0,1803	0,960
0,656 > D > 0,617	17555	426	100	9.12	41	0,0651	0,0656	0,1893	0,942
0,617 > D > 0,586	9214	432	99.8	10.61	21	0,0488	0,046	0,1754	0,925
0,586 > D > 0,561	9687	409	100	8.66	24	0,0603	0,0557	0,1822	0,902
0,561 > D > 0,539	11500	426	99.3	8.04	27	0,0675	0,0622	0,1926	0,915
0,539 > D > 0,520	8818	421	99.5	7.81	21	0,0720	0,0645	0,1795	0,932
0,520 > D > 0,504	6632	413	98.4	7.55	16	0,0733	0,0641	0,1973	0,908
0,504 > D > 0,490	10295	419	100	6.81	25	0,0833	0,0747	0,2063	0,945
0,490 > D > 0,477	8481	403	98.6	6.33	21	0,0861	0,0744	0,2162	0,931
0,477 > D > 0,465	3238	386	94.8	6.07	8	0,0788	0,0691	0,2100	0,891
0,465 > D > 0,455	6151	399	97.6	6.03	15	0,0891	0,0738	0,2322	0,939
0,455 > D > 0,445	6143	391	96.4	4.77	16	0,1043	0,0835	0,2581	0,937
0,445 > D > 0,436	4028	392	95.3	5.47	10	0,0901	0,0773	0,2254	0,900
0,436 > D > 0,428	3693	398	96.8	5.36	9	0,0991	0,0801	0,2351	0,974
0,428 > D > 0,420	4856	405	95.2	4.80	12	0,1084	0,0909	0,2512	0,983
0,420 > D > 0,413	1849	293	79.1	4.30	6	0,1099	0,0897	0,2529	0,869

Tableau 4.4 : Statistiques de moyenne des données

Définitions des valeurs données dans le tableau 4.4 :

$$R_1 = \frac{\sum_H \sum_i^{N(H)} |Y_i - \bar{Y}|}{\sum_H \sum_i^{N(H)} |Y_i|} \quad R_2 = \left(\frac{\sum_H \sum_i^{N(H)} (Y_i - \bar{Y})^2}{\sum_H \sum_i^{N(H)} (Y_i)^2} \right)^{1/2}$$

$$wR = \left\{ \frac{\sum_H \sum_i^{N(H)} (Y_i - \bar{Y})^2 / \sigma^2(Y)}{\sum_H \sum_i^{N(H)} (Y_i)^2 / \sigma^2(Y)} \right\}^{1/2}$$

$$Z = \left(\left[N_{total} / (N_{total} - N_{unique}) \right] \left\{ \frac{\sum_H \sum_i^{N(H)} (Y_i - \bar{Y})^2 / \sigma^4(Y)}{\sum_H \sum_i^{N(H)} 1 / \sigma^2(Y)} \right\} \right)^{1/2}$$

où $Y = |F_o|^2$ (échelle arbitraire) est le carré du facteur de structure observé, $\sigma^2(Y) = I/w$ est la variance expérimentale, w est la pondération statistique, $N(H)$ est le nombre d'équivalentes (ou redondantes) pour chaque réflexions, et N_{total} et N_{unique} sont le nombre total de réflexions et le nombre total de réflexions unique, respectivement.

Avec 5 528 réflexions uniques avec $I > 3\sigma(I)$ obtenues avec le détecteur XPAD, comparées aux données mesurées sur un détecteur APEX (Nelyubina et al., 2008) [5 022 réflexions avec $I > 3\sigma(I)$ jusque $1,2 \text{ \AA}^{-1}$], ce sont donc environ 10% de plus de réflexions qui sont observées. Le facteur d'accord global est également meilleur : 0,0341 comparé à 0,0498. (Tableau 4.5)

	XPAD
Source Incoatec Tension(kV)/courant(mA)	50/1
Longueur d'onde(Å)	Mo $K\alpha$ 0,71073
Température (K)	100(2)
a(Å)	6,1410(1)
b(Å)	11,8451(2)
c(Å)	15,5509(2)
V(Å³)	1131,19(3)
Groupe d'espace	<i>Pnmm</i> #58
Z	4
Coefficient d'absorption μ(Mo $K\alpha$) (mm⁻¹)	1,414
Dimensions (mm³)	0,17 × 0,19 × 0,22
($\sin \theta / \lambda$)_{max} (Å⁻¹)	1,21
Distance cristal-détecteur	50 mm
Rapport T_{min}/T_{max}	0,873/1
Total des reflections mesurées	213934
Total des reflections uniques	8273
Redondance	25.5
Complétude	96,5 %
Nombre total d'observées [$I > 3\sigma(I)$]	5528
$R_1/R_2/wR$ (Sortav)	0,0341 / 0,0258 / 0,149

Tableau 4.5 : Données cristallographiques et conditions de mesures du SNP à 100K.

On peut donc résumer cette analyse statistique des données de diffraction par les points suivants :

- Un ensemble complet des données à une résolution haute de $1,21 \text{ \AA}^{-1}$ a été mesuré.
- La redondance est importante pour les mesures des réflexions contenant l'information sur la valence.
- Les facteurs d'accord R sont excellents.
- Le rapport signal sur bruit montre que l'ensemble des données est significativement mesuré.

Nous disposons donc de données de diffraction mesurées avec le détecteur XPAD compatibles avec l'élaboration d'un modèle de densité électronique de la molécule de SNP.

4.2.4 Affinement du modèle sphérique et multipolaire

Le modèle multipolaire que nous allons utiliser pour modéliser la densité électronique de la molécule de SNP est décrit dans l'annexe 4. Le programme utilisé pour réaliser les affinements est le programme Molly (Hansen & Coppens, 1978).

4.2.4.1 Affinements Independent Atom Model (IAM)

Un affinement d'un modèle sphérique IAM a d'abord été réalisé sur la molécule de SNP. Les facteurs d'accord obtenus sont présentés dans le tableau 4.6

Affinements	Moindres carrés sur F^2
Réflexions/paramètres/restreintes	8273 / 0 / 95
Facteurs d'accord $R(F) / wR(F)$	0,0456 / 0,0624
$GOF (F^2)$ avec pondération en $1/\sigma^2$	0,901

Tableau 4.6 : Affinement Independent Atom Model (IAM) avec le logiciel Molly du SNP à 100K.

Un affinement des positions (x, y, z) et des paramètres d'agitation thermique anisotrope (U_{ij}) des atomes a ensuite été réalisé avec les données à grands angles (modèle affiné contre F et $\sin \theta / \lambda > 0,8 \text{ \AA}^{-1}$) pour déconvoluer les paramètres de déplacements atomiques de la densité électronique de valence. Les facteurs d'accord obtenus montrent ici la qualité des mesures des intensités

faibles : $R(F) = 0,023$, $wR(F) = 0.026$, $GOF = 0.65$ avec $w = 1/\sigma^2(I)$ pour 3 375 réflexions observées d'un I supérieur à 3σ . La carte de densité électronique de déformation dans le plan C3-Fe-N4 est représentée à la figure 4.3. Le très faible niveau de bruit est remarquable ; un seul pic de $0,3 \text{ e}/\text{Å}^3$ à $0,4 \text{ Å}$ du fer est observé et comme nous le verrons, il est encore visible sur les cartes de densité électronique résiduelle après affinement du modèle multipolaire.

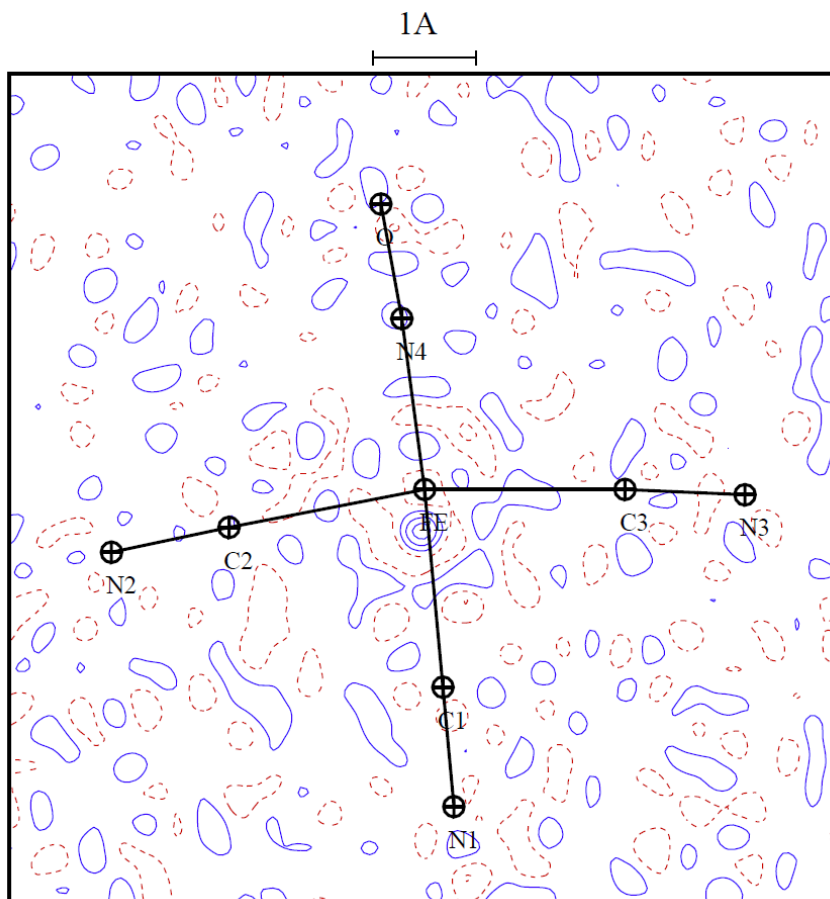


Figure 4.3 : Carte de densité électronique résiduelle HO ($\sin \theta/\lambda > 0,8 \text{ Å}^{-1}$ et $I > 3\sigma(I)$) après un affinement IAM représentée dans le plan C3-Fe-N4. Contours à $0,1 \text{ e}/\text{Å}^3$

Une carte de densité électronique de déformation expérimentale a été représentée dans le plan C3-Fe-N4 sur la figure 4.4 calculé à partir des paramètres affinés à grand angle (HO). Il faut remarquer la qualité du facteur d'échelle puisqu'il n'y a aucun résidu électronique sur les sites atomiques. Les paires libres des atomes C, N et O sont clairement définies. La densité de liaison présente des valeurs de densité de déformation maximum d'environ $0,9 \text{ e} / \text{Å}^3$ pour les groupements CN et de $0,6 \text{ e} / \text{Å}^3$ pour le groupement NO. Ces résultats sont en accord quantitativement avec des précédentes études effectuées au laboratoire sur le diffractomètre

Agilent SuperNova (Paul et al., 2011 et Espinosa et al., 1997). La densité électronique dynamique autour de l'atome de fer est en accord avec la théorie du champ cristallin, c'est-à-dire avec un dépeuplement des orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} faisant face aux ligands CN et NO.

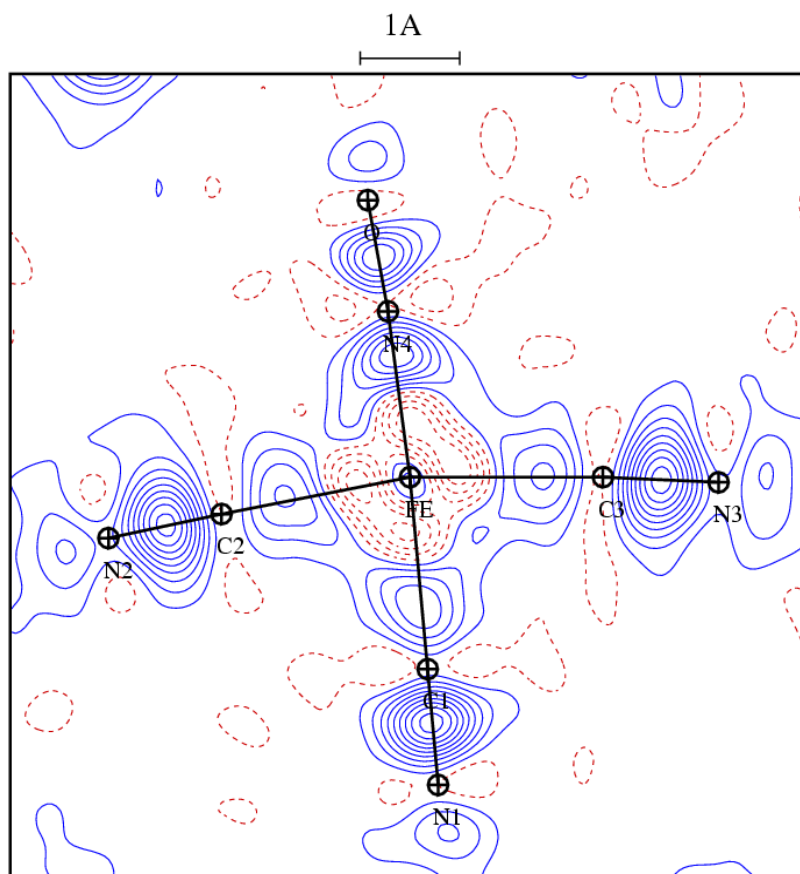


Figure 4.4 : Carte de densité électronique de déformation après un affinement IAM HO représentée dans le plan C3-Fe-N4. Carte calculée avec $(\sin \theta)/\lambda < 0,9 \text{ \AA}^{-1}$ et $I > 3\sigma(I)$. Contours à $0,1 \text{ e/\AA}^3$

4.2.4.2 Affinements du modèle multipolaire

Un affinement multipolaire avec le programme Molly a été réalisé. La distribution de la densité électronique totale $\rho(r)$ est calculée avec la formule donnée en annexe 1.

Aucune contrainte de symétrie non-cristallographique ou de similarité chimique n'a été imposée aux paramètres de population mono et multipolaires. Les atomes de carbone ont été contraints pour avoir les mêmes coefficients d'expansion κ , κ' ainsi que les atomes d'azote du groupement cyano. Les axes des repères locaux sont définis pour chaque atome afin de définir les fonctions

harmoniques multipolaires autorisées par les symétries cristallographiques et l'environnement atomique (Hansen & Coppens, 1978). Le repère local orthogonal de l'atome de fer a été choisi avec z dans la direction de N4 et x et y vers C2 et C2ⁱ [(i) $x, y, 1 - z$] respectivement, ce qui conserve l'équivalence des orbitales d_{xz} et d_{yz} par la symétrie cristallographique du miroir m (miroir m bissecteur de l'angle (x, y)). L'angle C2-Fe-C2ⁱ est égal à 90,28(3)°. Comme le polyèdre de coordination du fer est distordu [N4-Fe-C2 = 93,36(2)°, C1-Fe-C2 = 84,30(2)°], l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ du fer ne pointe pas exactement dans la direction des ligands C2N2 et C3CN3. La configuration électronique [Ar]- 3d⁶ 4s² a été utilisée pour le fer; les contributions électroniques 3d et 4s sont comptabilisées sur deux monopoles (P_{val} (4s) et P_{00} (3d)). Malgré la répartition diffuse des électrons 4s dans l'espace direct, leur affinement a été possible. Le niveau de développement des multipôles a été jusqu'aux hexadécapôles pour Fe, octupôles pour C, N et O et au niveau des dipôles pour les atomes d'hydrogène. Utiliser des hexadécapôles pour les atomes de C, O et N n'a pas amélioré l'affinement.

Les paramètres suivants ont été affinés dans cet ordre :

- Le facteur d'échelle
- Les positions atomiques
- Les paramètres d'agitation thermique anisotropes (isotropes pour les atomes d'hydrogène)
- L'extinction isotrope
- Les populations sphériques de valence (P_{val}, P_{00} (Fe))
- Les populations multipolaires (P_{lm})
- Les paramètres d'expansion et de contraction (κ, κ')

Les paramètres $\kappa = 1,213(2)$ et $\kappa' = 1,044(1)$ de l'atome de fer, convergent correctement y compris en incluant les orbitales 4s du fer. L'extinction a été corrigée même si la valeur affinée est très faible, le maximum étant 0,94 pour les réflexions (002) et (022) (Becker & Coppens, 1974). A chaque étape de l'affinement ont été calculées les cartes de déformation statiques et les cartes résiduelles pour suivre la qualité de l'affinement. Les facteurs d'accord obtenus sont donnés dans le tableau 4.7.

L'affinement des atomes d'hydrogène de la molécule d'eau indépendante a été fait en contraignant la distance O-H à 0,967 Å (Allen et al., 1987). L'agitation thermique des atomes d'hydrogène a été affinée de façon isotrope.

	Facteurs d'accord		
	$R(F)$	$wR(F)$	GOF sur F
$I > 3\sigma(I)$; $\sin \theta/\lambda < 0,9 \text{ \AA}^{-1}$ 2832 réflexions, 235 variables	0,0104	0,0116	0,53
Sans couper en sigma ; $\sin \theta/\lambda < 0,9 \text{ \AA}^{-1}$ 3540 réflexions, 235 variables	0,0187	0,0145	0,59
$I > 3\sigma(I)$; $\sin \theta/\lambda < 1,21 \text{ \AA}^{-1}$ 5528 réflexions	0,0158	0,0168	0,60
Toutes les données (sans couper en sigma et avec $\sin \theta/\lambda < 1,21 \text{ \AA}^{-1}$) soit 8273 réflexions	0,0393	0,0241	0,70

Tableau 4.7 : Facteurs d'accord après affinement du modèle multipolaire avec différentes conditions limites sur les intensités ou la résolution

Les facteurs d'accord après affinement multipolaire montrés dans le tableau 4.7 sont en très bon accord avec ceux publiés par Nelyubina et al. en 2008 ($R=0,0159$, $R_w=0,0132$ et $GOF=0,944$ pour 5 022 réflexions uniques avec $I > 3\sigma(I)$) et Pressprich et al. en 1994 ($R=0,0084$, $R_w=0,0103$ et $GOF=1,18$ pour 1 202 réflexions uniques avec $I > 3\sigma(I)$). Ils démontrent la bonne qualité des données enregistrées avec le détecteur XPAD. La valeur du goodness-of-fit est trop faible, ce qui montre que la variance affectée à la plupart des réflexions est trop forte ainsi qu'il a été montré ci-dessus (RMSD/ESD) et par l'analyse de probabilité normale (Abrahams & Keve, 1971).

4.2.4.3 Courbe de probabilité normale et *goodness of fit*

Pour juger de la qualité de l'affinement du modèle multipolaire et de la qualité des données, nous avons calculé et représenté à l'aide du programme DRK Plot (Stash, Moscou 2007), une courbe de probabilité normale représentée à la figure 4.5. Les détails de la méthode de calcul de ce graphe sont donnés dans l'annexe 4 au § 3.2. Ce programme permet également de représenter de différentes manières les facteurs de structure observés, les facteurs de structures calculés, en fonction de la résolution s , de l'intensité, ou encore du rapport signal sur bruit.

La figure 4.5 donne les résiduelles pondérées $e = (|F_o| - |F_{calc}|)/\sigma(|F_o|)$ après l'affinement multipolaire si l'ensemble des résidus e est normalement distribué (Abraham & Keve, 1971).

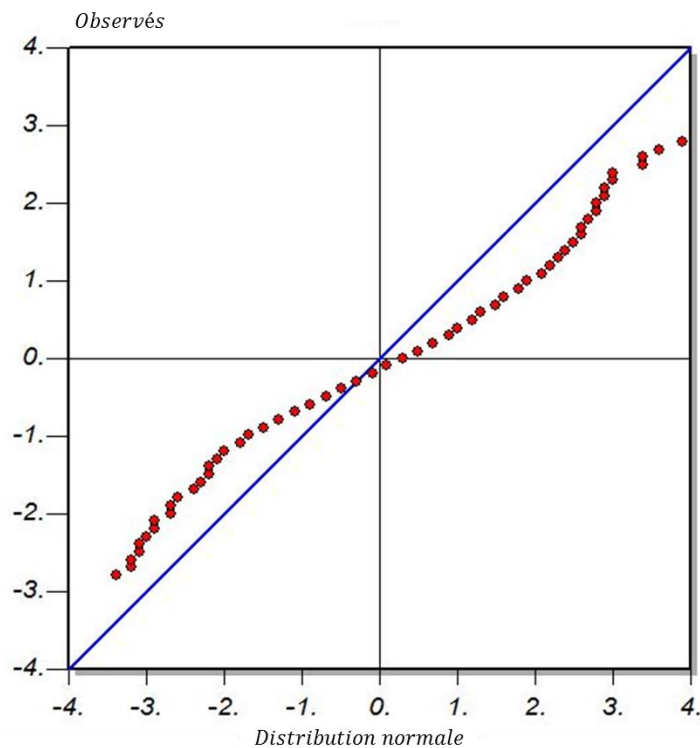


Figure 4.5 : Courbe de probabilité normale obtenue après affinement des multipôles. *Experimental weighted residuals*

$$e = (|F_o| - |F_{calc}|)/\sigma(|F_o|) \text{ en fonction de la distribution normale. } (I > 3\sigma(I) \text{ cut-off})$$

La courbe est presque linéaire entre -2 et +2 sigma, c'est-à-dire que 95% des résiduelles sont très proches d'une distribution normale mais avec une pente différente proche de 0,5. Ce comportement montre clairement que les sigmas sont surestimés pour la plupart à hauteur de 50%, ce qui est corrélé avec les valeurs trop faibles du *GOF*. Avec les détecteurs à pixels hybrides tels qu'XPAD, une meilleure détermination des erreurs sur les intensités mesurées puis intégrées est nécessaire. Comme montré au chapitre 3, une estimation de ces erreurs, à partir de l'erreur statistique en \sqrt{I} sur l'intensité I mesurée et d'un facteur d'instabilité instrumentale, constitue certainement la meilleure approche avec les détecteurs à pixels hybrides. Cette même approche était déjà utilisée pour les détecteurs ponctuels à scintillation qui, je le rappelle, fonctionnent sur le même principe de comptage de photons que les détecteurs à pixels hybrides. (McCandlish et al., 1975 et Blessing, 1987).

Ceci n'a pas été fait pour cette première étude sur le SNP et nous avons utilisé ici l'estimation par défaut des variances proposée par le programme *CrysAlisPRO*. Exprimée par la formule ci-après,

les contributions à la variance de l'intensité brute et de celle attribuée au bruit résiduel (détecteur) sont séparées ($A_1 \neq A_2$) et on ajoute un terme où B constitue le paramètre d'instabilité instrumentale (cf. chapitre 3, § 3.6.4)

$$\sigma(F_2)^2 = A_1 \cdot \sigma(I_{\text{raw}}) + A_2 \cdot \sigma(I_{\text{back}}) + B \cdot \langle F_2 \rangle^2$$

On obtient pour cette mesure du cristal de SNP :

$$A_1 = 1,88 \quad A_2 = 0,32 \quad B = 0,0002$$

Remarquons que les contributions à l'erreur du détecteur et de l'appareillage (A_2 et B) sont faibles comparés à A_1 qui est proche de 2. Ceci est en relation avec la surestimation des erreurs observée à partir de la courbe de probabilité normale (Fig. 4.5).

Comme il a été écrit ci-dessus, l'ordonnée à l'origine de la courbe de probabilité normale est nulle et donc le facteur d'échelle est précisément déterminé par la méthode des moindres carrés ; ceci est confirmé par la courbe de $\sum |F_o| / \sum |F_c|$ en fonction de s (Figure 4.6), qui montre que le facteur d'échelle est constant pour toute la gamme de s pour les réflexions avec $I > 3\sigma(I)$.

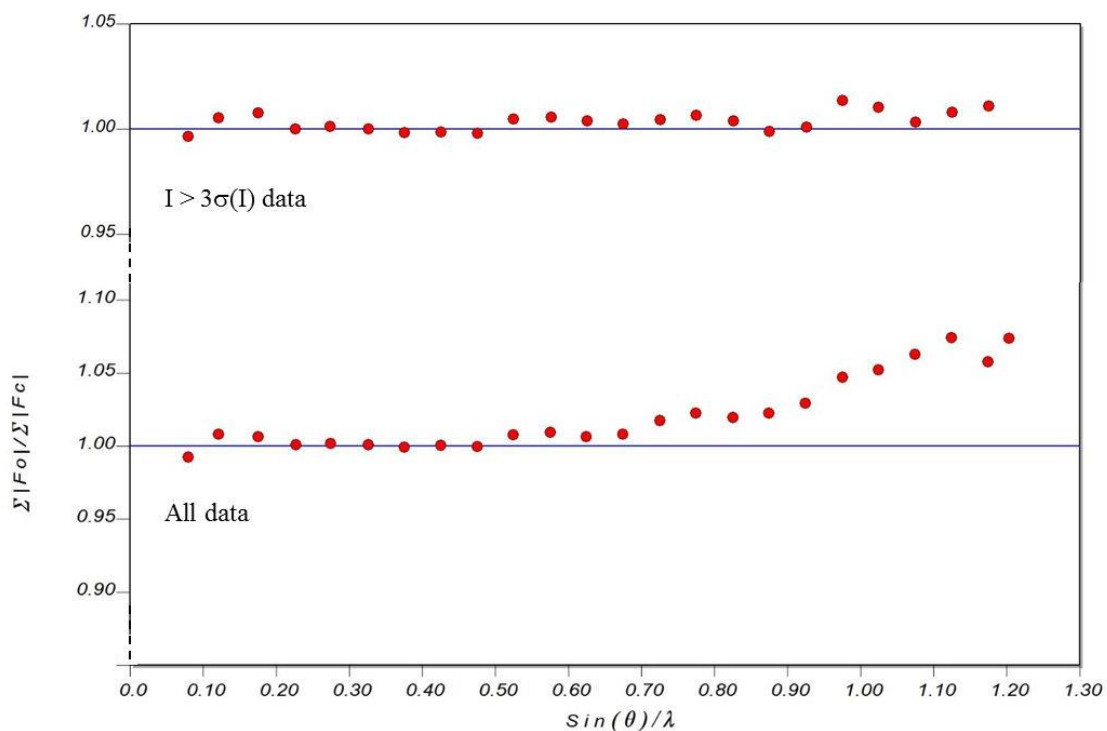


Figure 4.6 : Variations du facteur d'échelle, $\sum |F_o| / \sum |F_c|$, en fonction de la résolution s pour les données avec $I > 3\sigma(I)$ (en haut) et pour l'ensemble des données (en bas).

Les variations sont inférieures à 1% de 0,2 à 0,9 Å⁻¹ et augmentent légèrement pour la dernière tranche de résolution (~ 2 %). Ce phénomène est d'avantage prononcé si on utilise l'ensemble des données pour l'affinement du modèle (~ 7 %). Ceci montre une surestimation des intensités faibles mesurées à haute résolution (la loi de Poisson surestime les intensités très faibles). Comme on le verra par la suite pour la deuxième étude de densité électronique effectuée avec le détecteur XPAD, un calcul des erreurs correct au niveau du logiciel d'intégration (*CrysAlisPRO* dans notre cas) a permis de corriger ce problème.

4.2.4.4 Analyse de la densité électronique de la molécule de SNP

La carte de densité électronique résiduelle calculée pour une résolution de 0,9 Å⁻¹ (Fig. 4.7, à gauche) montre des pics autour de l'atome de Fe (~ 0,1 e / Å³) et des petits résidus le long des liaisons C-N. Ce qu'il faut remarquer, c'est la très faible densité résiduelle en dehors des liaisons, attestant la bonne qualité des données mesurées.

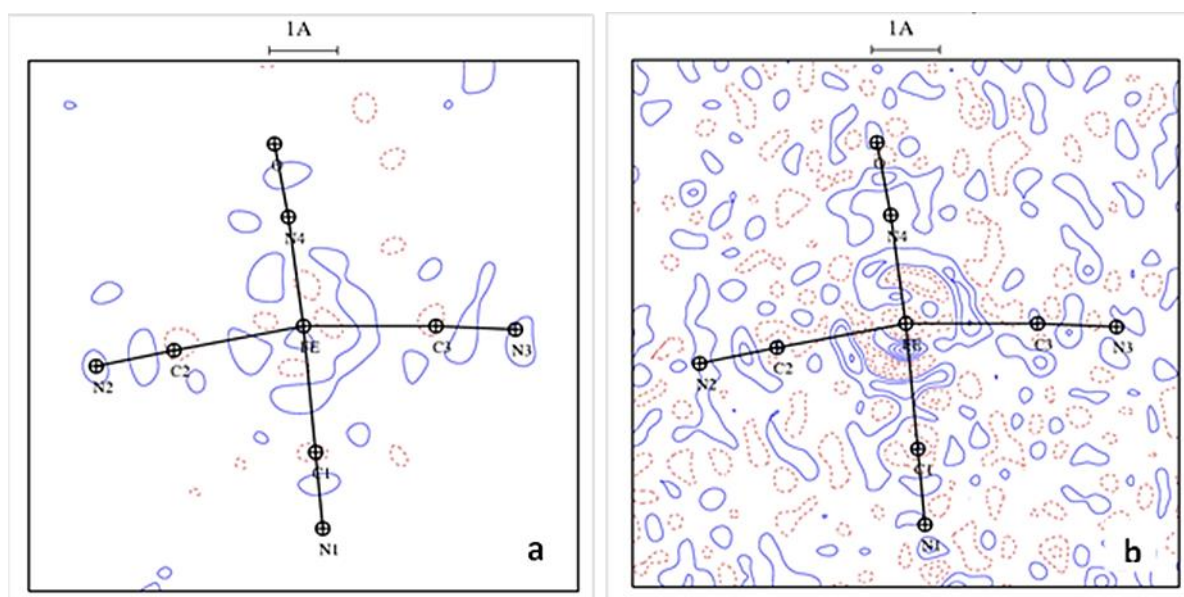


Figure 4.7 : Carte représentant la densité électronique résiduelle après affinement multipolaire avec le programme Molly dans le plan C3-Fe-N4.

A gauche (a) avec $(\sin \theta)/\lambda < 0,9 \text{ \AA}^{-1}$ et $I > 3\sigma(I)$

A droite (b) avec toutes les données. Contour: 0,1 e/Å³

Ces cartes résiduelles étaient prévisibles vu les résultats obtenus après l'affinement IAM à haute résolution et visibles sur les cartes de densité de déformation expérimentale (Figure 4.4). Si on calcule une carte résiduelle sans couper en résolution et en affinant contre toutes les données sans

critère $I > 3\sigma(I)$ (Fig. 4.6, à droite), on n'observe aucune densité électronique sur les sites atomiques et donc aucune indication de contraction des électrons de cœur. On retrouve ici comme sur la carte après affinement IAM HO, le résidu significatif de $0,3 \text{ e}/\text{Å}^3$ placé à $0,2 \text{ Å}$ de l'atome de fer dans la direction C1N1 opposée à la direction NO. Une meilleure résolution serait nécessaire pour déterminer si ce pic est du bruit ou la signature d'une très faible fraction de fer du à une possible inversion des groupements C1N1 et NO.

Le test de Hirschfeld (Hirshfeld, 1976) dit des liaisons rigides est satisfaisant pour toutes les liaisons interatomiques, incluant les liaisons de coordination du fer. En effet, la différence d'agitation thermique dans la direction des liaisons covalentes et de coordination $d(Z^2)$ est toujours inférieure à $0,011 \text{ Å}^2$ (tableau 4.8). (Voir l'annexe 4 au § 3.4 pour les détails de ce calcul.)

Atome A	Atome B	Z(A) ²	Z(B) ²	d(Z ²)
1(Fe)	2(N4)	0,0063	0,0066	0,0003
1(Fe)	4(C1)	0,0063	0,0070	0,0007
1(Fe)	6(C2)	0,0064	0,0074	0,0011
1(Fe)	8(C3)	0,0063	0,0074	0,0011
2(N4)	3(O)	0,0066	0,0066	-0,0001
4(C1)	5(N1)	0,0070	0,0072	0,0002
6(C2)	7(N2)	0,0074	0,0072	-0,0002
8(C3)	9(N3)	0,0073	0,0074	0,0001

Tableau 4.8 : Analyse de liaisons rigides

Les charges atomiques du fer et des groupements CN et NO estimés à partir de la population de valence P_v et de la population de cœur sphérique P_{00} s'expriment :

$$q_{\text{net}} = N_{\text{val}} - (P_{00} + P_{\text{val}})$$

Les valeurs sont données sur la figure 4.8. La charge de l'atome de fer est de $+1,37(1)$ avec $1,3 \text{ e}$ sur une couche $4s$ contractée ($\kappa=1,21(2)$) et $5,3$ électrons d ; le ligand NO est légèrement positif avec une charge de $+0,08(1)$ ce qui peut expliquer sa labilité. La qualité des données a autorisé un affinement indépendant des paramètres P_{val} et P_{lm} des groupements CN. Ceci conduit à

une différence significative, au seuil de 1σ , entre la charge axiale et la charge équatoriale des ligands CN, $[-0,74(2)]$ et $[-0,68(2)]$ respectivement. En conséquence, la distance axiale CN est plus courte de $0,02 \text{ \AA}$ que la distance équatoriale.

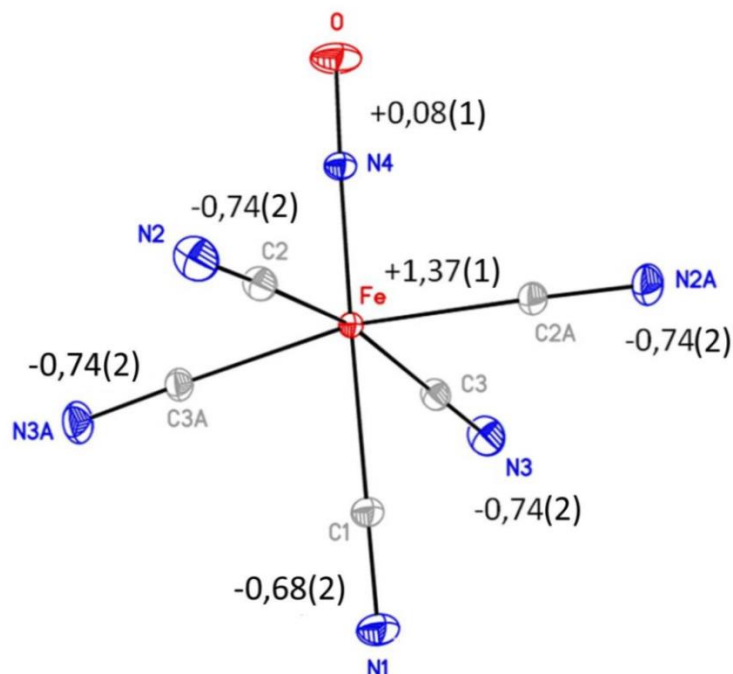


Figure 4.8 : Vue Ortep de la molécule de SNP avec les charges déduites des populations de valence P_v du fer et des groupements C-N et N-O. Le code de symétrie (A) est $x ; y ; 1-z$.

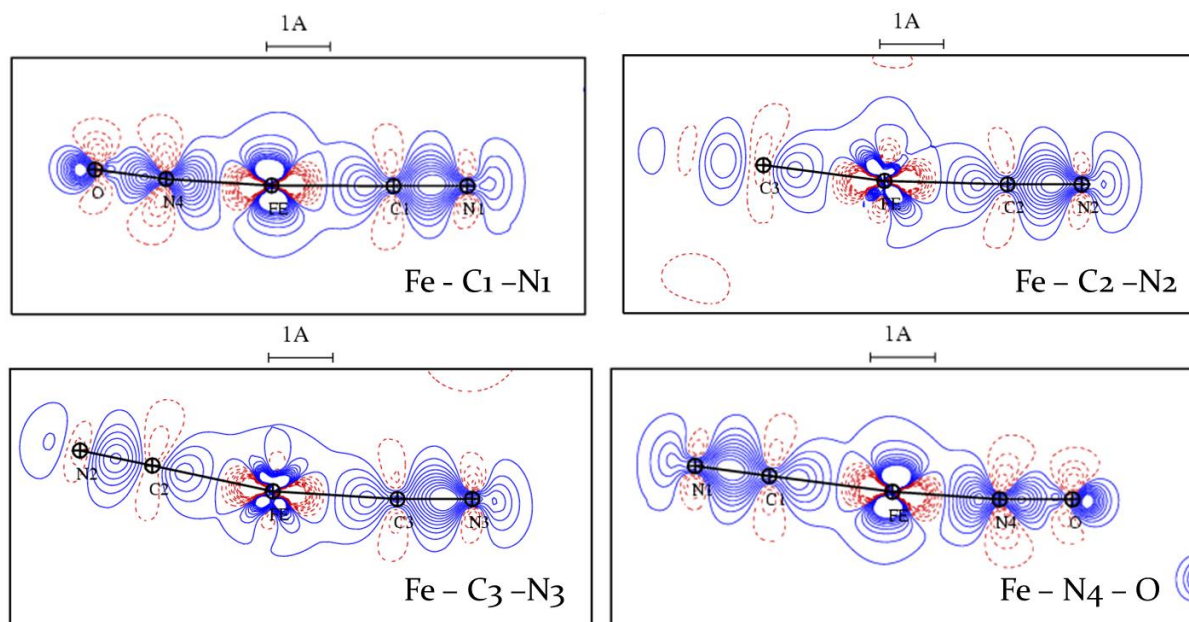


Figure 4.9 : Densité électronique statique dans les plans des ligands a) Fe-C11-N1 b) Fe-C2-N2 c) Fe- C3-N3 d) Fe-N4-O. Contours à $0,1 \text{ e/\AA}^3$

Sur la figure 4.9, représentant la densité électronique statique dans les plans Fe-ligands, on voit que la distribution de la densité de charges dans les liaisons CN est hautement symétrique avec un maximum autour de $0,9 e/\text{Å}^3$ reflétant le caractère triple de la liaison ; les paires non liantes de ces groupes cyano sont étendues comparé à celle du groupement NO beaucoup plus contractée. La densité électronique de déformation autour de l'atome de fer reflète l'anisotropie de la distribution électronique dans les orbitales d . La figure 4.10 donne la densité électronique de déformation statique dans les plans xy , yz et xz du repère local du fer : la répartition électronique des orbitales d est bien visible ; le tableau 4.9 donne les populations correspondantes (Holladay et al., 1983).

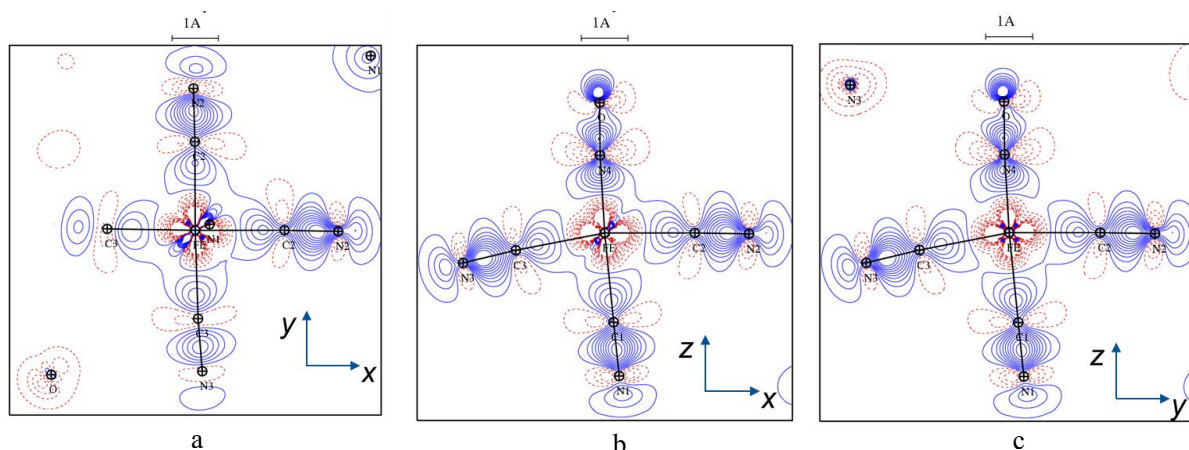


Figure 4.10 : Densité électronique statique dans les plans du repère local de l'atome de fer. a) xy , b) xz , c) yz . Contours à $0,05 e/\text{Å}^3$

		$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}	Population $3d$ totale
Affinement avec $I > 3\sigma(I)$	Population des électrons d	0,67	0,75	1,43	1,24	1,24	5,33
	Pourcentage %	12,6	14,0	26,8	23,3	23,3	100

Tableau 4.9 : Population des orbitales $3d$ de l'atome de fer dans le nitroprussiate de sodium. Affinements basés sur des données avec $I > 3\sigma(I)$

Les orbitales atomiques $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} sont dépeuplées tandis que les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} présentent une densité électronique de déformation supérieure à celle d'un atome de fer sphérique (1,2 électron par orbitale), comme attendu pour un atome de fer dans cette configuration. Tous ces résultats sont en accord avec les études de densité électronique précédemment publiées (Nelyubina et al., 2008 et Pressprich et al., 1994)

Comme attendu, les orbitales de type e_g sont déstabilisées; les populations d_{yz} et d_{xz} sont égales et plus petites que les populations d_{xy} ; la population des orbitales d augmente donc dans l'ordre $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , $d_{yz} = d_{xz}$, d_{xy} comme prévu en se plaçant du point de vue de la théorie du champ cristallin : les

groupements CN largement négatifs (-0,74) font face aux orbitales $d_{x^2-y^2}$; d_{z^2} est alignée le long de C1N1 (-0,68) et de NO (+0,08), les orbitales d_{yz} et d_{xz} étant équivalentes.

4.2.5 Conclusions sur l'analyse de la densité de charge du SNP

Le détecteur XPAD, utilisé avec une source et un goniomètre de laboratoire, nous a permis de collecter de manière quasi automatique un jeu de données complet à haute résolution à partir d'un monocristal de SNP. Ces données sont d'excellente qualité ; elles permettent l'affinement d'un modèle multipolaire et la représentation précise de la densité électronique dans le cristal. Elles soutiennent la comparaison avec les études précédemment réalisées sur ce composé en utilisant d'autres détecteurs tels que les détecteurs CCD ou ponctuels. L'analyse détaillée des données a montré que le détecteur à pixels hybrides XPAD est très intéressant pour la mesure des intensités faibles, présentant donc un intérêt particulier pour la mesure des structures modulées ou de la diffusion diffuse. Il a été observé avec cette mesure environ 10% de réflexions supplémentaires avec des meilleurs facteurs d'accord par rapport aux mesures précédemment réalisées et ce pour la même gamme de résolution.

Après affinement multipolaire, le modèle de densité électronique obtenu est de très bonne qualité et d'une précision supérieure aux meilleurs obtenus avec des détecteurs traditionnels. Pour la première fois, il a été possible de différencier les charges électroniques des ligands axiaux et équatoriaux et leur contribution à la population des orbitales d du fer. Cette première étude de densité électronique par mesures de diffraction des rayons X avec un détecteur à pixels hybrides a été publiée en 2014 dans *Acta Crystallographica section B* (Wenger et al., 2014) et a été bien reçue par la communauté internationale (Stalke, 2014). Pourtant, les images de diffraction utilisées pour cette première mesure à haute résolution avec le détecteur XPAD au laboratoire n'avaient pas encore bénéficié de toutes les corrections actuelles. Les problèmes d'inhomogénéité des calibrations de chacun des 270 000 pixels du détecteur demandent des corrections de champ plat (chapitre 2, § 2.3.4) non réalisées à l'époque et l'estimation des erreurs a été améliorée par la suite. Un nouveau traitement de ces images collectées sur le cristal de SNP est donc souhaitable et pourrait permettre d'obtenir des cartes de densité électronique encore moins bruitée. On précisera peut-être ainsi la nature du pic résiduel localisé à proximité du fer et la signature d'un désordre en lien avec le renversement du groupement N-O sous excitation LASER. Le travail sur ce composé se continue au laboratoire avec la thèse de N. Casaretto.

4.3 Modélisations comparatives de la densité électronique du 4-benzyloxy-3-methoxybenzaldehyde

4.3.1 Introduction

Avec la mesure à haute résolution et l'établissement d'un modèle de densité électronique multipolaire précis de la molécule de SNP, nous avons montré que le détecteur XPAD pouvait fournir de très bonnes mesures de diffraction.

Ensuite, nous avons voulu tester plus avant ce détecteur en réalisant des mesures de diffraction à haute résolution sur un autre composé et en utilisant les données pour déterminer un modèle multipolaire de sa densité électronique, ce qui constitue un excellent moyen de juger de la qualité des mesures réalisées. Nous avons cette fois ci procédé, d'une part en appliquant toutes les corrections nécessaires sur les images du détecteur XPAD, et d'autre part, en comparant le modèle obtenu avec ceux obtenus à partir de deux diffractomètres commerciaux parmi les meilleurs actuellement dans ce domaine.

Afin de réaliser une confrontation la plus objective possible, nous avons mesuré le même échantillon, 4-benzyloxy-3-methoxybenzaldehyde dans des conditions très similaires, sur trois diffractomètres du laboratoire équipés respectivement de détecteurs CCD (Agilent Atlas), pixels hybrides (XPAD), et APS-CMOS (Bruker PHOTON100).

4.3.2 Présentation des cristaux de 4-benzyloxy-3-methoxybenzaldehyde

Le benzaldéhyde et ses dérivés sont des aldéhydes aromatiques très utilisés en chimie, comme réactifs, précurseurs ou intermédiaires dans les réactions organiques ou organométallique, permettant l'obtention de composés importants dans le domaine biologique telles que les antimicrobiens type bases de Schiff (Santos et al., 2001 et Duan et al., 2011), les polymères biocides (Alamri et al., 2012) ou des antiviraux (Himmel et al., 2006). De par leur aromaticité et leurs odeurs spécifiques, ces composés sont largement utilisés dans le domaine de la parfumerie et des cosmétiques d'une part et dans l'alimentation, en tant qu'aromes, d'autre part.

Ils sont aussi utilisés dans la fabrication de pesticides et de produits pharmaceutiques (chloramphénicol, éphédrine, ampicilline, diphénylhydantoïne et autres produits), et sont employés comme répulsifs des abeilles lors de la récolte du miel.

Une molécule de cette famille, le 4-benzyloxy-3-methoxybenzaldehyde, a pour formule chimique $C_{15}H_{14}O_3$ et cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ avec une molécule dans l'unité asymétrique (Figure 4.11). Sa structure cristalline a été résolue en 1999 par Roger E. Gerkin (Gerkin, 1999)

Notre choix s'est porté vers les cristaux de ce composé car il présente deux caractéristiques intéressantes pour éprouver la qualité des mesures d'intensité d'un diffractomètre :

- Les cristaux sont de bonne qualité, mais la limite de résolution et le pouvoir diffractant sont néanmoins assez faibles nécessitant l'utilisation de temps d'exposition relativement longs avec les sources de rayons X et les détecteurs actuels pour atteindre un rapport signal/bruit moyen suffisant et une résolution compatibles avec l'affinement d'un modèle multipolaire.
- Cette molécule est uniquement composée d'éléments chimiques légers (carbone, oxygène et hydrogène). Pour des mesures de diffraction à la longueur d'onde du molybdène, des corrections d'absorption empiriques suffisent alors (coefficient d'absorption $\mu = 0,086 \text{ mm}^{-1}$) ce qui simplifie le traitement des données.

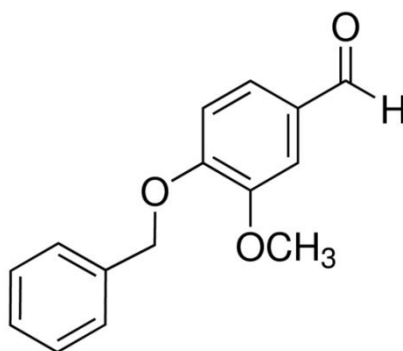


Figure 4.11 : La molécule de 4-benzyloxy-3-methoxybenzaldehyde.

4.3.3 Mesures de diffraction et réduction des données

Nous avons soigneusement sélectionné au stéréo-microscope un seul monocristal de dimensions $60 \times 100 \times 200 \mu\text{m}^3$, pour effectuer les mesures de diffraction des rayons X à basse température sur trois diffractomètres : un diffractomètre Agilent SuperNova équipé d'un détecteur Atlas de type CCD, le diffractomètre expérimental équipé du détecteur XPAD et enfin un diffractomètre Bruker-AXS équipé d'un détecteur Photon100 de type APS dit 'CMOS'. Les principales caractéristiques de ces 3 détecteurs sont réunies dans le tableau 4.10.

	Agilent Atlas	XPAD	Bruker-AXS Photon100
Taille du détecteur	9,5 × 9,5 cm ²	7,3 × 7,5 cm ²	10 × 10 cm ²
Nombre de pixels	4 194 304	268 800	1 048 576
Taille des pixels (µm)	48(*)	130	96
Refroidissement (°C)	-40	Refroidi à l'air	-15

(*) : pratiquement 96 µm car mesure réalisée en binning 2 × 2

Tableau 4.10 : Comparaison des principales caractéristiques des trois détecteurs.

Le détecteur XPAD est très différent des deux autres détecteurs du point de vue de la taille des pixels et de la surface de leurs fenêtres d'entrée, surfaces de mesure utiles. XPAD présente la taille de pixel la plus grande et la surface utile la plus petite auquel il faut soustraire les zones aveugles inter modules (cf. Chapitre 2). C'est un handicap certain sur ses concurrents. D'une part la taille de pixel qui, vu de la même distance du cristal, donnera une moins bonne définition du profil des réflexions mesurées dans le plan du détecteur, et d'autre part, la surface utile qui nous demandera de mesurer beaucoup plus d'images pour atteindre la même complétude et redondance de mesure comme le donnent les tableaux 4.11.

Il faut ajouter ici que le nombre réel d'images mesurées est différent pour le détecteur Atlas et le détecteur PHOTON100. En effet, Atlas est un détecteur de type CCD équipé d'un *taper* en fibres optiques qui crée des *zingers* sur les images (cf. Chapitre 1) ; il est donc nécessaire de systématiquement enregistrer deux fois la même image pour éliminer ce phénomène de *zinger*. Pour le PHOTON100, c'est le problème de dynamique du détecteur qui va nous obliger à remesurer certaines images comportant une ou plusieurs réflexions de forte intensité avec un atténuateur, sous peine qu'elles ne saturent le détecteur et soient rejetées ensuite ou pire conservées avec une intensité tronquée. Pour cette mesure, nous avons estimé à environ 20% le nombre d'images qui ont dû être remesurées. Au final, le nombre total réel d'images mesurées sur les trois détecteurs est donc assez proche : Pour Atlas, $4\,454 \times 2 = 8\,908$, XPAD, 8 011 et pour PHOTON100, $6\,710 + 20\% \sim 8\,000$ images.

Après quelques tests préliminaires sur les détecteurs Atlas et PHOTON100, nous avons fixé les temps de pose pour réaliser les images de diffraction. Le choix a été déterminé de manière que le

rapport signal/bruit moyen soit légèrement supérieur à 3 pour la tranche de plus haute résolution avec les détecteurs commerciaux. De cette façon, on pourrait aisément juger de la sensibilité d'XPAD par rapport à ses concurrents. On peut rappeler à ce sujet que l'augmentation du temps de pose avec XPAD ne peut qu'améliorer le rapport signal/bruit, ce qui n'est pas le cas avec les CCD ou APS-CMOS, celui-ci étant limité par la compétition avec l'augmentation du bruit électronique. On a donc pris des valeurs de temps d'exposition identiques pour les trois détecteurs : 20 secondes par degré pour les bas angles et 40 secondes par degré pour les hauts angles. La couverture de la gamme de résolution que nous voulions obtenir (0 à 1 \AA^{-1}) nécessite deux positions en θ du détecteur. 'Bas angles' signifie ici une position du détecteur pour laquelle on a l'impact du faisceau direct, c'est-à-dire la possibilité de mesurer les réflexions de plus basse résolution. Nous avons utilisé deux valeurs d'angle kappa 50° et 70° pour chaque position en θ du détecteur pour explorer toute la sphère d'Ewald comme pour la mesure du SNP décrite précédemment. La largeur de l'oscillation du cristal a été fixée à 1° par image et la distance cristal-détecteur à 55 mm. Cette valeur de distance a été retenue car c'est la distance minimale possible avec le diffractomètre SuperNova ; les trois mesures ont donc été réalisées à cette distance.

Stratégie de collecte avec le détecteur Atlas :

Nombre de scans	Angle du détecteur	Nombre d'images	Vitesse de rotation s/° (s/image)
8	0.469°	584	20
28	-49.600°	1262	20
18	50.538°	2608	40

72 runs au total pour une total de **4454 images**

Stratégie de collecte des données avec le détecteur XPAD :

Nombre de scans	Angle du détecteur	Nombre d'images	Vitesse de rotation s/° (s/image)
19	30°	2185	20
10	44°	1250	20
26	60°	3081	40
13	70°	1495	40

68 runs au total pour une total de **8011 images**

Stratégie de collecte avec le détecteur PHOTON100 :

Nombre de scans	Angle du détecteur	Nombre d'images	Vitesse de rotation s/° (s/image)
7	28.92°	679	20
48	50.89	6031	40

55 runs au total pour une total de **6710 images**

Tableaux 4.11 : Stratégies de collecte d'images de diffraction utilisées avec les 3 détecteurs

Les trois sources de rayons X utilisées pour ces mesures sont très semblables, deux d'entre elles sont identiques (Microsource Incoatec High Brilliance avec les mêmes optiques). La troisième est une source microfoyer également mais de marque Agilent avec des valeurs de courant de travail inférieures à celles des sources Incoatec (0.8 mA au lieu de 1 mA). Les optiques sont des miroirs multicouches sous vide primaire identiques à ceux utilisés sur les deux autres sources. Les trois mesures ont été effectuées à la température de consigne de 100K sur un seul et même échantillon refroidi par un jet d'azote. En réalité, deux modèles différents de dispositifs basse température ont été utilisés : pour XPAD et Atlas, un Cryojet de marque Oxford Instruments et pour le PHOTON100, un dispositif Cryostream Oxford Cryosystems serie 600. Pour avoir une estimation précise de la température au niveau du cristal sur les trois diffractomètres, nous avons utilisé un cristal d'ammonium dihydrogen phosphate (ADP) qui présente une transition de phase à la température de 148 K (Keeling & Pepinsky, 1955 et Boukhris et al., 1998). Ce composé passe d'une phase paraélectrique à haute température dans le groupe d'espace $I\bar{4}2d$ à une phase antiferroélectrique à basse température dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$ en ordonnant ses atomes d'hydrogène. Cette transition est abrupte et directement visible sur les images de diffraction par la disparition des réflexions du mode de réseau P lorsque l'on passe en I . Pour les trois dispositifs basse température, j'ai mesuré à quelle température affichée par le contrôleur on observe cette transition. Pour le diffractomètre SuperNova la température affichée est de 123(1) K, pour XPAD, 126(1) K, et pour le diffractomètre D8, elle est de 139(1) K. Si on considère que le décalage de température est constant, on aura donc réalisé respectivement nos mesures à 125(1) K, 122(1) K et 109(1) K pour SuperNova, XPAD et D8. Ces valeurs sont reportées dans le tableau 4.12. Ces écarts de température se retrouveront sur les valeurs des facteurs d'agitation thermique obtenus après l'affinement du modèle multipolaire. Malheureusement, ce sont ces écarts qui ont attiré notre attention sur des différences de température significatives au moment des mesures sur les trois différents diffractomètres. Il aurait fallu bien sûr réaliser cette opération de calibration avant, mais cela interpelle sur le fait que, si ces dispositifs de refroidissement du cristal sont précis à 0,1 K près une fois stabilisés, l'erreur sur la température absolue peut néanmoins être très importante et fortement dépendante de la position du flux d'azote sur l'échantillon. Ces calibrations de température doivent donc être faites très régulièrement.

Les logiciels utilisés pour le traitement des images sont ceux du constructeur des détecteurs; ils ont été respectivement *CrysAlisPRO* pour le détecteur Agilent Atlas, et APEXII (SAINT), pour les données obtenues avec le détecteur Photon100. Pour XPAD, nous avons utilisé *CrysAlisPRO* car

c'est la seule possibilité actuelle pour traiter les images de ce détecteur via le format libre *esperanto* comme décrit au chapitre 3.

	Atlas (CCD)	XPAD	PHOTON100 (APS-CMOS)
Longueur d'onde(Å)	Mo $K\alpha$ 0,71073		
Température de consigne(K)	100		
Température de mesure calibrée (K)	125(1)	122(1)	109(K)
Source RX (microfoyer) Tension (kV) /courant (mA)	Agilent 50/0,8	Incoatec 50/1	Incoatec 50/1
a (Å)	12,5593(2)	12,5674(1)	12,5658(10)
b (Å)	11,5555(1)	11,5582(1)	11,5542(7)
c (Å)	8,6202(1)	8,6220(1)	8,6205(7)
β (°)	96,880(1)	96,943(1)	96,924(2)
V (Å ³)	1242,04(3)	1243,21(2)	1242,57(17)
Groupe d'espace	$P2_1/c$		
Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹) Mo $K\alpha$	0,086		
$(\sin \theta / \lambda)_{\max}$ (Å ⁻¹)	0,96		
Distance cristal-détecteur (mm)	55		

Tableau 4.12 : Résumé des conditions expérimentales et des données de diffraction collectées sur le cristal de 4-benzyoxy-3-methoxybenzaldehyde.

Les paramètres de maille obtenus avec les trois détecteurs montrent des différences significatives eu égard aux écarts types donnés par les programmes *CrysAlisPRO* et *APEXII* et qui ne rendent pas compte des différences de température entre les trois mesures. Ceux obtenus avec les détecteurs Atlas et XPAD sont affectés d'erreurs plus faibles (quelques 10⁻⁴ Å pour a , b et c) que ceux obtenus avec le détecteur PHOTON100. Les logiciels de traitement des images et leurs

méthodes de calcul des erreurs sur les paramètres de maille sont certainement à l'origine de ces différences qui sont sans conséquences pour la suite de notre étude.

Comme on l'a vu, le détecteur XPAD est le plus petit des trois et il comporte des zones aveugles. Le tableau 4.13 montre qu'environ un quart de moins de réflexions ont été mesurées par rapport aux deux autres détecteurs. La redondance ou multiplicité de cette mesure est donc plus faible (19.1 contre 26), mais nous allons voir que cela n'enlève rien à la qualité des données collectées.

	Atlas (CCD)	XPAD	Photon100 (CMOS)
Logiciel de traitement des images	<i>CrysAlisPRO</i>	<i>CrysAlisPRO</i>	APEX 2 (SAINT)
Total des réflexions intégrées	239 475	175 895	239 710

Tableau 4.13 : Nombres de réflexions *hkl* collectées et intégrées pour les trois différents détecteurs.

Afin d'avoir la même complétude pour les trois ensembles de données, la résolution maximum a été tronquée à $0,96 \text{ \AA}^{-1}$. De cette manière, seules 19 réflexions manquent pour le détecteur XPAD. Elles se situent à des résolutions comprises $0,81$ et $0,96 \text{ \AA}^{-1}$. Pour les deux autres détecteurs, une complétude de 100 % a été atteinte.

Les différentes options et paramètres du programme utilisés sont celles détaillées dans le chapitre 3 et l'annexe 4.

4.3.4 Moyenne et mise à l'échelle des intensités, analyse statistique des données

Comme pour le composé SNP détaillé au début de ce chapitre, le programme SORTAV (Blessing, 1987) a été utilisé pour faire la moyenne et la mise à l'échelle des intensités des réflexions observées. Les calculs des valeurs des facteurs d'accord R et wR ont été faits de la même manière que pour SNP. Une pondération en $1/\sigma^2$ a été utilisée pour le calcul de wR . Le tableau 4.14 donne les résultats de ces opérations.

	Atlas (CCD)	XPAD	PHOTON100 (CMOS)
Total des reflections collectées	239 475	175 895 (196102)	239 710
Total des reflections uniques ($2/m$)	9 214	9 206 (12860)	9 216
Total des reflections uniques avec $I > 0$	8520	8956 (12 092)	8673
Redondance	26,0	19,1 (15,2)	26,0
Complétude	100 %	99,8 % (91.2 %)	100 %
Nombre total d'observées $[I > 3\sigma(I)]$	7 002	7621 (9048)	7 270
R_1 (Sortav)	0,0521	0,0494 (0,0513)	0,0605
R_2 (Sortav)	0,0303	0,0486 (0,0486)	0,0440
wR (Sortav)	0,0702	0,0980 (0,1021)	0,1072
Z (Sortav)	0,955	1,041 (1,039)	0,996

Tableau 4.14 : Résultats statistiques des 3 mesures après moyenne effectuée avec le programme Sortav respectivement sur les 3 détecteurs. Pour le détecteur XPAD, les valeurs entre parenthèses sont données pour une résolution maximum de $1,106 \text{ \AA}^{-1}$

On observe ici que le détecteur XPAD avec, je le rappelle, un temps de pose identique, permet d'obtenir 300 réflexions uniques de plus avec une intensité positive que les détecteurs Atlas et

PHOTON100. Ces différences sont encore plus marquées si on regarde les réflexions supérieures à $3\sigma(I)$. Les valeurs données pour $I > 3\sigma(I)$ le sont à titre de comparaison car pour la suite c'est l'ensemble du jeu de données qui sera utilisé pour les affinements du modèle multipolaire ($I > 0$).

En ce qui concerne les facteurs d'accord R_I , ils sont bons pour les trois jeux de données avec un avantage pour le détecteur XPAD qui donne les meilleures valeurs (0,0494 pour XPAD contre 0,0521 pour Atlas et 0,0605 pour PHOTON100). Une nuance doit néanmoins être faite en ce qui concerne les facteurs d'accord pondérés : en effet, on remarque que les valeurs sont sensiblement plus élevées que celles de R . Il est intéressant ici de regarder l'évolution de wR en fonction de la résolution (tableau 4.15). On constate que plus la résolution augmente et donc plus le rapport signal/bruit baisse en moyenne, plus les écarts de valeurs de wR sont importantes entre le détecteur XPAD et les deux autres détecteurs. Ces valeurs vont même du simple au double pour les dernières tranches de résolution. Ceci traduit bien le fait que les réflexions faibles sont bien mieux mesurées avec XPAD.

Résolution (Å)	wR - Atlas	wR - XPAD	wR - PHOTON100
$d > 1.414$	0,0349	0,0557	0,0579
$1.414 > d > 1.122$	0,0529	0,0649	0,0663
$1.122 > d > 0.980$	0,0629	0,0746	0,0738
$0.980 > d > 0.891$	0,0848	0,0853	0,0849
$0.891 > d > 0.827$	0,1018	0,0954	0,0985
$0.827 > d > 0.778$	0,1115	0,1026	0,1154
$0.778 > d > 0.739$	0,1234	0,1049	0,1214
$0.739 > d > 0.707$	0,1274	0,1092	0,1235
$0.707 > d > 0.680$	0,1423	0,1195	0,1394
$0.680 > d > 0.656$	0,1600	0,1207	0,1487
$0.656 > d > 0.636$	0,1671	0,1247	0,1648
$0.636 > d > 0.618$	0,2040	0,1367	0,1894
$0.618 > d > 0.601$	0,2094	0,1427	0,1951
$0.601 > d > 0.587$	0,2231	0,1414	0,1979
$0.587 > d > 0.573$	0,2370	0,1450	0,2133
$0.573 > d > 0.561$	0,2659	0,1651	0,2497
$0.561 > d > 0.550$	0,3052	0,1794	0,2820
$0.550 > d > 0.540$	0,3566	0,1945	0,3122
$0.540 > d > 0.530$	0,4042	0,2197	0,3607
$0.530 > d > 0.521$	0,4309	0,2128	0,3994

Tableau 4.15 : Evolution des facteurs d'accord wR en fonction de la résolution

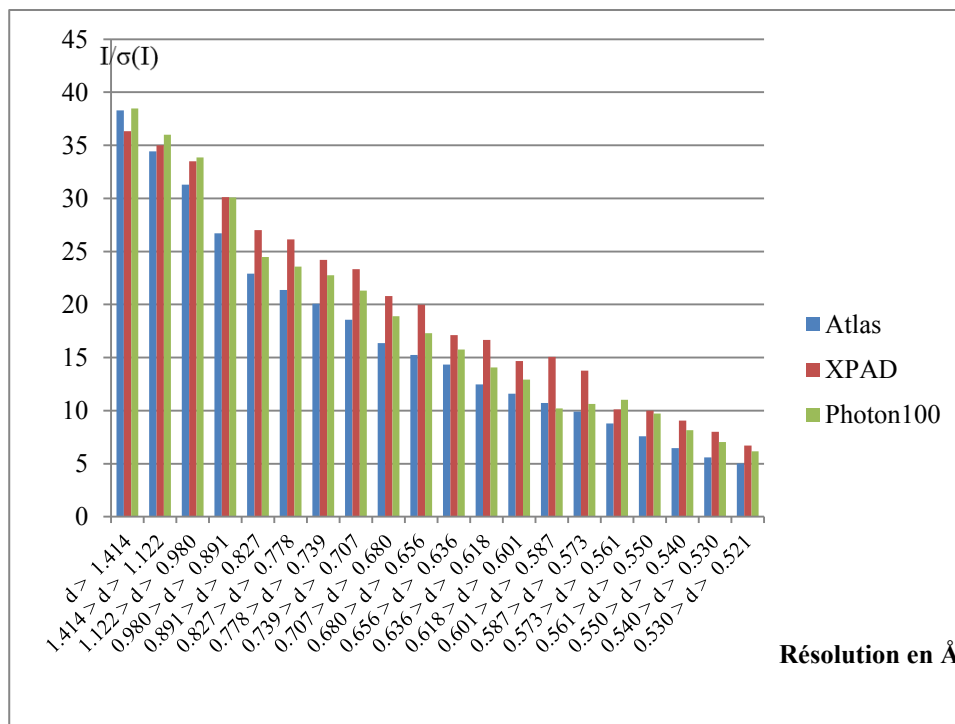


Figure 4.12 : $I/\sigma(I)$ par tranches de résolution pour les 3 détecteurs. Rés. max. = $0,96 \text{ \AA}^{-1}$

Le graphe de la figure 4.12 représentant le rapport signal sur bruit $I/\sigma(I)$ par tranches de résolution, montre là encore la supériorité du détecteur XPAD.

La résolution maximum de $0,96 \text{ \AA}^{-1}$ a été choisie pour uniformiser les trois jeux de données collectés sur les trois détecteurs en termes de complétude et de redondance ; en réalité, la position angulaire du détecteur utilisée pour la mesure avec le détecteur XPAD permet d’observer des réflexions à plus haute résolution. Nous avons donc intégré ces images sans fixer de limite de résolution. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.11 dans la colonne XPAD entre parenthèses. On s’aperçoit qu’avec le même temps de pose de 40 secondes par image, on observe des réflexions avec un $I/\sigma(I) > 3$ jusqu’à une résolution de $1,106 \text{ \AA}^{-1}$ (graphe de la figure 4.13). C’est alors 3 136 réflexions supplémentaires avec un I positif qui sont mesurées et 1 427 réflexions supérieures à $3\sigma(I)$. Il serait intéressant de mesurer ces mêmes réflexions avec les deux autres détecteurs dans les mêmes conditions de temps de pose pour confirmer le fait qu’il est possible de faire ressortir du bruit de fond et de mesurer avec confiance des réflexions sur le détecteur XPAD alors qu’elles seraient immesurables avec les deux autres. Pour confirmer cette hypothèse, une étude rapide, détaillée en annexe 4, a été faite sur une réflexion mesurée sur le détecteur PHOTON100 et le détecteur XPAD en faisant varier la puissance de la source. On

observe qu'en dessous d'une certaine puissance du faisceau direct, un signal est toujours détectable avec XPAD tandis que PHOTON100 ne mesure plus que du bruit.

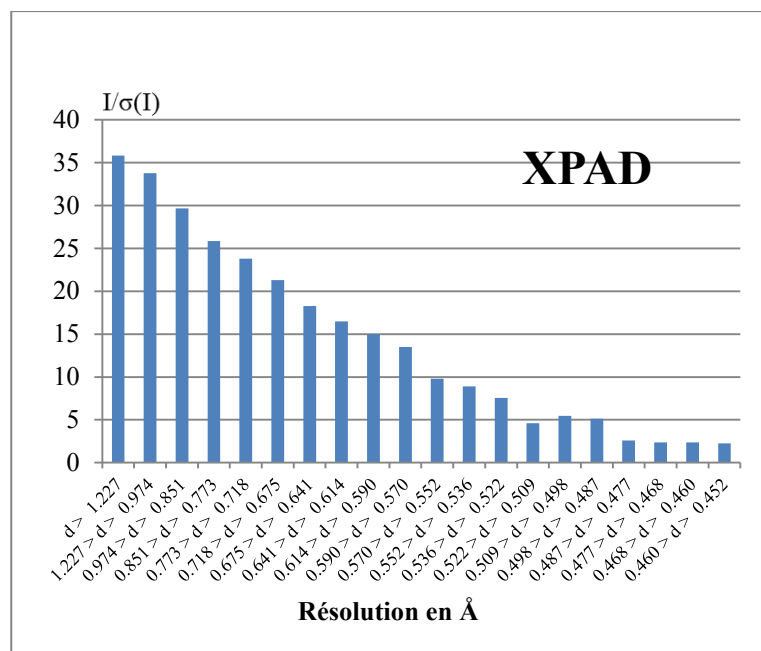


Figure 4.13 : $I/\sigma(I)$ par tranches de résolution pour le détecteur XPAD. Rés. max. = 1,106 Å⁻¹

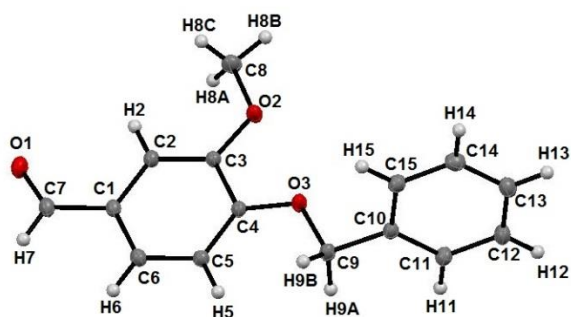
4.3.5 Etude structurale du composé 4-benzyoxy-3-methoxy-benzaldehyde

4.3.5.1 Résolution de la structure. Affinement du modèle d'atomes sphériques.

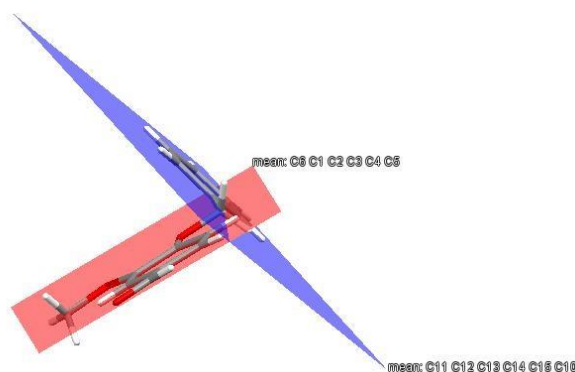
A partir des données du détecteur XPAD, nous avons résolu la structure cristalline du 4-benzyoxy-3-methoxybenzaldehyde en utilisant le programme SIR2011 (Burla et al., 2012). Le modèle d'atomes sphériques obtenu a ensuite été affiné en utilisant le programme ShelXle (Hübschle et al., 2011). Les coordonnées x , y et z ainsi que les paramètres d'agitation thermique anisotropes U_{ij} des atomes obtenus ont constitué le point de départ de la construction d'un modèle multipolaire affiné par le programme MoPro (Guillot et al., 2001 et Jelsch et al., 2005)

4.3.5.2 Unité asymétrique :

L'unité asymétrique du composé est formée d'une molécule construite sur la base de deux cycles benzéniques reliés par un groupe C-O, dont l'un est di substitué en para par une fonction aldéhyde et un groupement méthoxy, (Fig. 4.14a). Ces cycles forment entre eux un angle dièdre de 72,6° (Fig. 4.14b).



a



b

Figures 4.14 : Unité asymétrique du composé 4-benzyloxy-3-méthoxybenzaldehyde et angle entre les deux cycles benzéniques : en **a**, Ortep (Farrugia, 1997) montrant l'unité asymétrique du composé (I), en **b**, Angle entre les deux cycles benzéniques.

4.3.5.3 Description de la structure cristalline :

L'empilement cristallin de la structure est essentiellement bâti sur trois liaisons hydrogène faibles de type C-H...O impliquant deux atomes de carbone des cycles benzéniques C6 et C12 et un du groupement méthoxy C8, en tant que donneurs, et les atomes d'oxygène de la fonction aldéhyde et du groupement méthoxy, O1 et O2 respectivement, en tant qu'accepteurs (tableau 4.14).

$D-H\cdots A$	$D-H(*)$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C6—H6...O1 ⁱ	1,083(1)	2,464(1)	3,363(1)	139,7(3)
C12—H12...O2 ⁱⁱ	1,083(1)	2,473(1)	3,425(1)	146,0(4)
C8—H8C...O1 ⁱⁱⁱ	1,063(1)	2,599(1)	3,641(1)	166,5(2)
Codes de symétrie : (i) $-x+1, y+1/2, -z+5/2$; (ii) $-x, -y+1, -z+1$; (iii) $x, -y+1/2+1, +z+1/2$				

(*)Distances C-H d'après modèle multipolaire

Tableau 4.14 : Liaisons hydrogène présentes dans le composé (I) : les positions des atomes d'hydrogène ont été affinées avec le modèle multipolaire.

La liaison hydrogène type C6-H6...O1 donne lieu à une chaîne infinie de motif C(5) (Bernstein et al., 1995) qui se déploie suivant l'axe *b*. Par l'effet de cette liaison les molécules du composé (I) se développent en zigzag suivant l'axe *b* (Fig. 4.15).

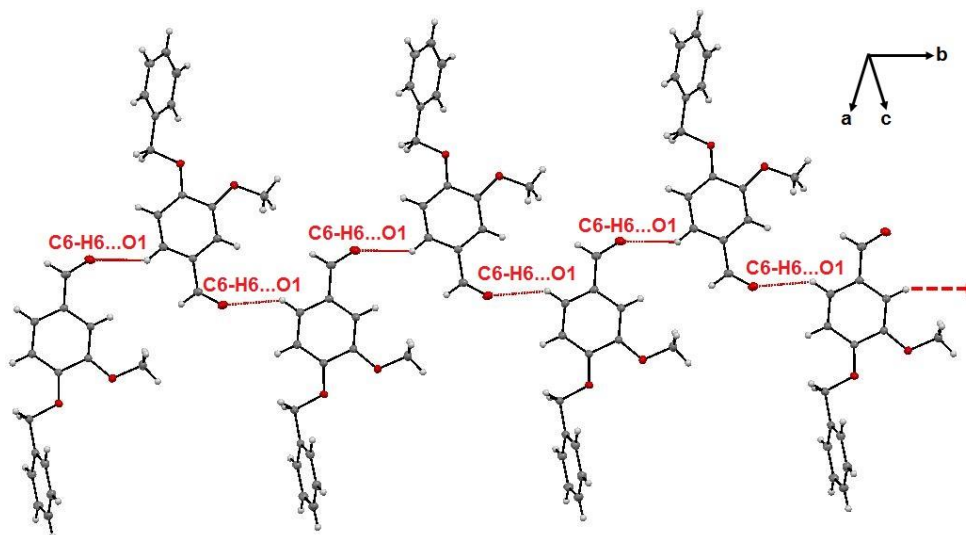
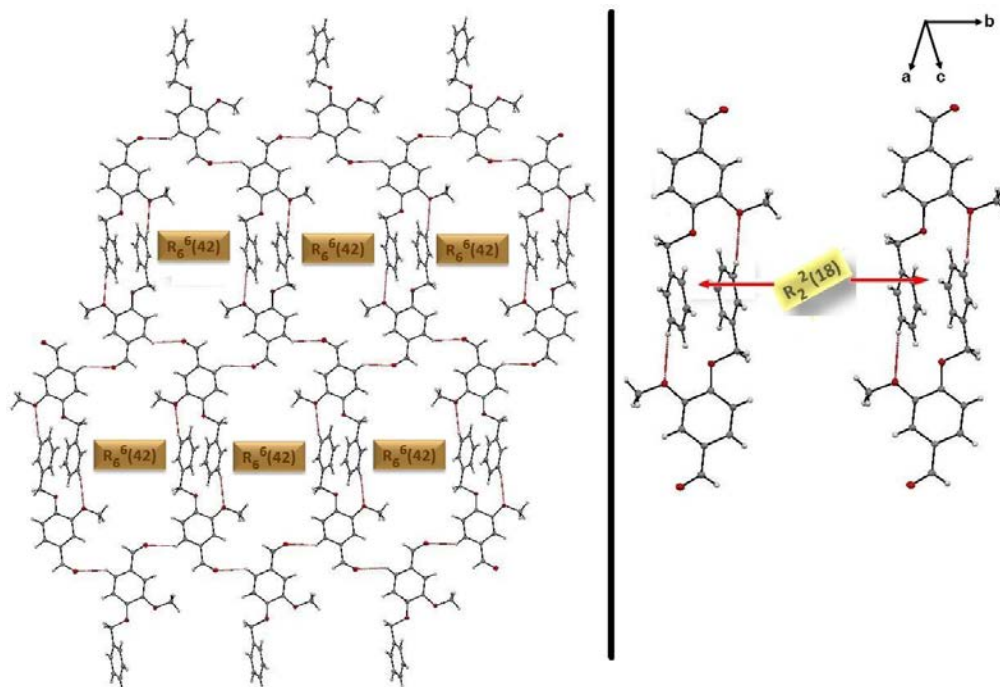


Figure 4.15 : Motif de la liaison C6-H6...O1 dans la direction *b*.

Ces doubles chaînes sont liées les unes aux autres par le biais de la liaison C12-H12...O2, qui par l'effet du centre d'inversion (*i*), forme un cycle de motif $R_2^2(18)$, ce qui donne naissance à des couches bidimensionnelles parallèles au plan (302). Ces couches sont formées par une alternance de cycles de motif $R_2^2(18)$ et $R_6^6(42)$ issus de la combinaison des deux liaisons hydrogène C6-H6...O1 et C12-H12...O2 (Fig. 4.16).



Figures 4.16 : Couches bidimensionnelles issues de la combinaison de C6-H6...O1 et C12-H12...O2 : à gauche, combinaison des deux liaisons C6-H6...O1 et C12-H12...O2, à droite, motif de la liaison C12-H12...O2.

La liaison C8-H8...O1 est à l'origine d'une chaîne infinie de motif C8 relie ces couches suivant la troisième dimension de l'espace, assurant de ce fait la cohésion cristalline et générant ainsi, un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène (Fig. 4.17).

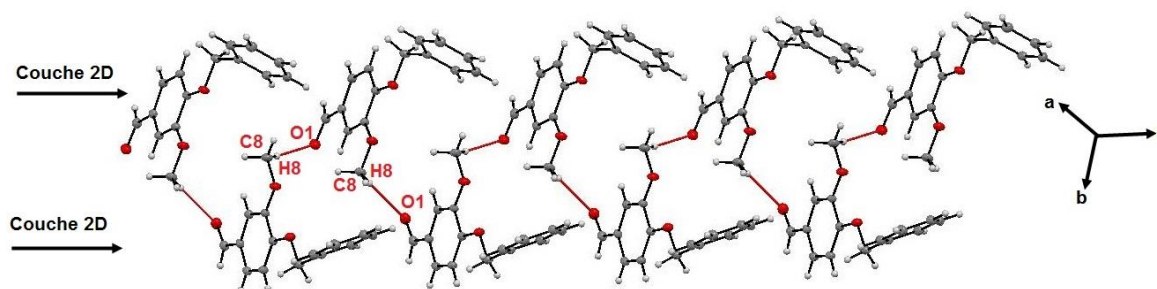


Figure 4.17 : Motif de la liaison C8-H8...O1 et jonction entre les différentes couches bidimensionnelles

4.3.6 Affinements des modèles sphériques et multipolaires

A partir des trois mesures réalisées sur le cristal, nous avons réalisé des affinements de modèles d'abord IAM puis multipolaires avec le logiciel MoPro en respectant une stratégie identique que nous allons détailler ci-après.

4.3.6.1 Affinements *Independent Atom Model* (IAM) à hauts angles

L'affinement du modèle IAM est conduit par méthode des moindres carrés et décrit dans l'annexe 2.

La première étape consiste à affiner les positions (x , y , z) et les paramètres d'agitation thermique anisotrope (U_{ij}) des atomes lourds (O et C) à partir des réflexions mesurées à haute résolution ($\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) \geq 0,7 \text{ \AA}^{-1}$). Cette première étape permet de déconvoluer l'agitation thermique de la densité électronique de valence. Ce type d'affinement est appelé affinement à grands angles ou affinement HO «High Order». Pour définir la limite entre haute et basse résolution, nous nous sommes basés sur l'allure des facteurs de diffusion atomique de cœur et de valence en fonction de la résolution pour les atomes de carbone et d'oxygène (Fig. 4.18).

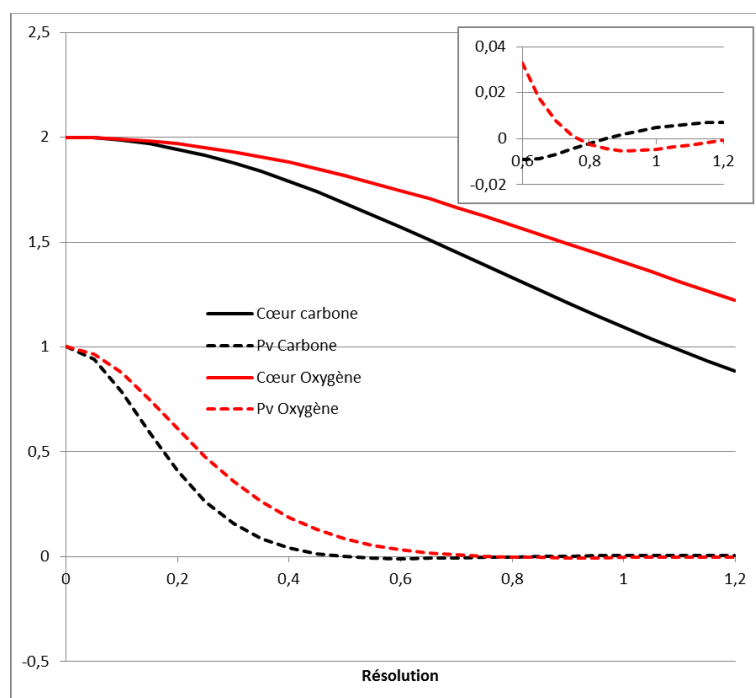


Figure 4.18 : Facteurs de diffusion (en électrons) normalisés à un électron, pour le carbone et l'oxygène en fonction de la résolution réciproque (\AA^{-1}). En encart, agrandissement de l'intervalle de résolution 0,6-1,2 \AA^{-1} .

Le tableau 4.15 donne le nombre de réflexions observées et les valeurs des facteurs d'accord R_F obtenus après les affinements HO pour les trois modèles. XPAD avec plus de réflexions observées à haut angle, donne le meilleur facteur d'accord.

	Atlas	XPAD	PHOTON100
Nombre de réflexions	5 063	5 399	5 180
R(F) (%)	6,661	4,189	4,957

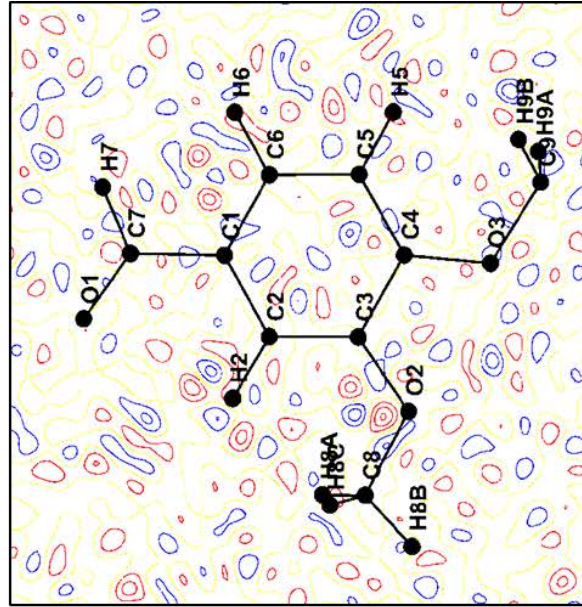
Tableau 4.15 : Résultats des affinements HO ($\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) \geq 0,7 \text{ \AA}^{-1}$)

Les cartes de la densité électronique résiduelle après un affinement IAM à haut angle (HO) représentées figures 4.19 et 4.20 dans les deux plans des cycles aromatiques, montrent des résidus faibles et répartis aléatoirement pour les trois détecteurs. Ceci montre que la convergence est bonne pour ce modèle sphérique avec des données de bonne qualité pour les trois détecteurs. On note cependant que le bruit est beaucoup plus faible avec XPAD ; en effet, les valeurs moyennes des résidus telles que calculées par la formule ci-après, sont les plus faibles pour le détecteur à pixels hybrides avec $\sigma(\Delta\rho) = 0,0282 \text{ e/\AA}^3$. Pour le détecteur PHOTON100 et le détecteur Atlas, le niveau de bruit est comparable avec $0,0342 \text{ e/\AA}^3$ et $0,0384 \text{ e/\AA}^3$ respectivement. Le détecteur XPAD donne les meilleures données à haut angle.

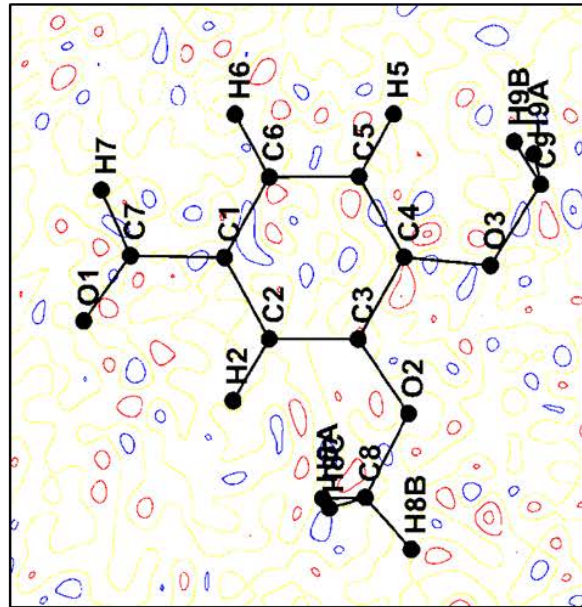
$$\sigma(\Delta\rho) = \frac{\sqrt{2 \sum k(F_o - F_c)^2}}{V}$$

Réf : Rees, 1976

PHOTON100



XPAD



Atlas

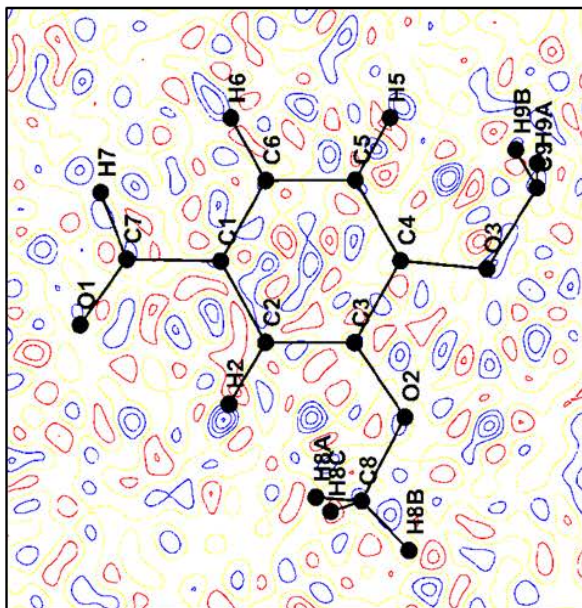
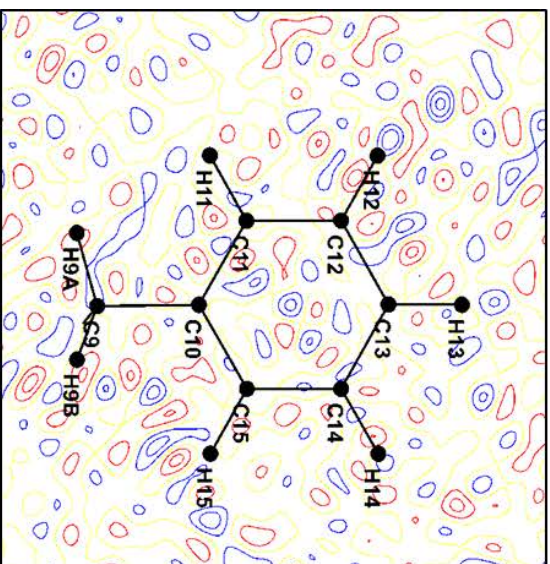
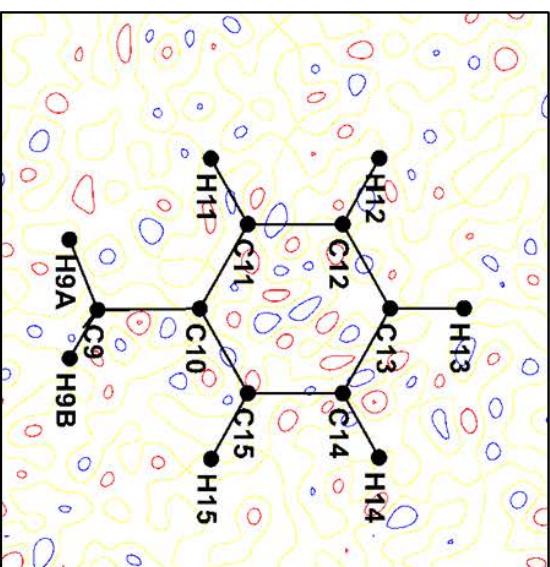


Figure 4.19 : Cartes de densité électronique résiduelle après affinement IAM HO.

Atlas



XPAD



PHOTON100

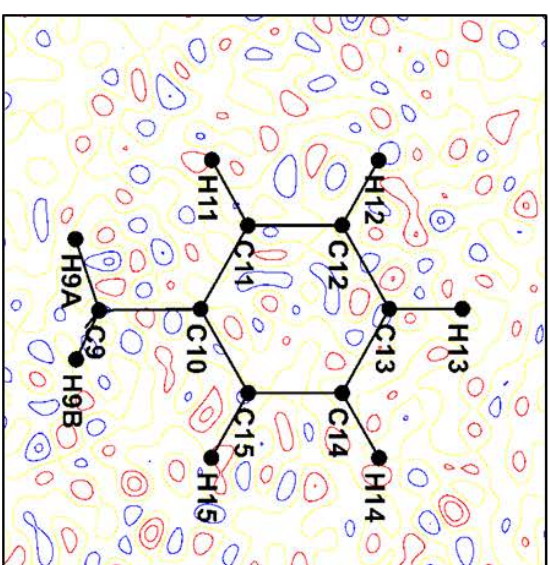


Figure 4.20 : Cartes de densité électronique résiduelle après affinement IAM HO.

4.3.6.2 Cartes de densité de déformation obtenues à partir des paramètres grand angle

En affinant uniquement le facteur d'échelle à partir des coordonnées $x y z$ et des facteurs d'agitation thermiques obtenus après l'affinement IAM HO contre toutes les données sans condition de résolution ($0 - 0,96 \text{ \AA}^{-1}$) et toujours avec $I/\sigma(I) > 0$, on obtient un modèle de densité électronique de déformation expérimentale. Les figures 4.21 et 4.22 représentent les cartes de densité électronique de déformation expérimentale dans les plans des cycles aromatiques, elles permettent de mettre en évidence la densité électronique qui n'est pas décrite par le modèle sphérique.

On remarque tout d'abord la faible valeur du bruit de fond dans l'espace intermoléculaire pour XPAD. On observe de la densité électronique résiduelle sur les sites atomiques pour les autres détecteurs, ce qui n'est pas le cas pour XPAD. Cela peut s'expliquer par un facteur d'échelle de meilleure qualité et constant sur toute la gamme de résolution pour ce dernier détecteur, comme on le verra plus loin avec l'analyse des facteurs d'échelle en fonction de la résolution.

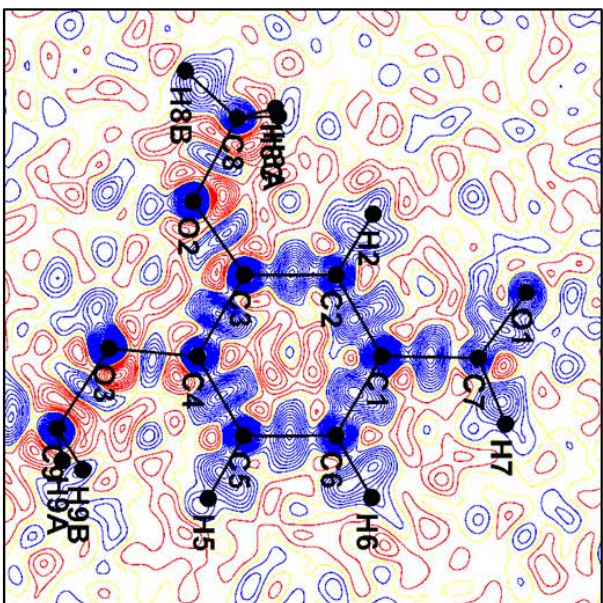
La densité de déformation est là où on l'attend chimiquement dans les liaisons chimiques (densité d'environ $0,55 \text{ e/\AA}^3$ centrée dans la liaison $C_{sp^2} - C_{sp^2}$ des cycles aromatiques) et les paires libres de l'oxygène sont assez nettement visibles avec des densités de l'ordre de $0,15$ à $0,3 \text{ e/\AA}^3$ bien que la résolution de l'expérience ne soit que $0,96 \text{ \AA}^{-1}$ alors que le facteur de diffusion des paires libres s'étend à plus de $1,1 \text{ \AA}^{-1}$.

Nous voyons ici la nécessité d'introduire un modèle multipolaire pour tenir compte du niveau d'informations présentes dans les données.

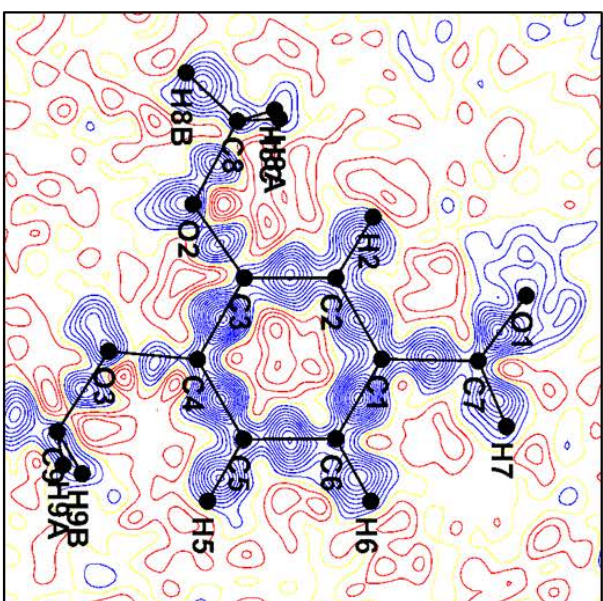
Atlas

XPAD

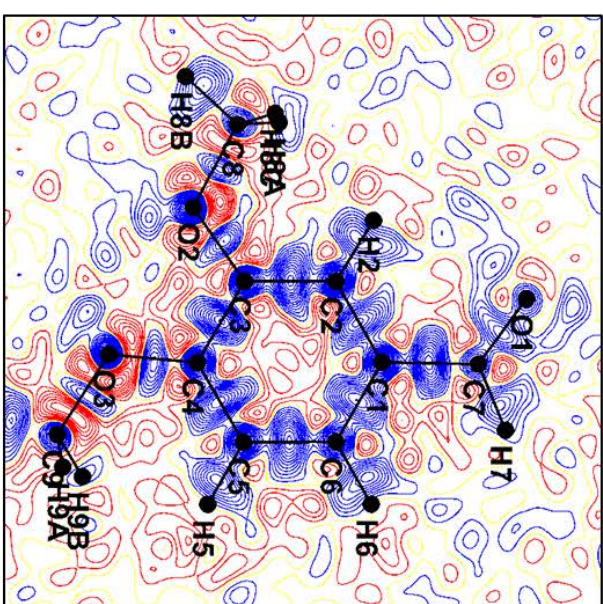
PHOTON100



$RI = 7,931$ $N_{\text{obs}} = 8\,520$ $GOF = 3,827$



$RI = 6,672$ $N_{\text{obs}} = 8\,956$ $GOF = 3,642$



$RI = 7,313$ $N_{\text{obs}} = 8\,673$ $GOF = 4,016$

Figure 4.21 : Cartes de densité électronique de déformation expérimentale après affinement HO et calculée pour toutes les données.

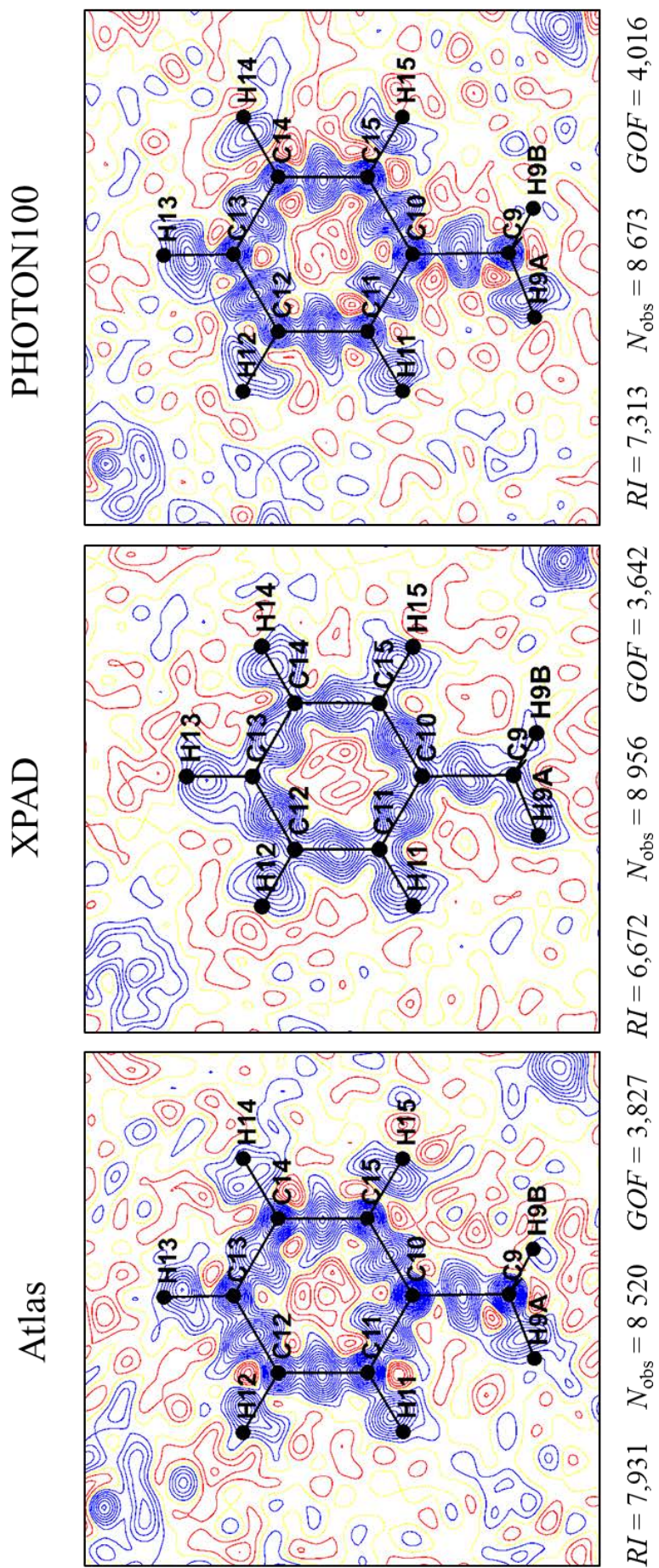


Figure 4.22 : Cartes de densité électronique de déformation expérimentale après affinement HO et calculée pour toutes les données.

4.3.6.3 Affinements du modèle multipolaire. Facteurs d'accord.

L'affinement multipolaire de la densité électronique a été effectué avec le programme MoPro (Guillot et al., 2001, Jelsch et al., 2005) en utilisant le modèle multipolaire de Hansen & Coppens (Hansen & Coppens, 1978) décrit en annexe 4. Au cours de cet affinement, nous avons appliqué une contrainte d'électro-neutralité sur l'ensemble de la maille. Le développement multipolaire nécessite de définir des repères atomiques locaux dont le choix des directions principales est dicté par la symétrie cristallographique ou approchée du site occupé et suit généralement l'environnement chimique. Les repères locaux proposés par le logiciel et utilisés pour la molécule qui nous intéresse sont représentés dans les figures 4.23 et 4.24. Nous avons tronqué le développement multipolaire à l'octupôle ($l = 3$) pour les atomes de carbone, d'oxygène. Concernant les atomes d'hydrogène nous avons utilisé un développement jusqu'à l'ordre $l=1$ (dipôle).

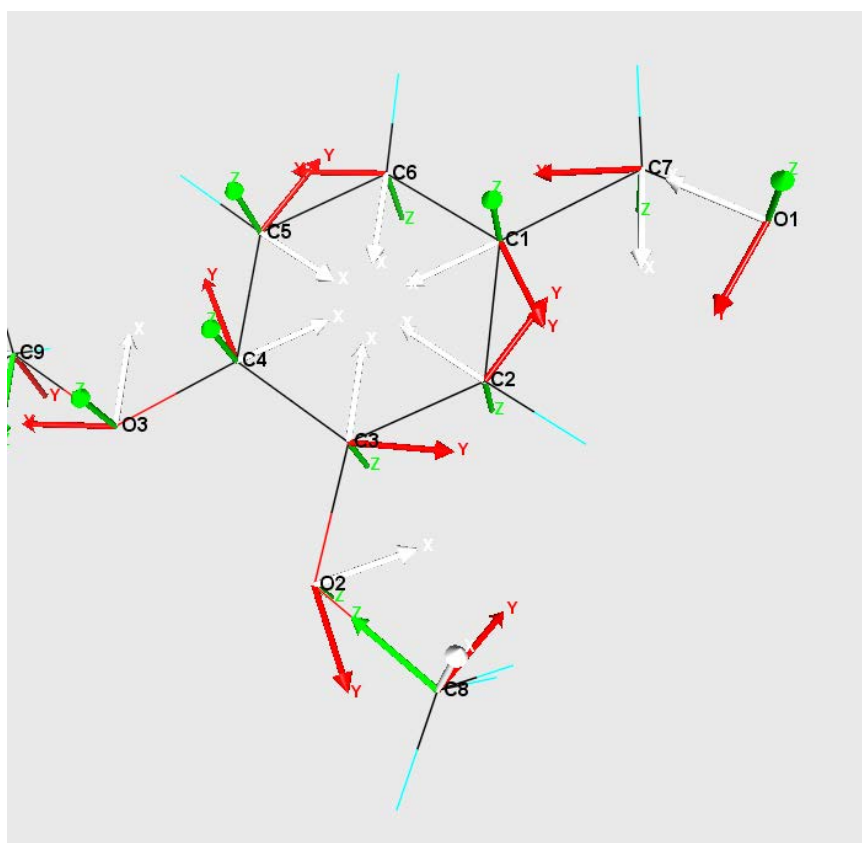


Figure 4.23 : Repères locaux pour le cycle C1 => C6, O1, O2, C7 et C8. (*MoPro Viewer*)

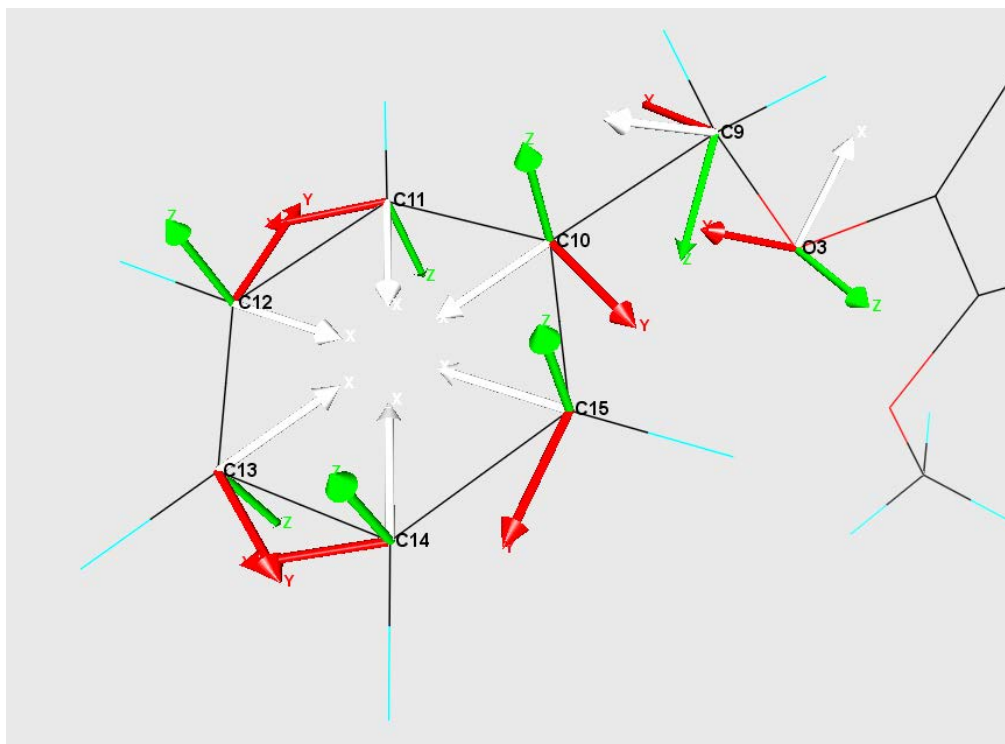


Figure 4.24 : Repères locaux pour le cycle C10 => C15, C9 et O3. (*MoPro Viewer*)

En ce qui concerne les atomes d'hydrogène dans cette structure, notamment pour la description précise des liaisons hydrogène, une bonne estimation de leur agitation thermique est importante pour déconvoluer au mieux celle-ci de la densité électronique de valence. Or, l'affinement structural à partir des données de diffraction de rayons X seules fournit des positions des atomes d'hydrogène biaisées par la déformation de la densité électronique dans les liaisons X—H, ayant pour conséquence de sous-estimer les distances réelles X—H. C'est à ce niveau qu'intervient l'utilisation des paramètres structuraux des atomes d'hydrogène provenant d'expériences de diffraction neutronique réalisées sur des composés similaires présentant les mêmes configurations des atomes d'hydrogène à la même température. Les distances des atomes d'hydrogènes aux atomes de carbones C2, C5, C6, C7, C11, C12, C13, C14 et C15 ont été restreintes à 1,083 Å avec une liberté de 0,002 Å. Pour les hydrogènes du méthyl sur C8, les distances ont été restreintes à 1,066 Å, pour le carbone C9, à 1,092 Å, toujours avec une liberté de 0,002 Å.

Tous les U_{eq} des hydrogènes ont été restreints à une valeur isotrope de 1,2 fois la valeur de U_{eq} isotrope de l'atome de carbone porteur, avec 0,01 de liberté, sauf pour les hydrogènes du méthyl sur C8 où ces valeurs ont été fixées à 1,5 fois la valeur de U_{eq} isotrope de l'atome de carbone porteur.

Les contraintes appliquées sur les paramètres P_v , P_{lm} , κ et κ' sont représentées sur la figure 4.25. Elles ont été imposées d'après des critères d'équivalences chimiques entre atomes.

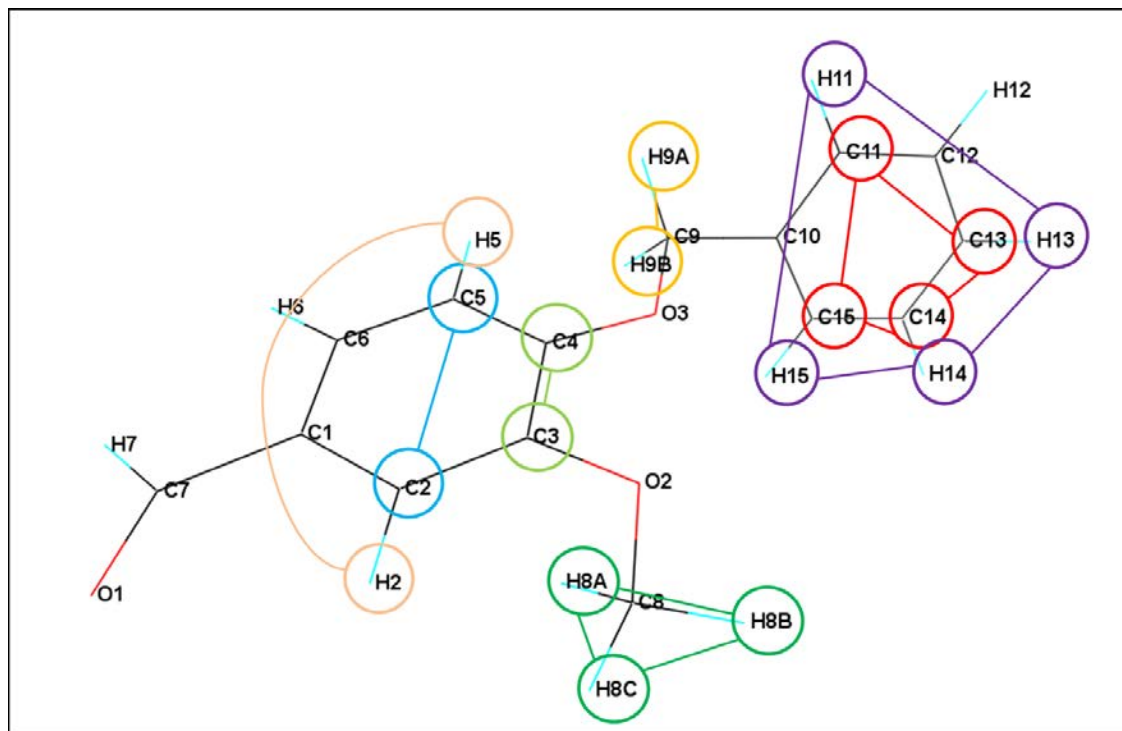


Figure 4.25 : Contraintes des paramètres P_v , P_{lm} , κ et κ' . Les atomes représentés par la même couleur ont les mêmes paramètres multipolaires.

On peut également les résumer sous la forme du tableau 4.16.

P_v	C3, C4	C11, C13, C14, C15	C2, C5	H2, H5	H11, H13, H14, H15	H8A, H8B, H8C	H9A, H9B
P_{lm}	C3, C4	C11, C13, C14, C15	C2, C5	H2, H5	H11, H13, H14, H15	H8A, H8B, H8C	H9A, H9B
Kappa	C3, C4	C11, C13, C14, C15	C2, C5	H2, H5	H11, H13, H14, H15	H8A, H8B, H8C	H9A, H9B

Tableau 4.16 : Contraintes appliquées sur les paramètres P_v , P_{lm} , κ et κ' .

Nous avons testé un affinement en relâchant ces contraintes, mais sans observer de changement majeur. Cela prouve leur pertinence, puisque ceci réduit le nombre de paramètres indépendants à affiner.

L'affinement sur l'ensemble des paramètres décrivant la densité de valence ($P_v, P_{lm}, \kappa, \kappa'$) est effectué cycliquement jusqu'à convergence totale. Toutes les intensités mesurées positives ont été

utilisées. C'est pourquoi environ 10% de réflexions supplémentaires ont été utilisées dans l'affinement contre les données d'XPAD (Tableau 4.17). Une autre possibilité aurait pu être de n'utiliser que les réflexions communes aux trois mesures. La convergence est considérée comme atteinte lorsque les variations des paramètres ne sont plus statistiquement significatives (rapport variation du paramètre sur son écart type (Δ/σ) inférieur à 0,1).

La stratégie d'affinement utilisée se divise en plusieurs étapes successives:

- (1) Facteur d'échelle, position x , y , z et U_{ij} sauf les atomes d'hydrogène
- (2) Facteur d'échelle et P_v .
- (3) Facteur d'échelle, P_{lm} et κ
- (4) Facteur d'échelle, (P_v, κ)
- (5) Facteur d'échelle, P_{lm}
- (6) Facteur d'échelle et κ'
- (7) Facteur d'échelle, position x , y , z et U_{ij} , P_v et P_{lm}
- (8) Facteur d'échelle, position x , y , z et U_{ij} , P_v , P_{lm} et κ

Nous avons affiné notre modèle contre les intensités mesurées et les facteurs d'accord obtenus après les affinements sont présentés dans le tableau 4.17

	Atlas (CCD)	XPAD	Photon100 (CMOS)
Logiciel de traitement des images	<i>CrysAlisPRO</i>	<i>CrysAlisPRO</i>	<i>APEX 2</i>
$(\sin \theta / \lambda)_{\max}$ (\AA^{-1})	0,96		
N observées	8 520	8 956 (12 092)	8 673
$R(F)$	3,943	2,562 (3,903)	3,080
$wR2(F)$	3,573	2,539 (2,811)	2,782
$R(I)$	3,418	2,628 (3,063)	3,440
$wR2(I)$	7,378	4,662 (5,198)	5,337
GOF	1,690	1,286 (1,236)	1,383

Tableau 4.17 : Facteurs d'accord après affinement du modèle multipolaire réalisés avec toutes les données jusque $0,96 \text{ \AA}^{-1}$ en résolution et sans condition sur le rapport $I/\sigma(I)$. Entre parenthèses et pour XPAD seulement, les valeurs avec $(\sin \theta / \lambda)_{\max} = 1,106 \text{ \AA}^{-1}$.

Les définitions des différents facteurs d'accord sont données en annexe 4 § 3.1. Ils sont excellents pour les trois ensembles de données. Nos affinements ayant été faits contre l'intensité, il est pertinent de comparer les valeurs de RI et $wR2I$. Ils sont significativement meilleurs pour le détecteur XPAD, malgré un nombre plus important de données. Le facteur $R(I)$ est environ 25% meilleur que l'indice correspondant pour les deux autres détecteurs.

La figure 4.26 représente l'évolution des facteurs d'accord $R(I)$ en fonction de la résolution. Lorsque la résolution augmente, les valeurs augmentent plus rapidement pour le détecteur Atlas et l'écart atteint 30% à haute résolution. Les valeurs pour le modèle obtenu avec XPAD restent les meilleures sur toute la gamme de résolution. Il faut noter également un point singulier particulièrement marqué pour le modèle PHOTON100 à très basse résolution ($< 0,35 \text{ \AA}^{-1}$) peut être en lien avec l'extinction, bien qu'elle ait été affinée et que les valeurs obtenues très proches de 1 ne révèlent pas de réflexions particulièrement affectées par ce phénomène.

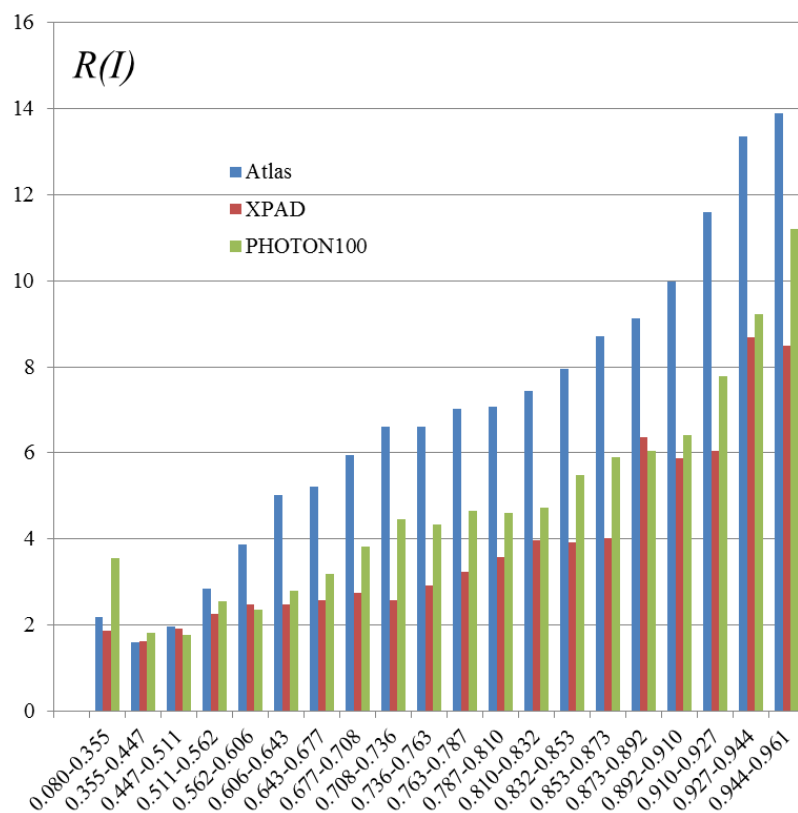


Figure 4.26 : Evolution des facteurs d'accord $R(I)$ en fonction de la résolution pour les trois détecteurs.

La figure 4.27 donne l'évolution du *goodness of fit* (GOF) en fonction de la résolution. Rappelons que le GOF doit tendre vers 1, si pour une distribution normale des erreurs conduisant à une

estimation exacte des variances, le modèle de densité électronique et d'agitation thermique est en total accord avec les facteurs de structures. Au niveau de la haute résolution ($0,7-0,96 \text{ \AA}^{-1}$), le *GOF* est en moyenne de 1,12 pour XPAD, de 1,24 pour PHOTON100 et 1,54 pour Atlas. Le modèle électronique IAM est adapté aux grands angles et donc on attend un *GOF* de 1 ce qui est quasiment le cas pour XPAD, le modèle d'ADP adopté est donc réaliste. Pour les deux autres ensembles de données, les variances sont plus mal estimées. Les valeurs du *GOF* à basse résolution ($0 - 0,7 \text{ \AA}^{-1}$), sensibles aux électrons de valence, sont de l'ordre de 1,47 en moyenne pour XPAD. Nous avons donc probablement, soit un problème de variance sur les fortes intensités, soit un modèle multipolaire qui n'est pas totalement en accord avec les données, la pondération utilisée étant en $1/\sigma^2$. On peut noter que pour ces mesures avec XPAD, nous avons amélioré l'estimation des variances par rapport aux premières mesures sur SNP.

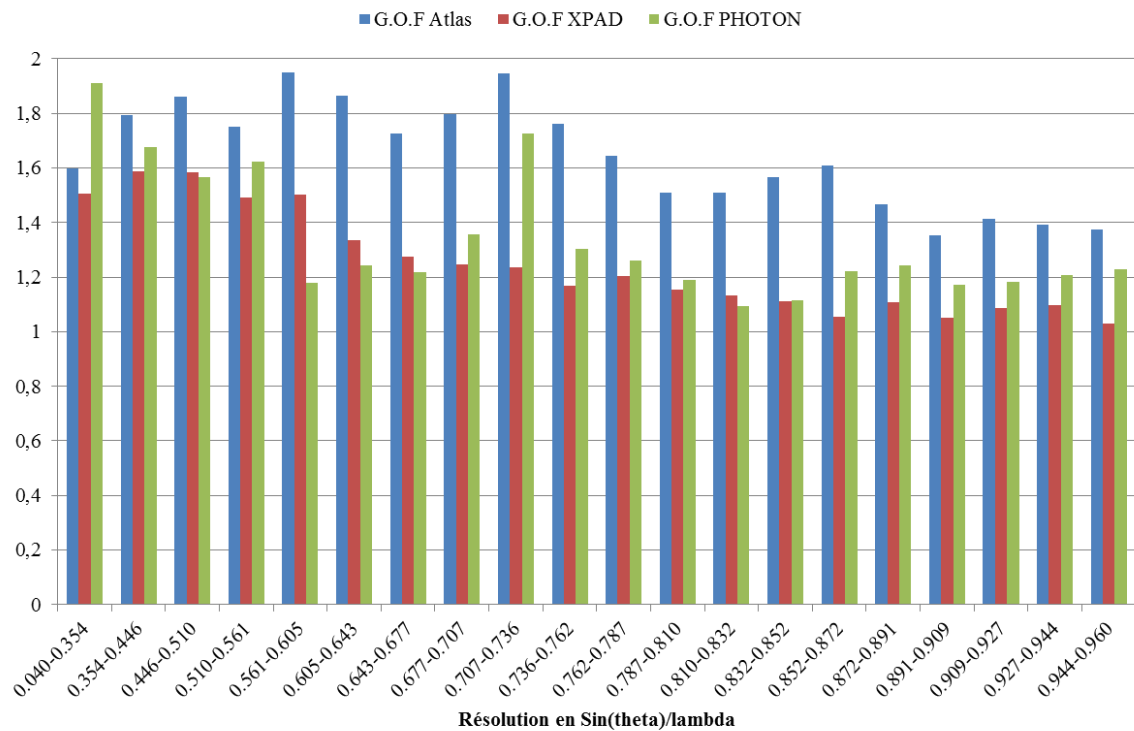


Figure 4.27 : Evolution du *GOF* après affinement multipolaire en fonction de la résolution pour les trois détecteurs.

4.3.6.4 Variations du facteur d'échelle en fonction de la résolution. Courbes de probabilité normale.

Il est important de comparer les facteurs d'échelle F_{obs}/F_{calc} entre les intensités mesurées et celles calculées à partir du modèle sphérique ou multipolaire car ceux-ci révèlent une homogénéité dans

la mesure et la réduction des données. Les valeurs de ce facteur doivent être constantes sur l'ensemble de la gamme de résolution des données. Les valeurs reportées dans le tableau 4.18 donnent les valeurs globales du facteur d'échelle pour trois modèles différents : modèle multipolaire affiné contre l'ensemble des données, modèle IAM affiné uniquement contre les données à haut angle et facteur d'échelle du modèle IAM affiné contre l'ensemble des données avec les coordonnées et U_{ij} obtenus après l'affinement IAM HO. Il est intéressant de comparer notamment les valeurs des facteurs entre les deux premiers modèles. On note que pour le détecteur XPAD, on a une variation de 1% maximum entre les différents modèles ; ce qui est de loin la valeur la plus faible comparée aux autres détecteurs (6 et 7 % pour Atlas et PHOTON100 respectivement) révélant le problème déjà identifié des mesures des réflexions à grand angle et donc en moyenne les plus faibles. Cela montre la très bonne qualité des mesures obtenues avec XPAD sur l'ensemble de la gamme de résolution, comme on peut le voir également sur la figure 4.28 donnant l'évolution du facteur d'échelle en fonction de la résolution pour les trois détecteurs.

	$k(\text{Atlas})$	$k(\text{XPAD})$	$k(\text{Photon100})$
Fact. d'éch. pour toutes les données (modèle multipolaire)	4,970 / <i>1</i>	1,171 / <i>1</i>	0,4949 / <i>1</i>
Fact. d'éch. HO (modèle IAM)	5,260 / <i>1,058</i>	1,182 / <i>1,010</i>	0,5293 / <i>1,069</i>
Fact. d'éch. pour toutes les données (modèle IAM à partir xyz et U_{ij} HO)	5,014 / <i>1,009</i>	1,166 / <i>0,996</i>	0,5056 / <i>1,022</i>

Tableau 4.18 : Facteurs d'échelle $k=F_{obs}/F_{calc}$ après affinement du modèle multipolaire. Les données en italiques et en gras, normalisées par rapport aux valeurs de l'affinement multipolaire pour toutes les données sont celles à comparer

Comme pour l'étude de la molécule SNP, nous avons utilisé le programme DRK Plot (Stash, Moscou 2007) pour représenter les facteurs d'échelle sur les intensités en fonction de la résolution. Les deux détecteurs Atlas et PHOTON100 montrent des irrégularités assez importantes du facteur d'échelle en fonction de la résolution ; des fluctuations de plus de 5% pour Atlas et un peu moins marquées pour PHOTON100 (3-4 %) sont observables pour différentes gammes de résolution.

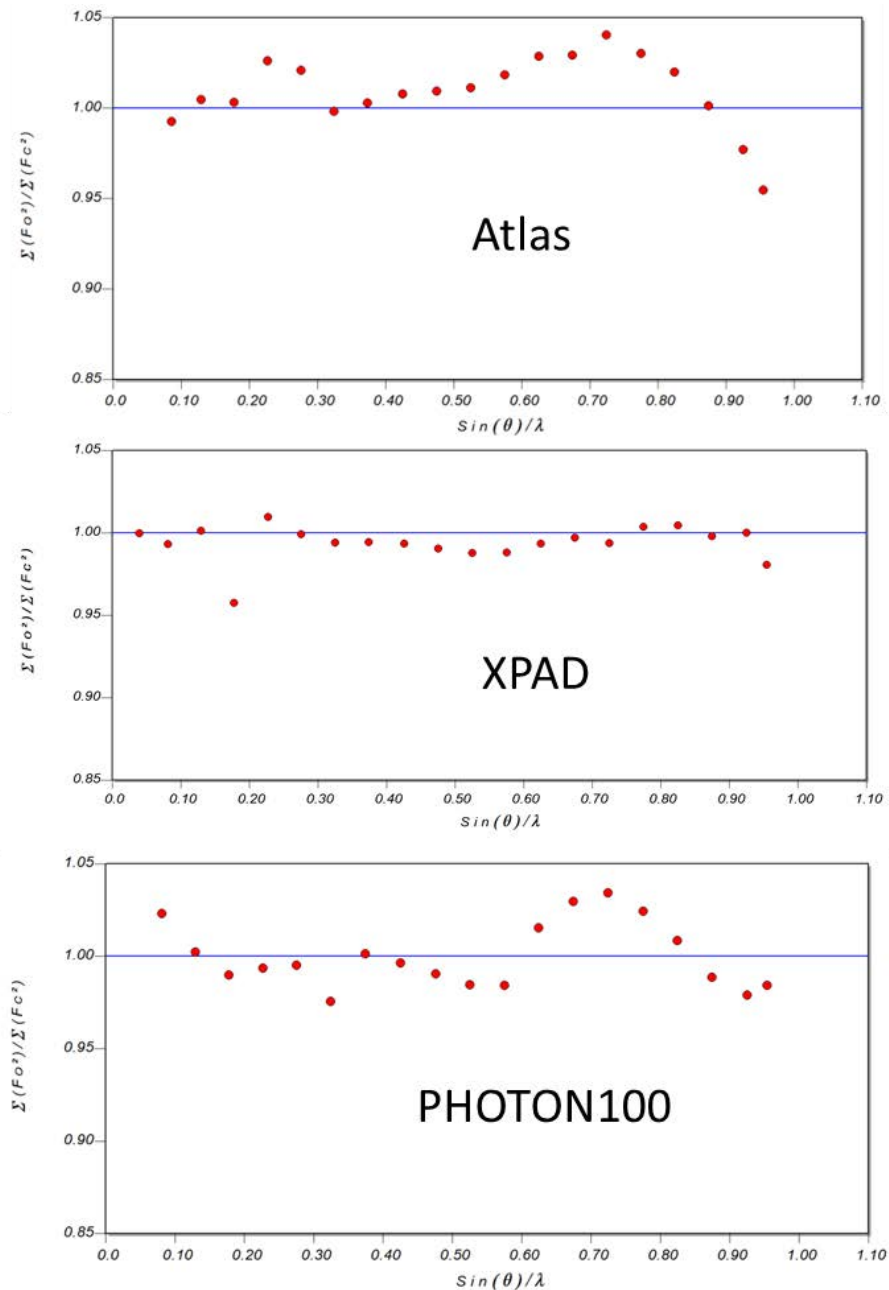


Figure 4.28 : Evolution du facteur d'échelle en fonction de la résolution pour les trois détecteurs.

On peut ainsi noter pour ces derniers une surestimation systématique des intensités mesurées dans la gamme de résolution $0,7-0,8 \text{ \AA}^{-1}$ suivie d'une sous-estimation pour les gammes de résolution supérieures, d'avantage marquée pour Atlas.

En ce qui concerne les choix de modèles de pondération, nous avons testé d'autres schémas proposés par le logiciel Mopro, par exemple en testant un calcul de σ^2 avec :

$$\sigma^2 = (A \times \sigma^2(Y_0) + B \times F_o^2) \times ((\sin \theta)/\lambda)^C$$

Pour faire converger le GOF vers 1, les valeurs des coefficients A , B et C de ce modèle ont été affinés et on obtient après convergence pour les détecteurs Atlas, XPAD et PHOTON100:

Atlas : $A = 3.32461$ $B = -0.00010$ $C = 0.00991$

XPAD : $A = 1.51714$ $B = -0.00010$ $C = 0.02012$

PHOTON100 : $A = 1.49173$ $B = 0.00037$ $C = 0.00338$

B est donc négligeable pour les trois ensembles de données ce qui veut dire que la composante instrumentale dans le calcul de σ^2 utilisée au niveau de la réduction des données était correcte. Il n'est pas nécessaire non plus de faire intervenir un terme dépendant de la résolution ($C \sim 0$).

En ce qui concerne les valeurs de A , si w est la pondération, on a la relation :

$$w = \frac{1}{\sigma_{mod}^2} \propto \frac{1}{A \cdot \sigma_{exp}^2}$$

Comme $A > 1$, l'erreur expérimentale est en moyenne sous-estimée ; c'est particulièrement vrai pour le détecteur Atlas. Les courbes de distribution normale, ci-après à la figure 4.29 confirment cette analyse.

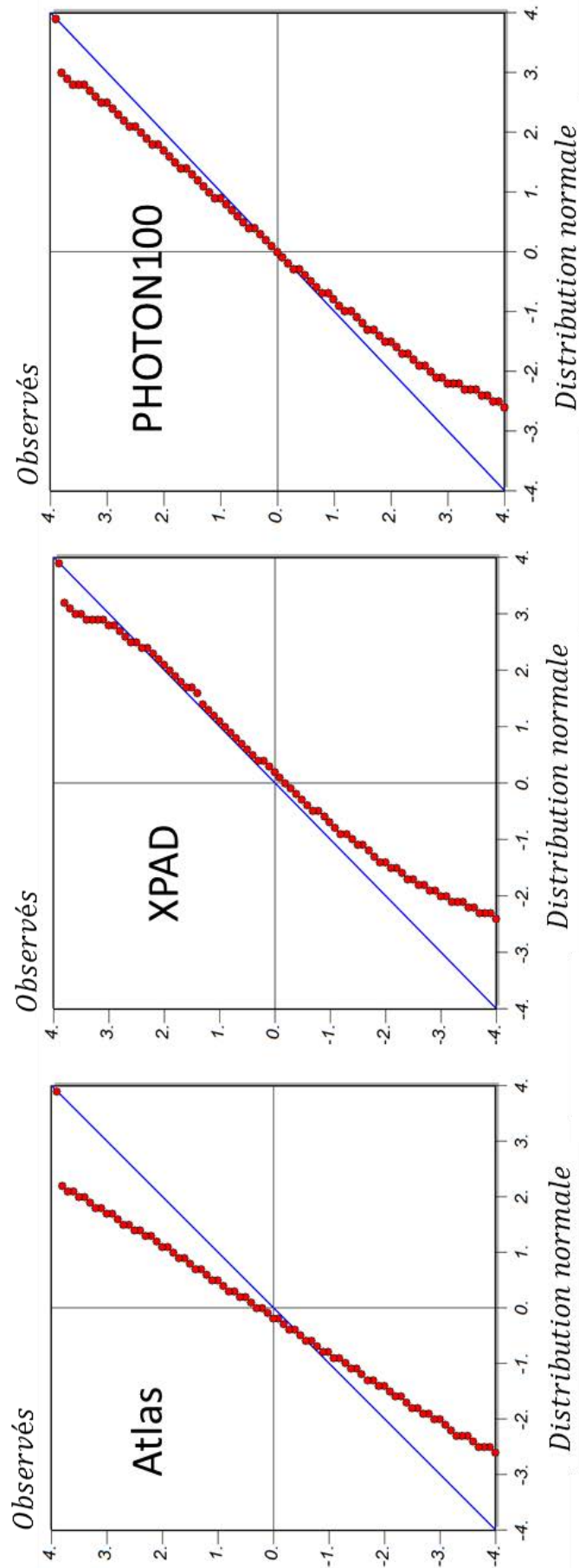


Figure 4.29 : Courbe de probabilité normale obtenue après affinement des multipôles.
Experimental weighted residuals

$$e = (|F_o| - |F_{calc}|)/\sigma \quad (\text{pas de cutoff en sigma})$$

4.3.6.5 Analyse de la densité électronique résiduelle

Comme on l'a vu pour l'étude de SNP, la densité électronique résiduelle après l'affinement du modèle multipolaire ou IAM peut être donnée par :

$$\sigma(\Delta\rho) = \frac{\sqrt{2 \sum k(F_o - F_c)^2}}{V}$$

Réf : Rees, 1976

Pour les trois détecteurs, ces valeurs sont reportées dans le tableau 4.19 pour l'affinement multipolaire.

	Atlas	XPAD	PHOTON100
$\sigma(\Delta\rho)$ ($e^-/\text{\AA}^3$)	0,0497	0,0381 (0,0551)*	0,0477

Tableau 4.19 : densité électronique résiduelle après affinement du modèle multipolaire. (*) : valeur pour le modèle affiné contre les données jusque $1,106 \text{\AA}^{-1}$ de résolution.

Ces valeurs sont de l'ordre de $0,05 e^-/\text{\AA}^3$ ce qui justifie l'emploi des iso-contours de $0,05 e^-/\text{\AA}^3$ pour la représentation des cartes de densité électronique. Elle est significativement la plus basse pour le détecteur XPAD ce qui confirme les valeurs de résiduelles les plus faibles déjà obtenues après l'affinement sphérique HO, et les valeurs des facteurs d'accord R qui sont les meilleures également pour ce détecteur.

La densité électronique résiduelle est représentée sur les figures 4.30 et 4.31. On peut voir que pour les cartes d'XPAD, les résidus sont les plus faibles, répartis aléatoirement sans systématique par rapport aux liaisons chimiques ou aux noyaux des atomes. La qualité de la densité résiduelle pour le détecteur PHOTON100 est intermédiaire. En effet, sur la carte résiduelle obtenue avec le détecteur Atlas, on peut voir les résidus les plus importants sur la majorité des atomes, mais aussi dans l'espace intermoléculaire. Ceci est aussi à mettre en relation avec les variations du facteur d'échelle en fonction de la résolution, plus importantes pour Atlas et PHOTON100 que pour XPAD.

Atlas

XPAD

PHOTON100

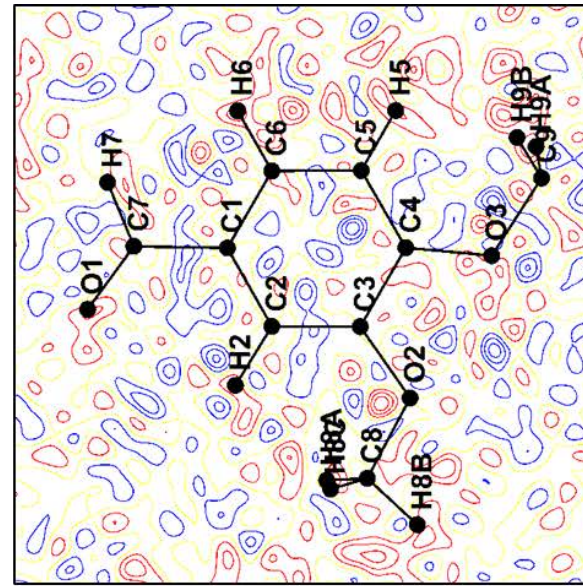
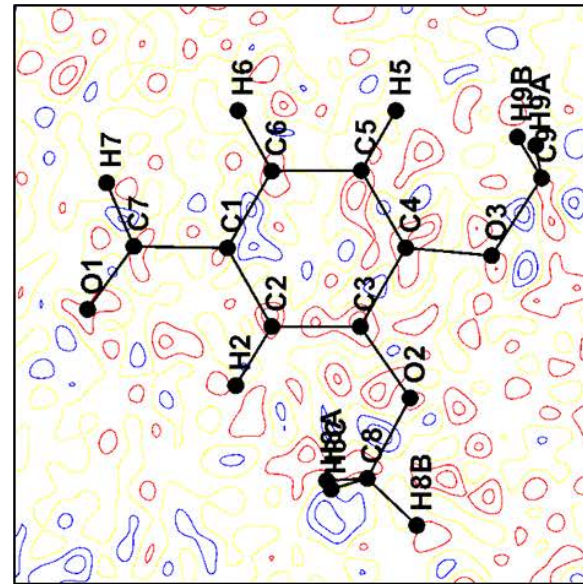
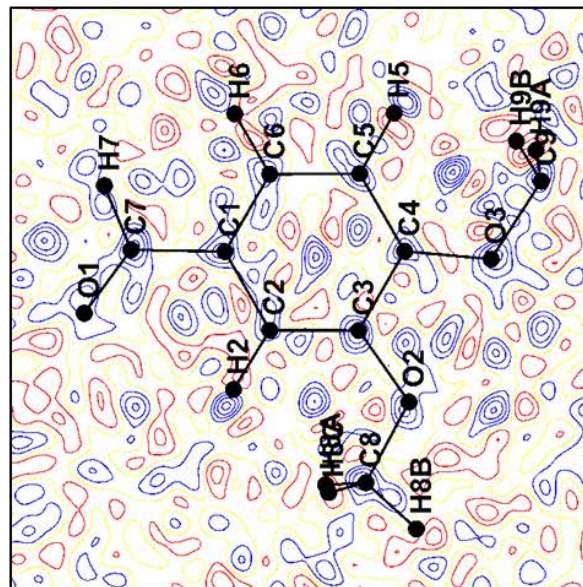
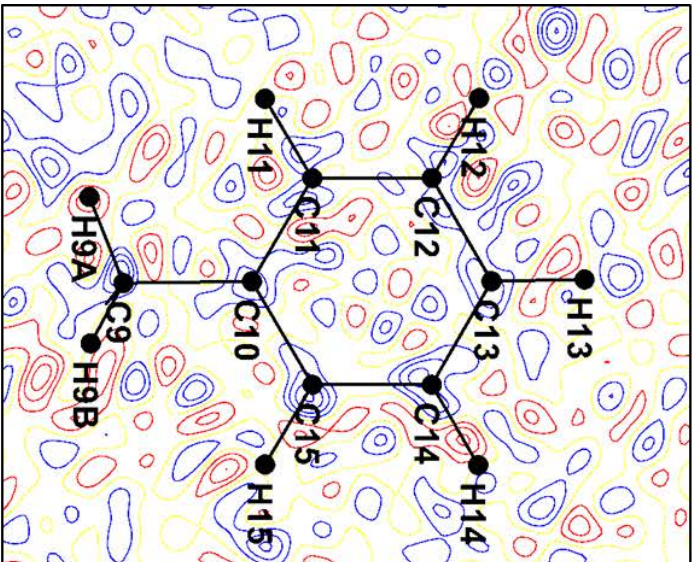
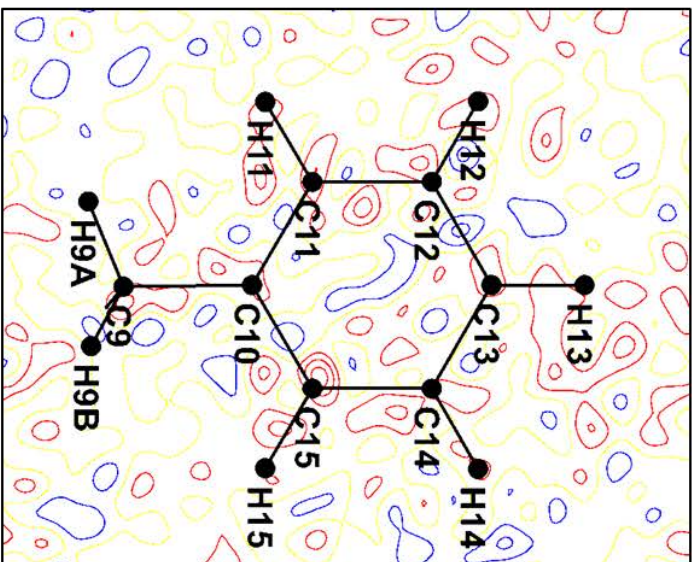


Figure 4.30 : Cartes de Fourier différence après affinement multipolaire dans le plan du cycle C1 \Rightarrow C6.

Atlas



XPAD



PHOTON100

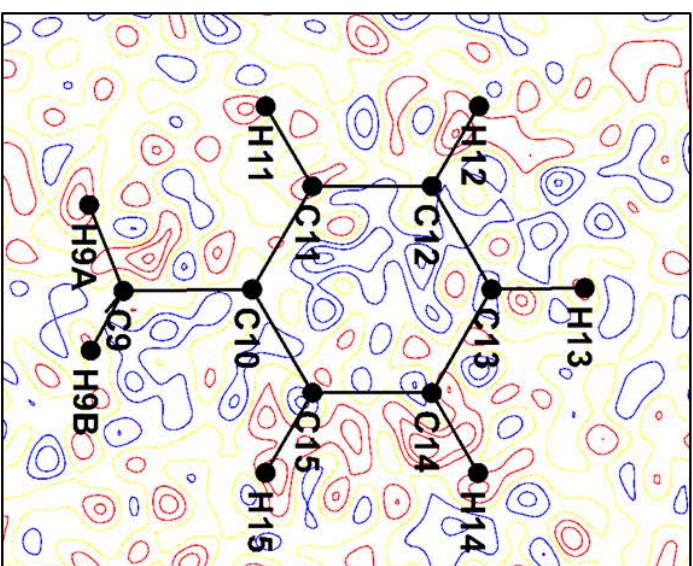


Figure 4.31 : Cartes de Fourier différence après affinement multipolaire dans le plan du cycle C10 => C15.

4.3.6.6 Analyse des facteurs d'agitation thermique

Les paramètres d'agitation thermique isotropes équivalents U_{eq} obtenus après affinement multipolaire sont reportés dans le tableau 4.20.

Atomes	Atlas	XPAD	PHOTON100
O1	202,5(3)	201,9(2)	189,8(2)
O2	175,8(3)	175,3(2)	162,7(2)
O3	157,4(2)	155,4(2)	142,9(2)
C1	139,7(2)	135,7(2)	123,4(2)
C2	138,9(2)	135,2(2)	123,2(2)
C3	131,0(2)	127,7(2)	116,1(2)
C4	129,1(2)	126,5(2)	114,0(2)
C5	145,8(2)	143,1(2)	131,3(2)
C6	148,0(2)	146,8(2)	134,9(2)
C7	167,2(3)	165,0(2)	152,9(2)
C8	204,6(3)	201,9(2)	189,5(2)
C9	166,1(3)	163,6(2)	151,9(2)
C10	140,8(2)	137,3(2)	125,9(2)
C11	166,1(2)	163,7(2)	152,2(2)
C12	190,8(3)	188,3(2)	176,9(2)
C13	194,4(3)	193,6(2)	181,8(2)
C14	194,3(3)	191,9(2)	180,1(2)
C15	169,8(3)	166,8(2)	155,1(2)
H2	165(3)	160(2)	146(2)
H5	172(3)	168(2)	156(2)
H6	176(3)	174(2)	160(2)
H7	197(3)	194(2)	181(2)
H8A	306(5)	298(4)	282(4)
H8B	303(5)	297(4)	279(4)
H8C	299(5)	297(4)	276(4)
H9A	195(3)	191(2)	178(2)
H9B	194(3)	191(2)	178(2)
H11	197(3)	194(2)	181(2)
H12	224(4)	221(3)	208(3)
H13	229(4)	228(3)	215(3)
H14	234(4)	232(3)	219(3)
H15	205(3)	200(3)	187(3)

Tableau 4.20 : facteurs d'agitation thermique équivalent isotrope de chacun des atomes pour les trois modèles après affinement multipolaire ($\times 10^{-4} \text{ \AA}^2$)

On notera que XPAD et PHOTON100 donnent des erreurs sur les paramètres d'agitation légèrement plus faibles qu'Atlas, ce qui est en accord avec les autres erreurs calculées sur les

différents paramètres affinés pour les 3 modèles. Mais, ici, ce qui est le plus flagrant, ce sont les différences des paramètres U_{eq} entre les trois modèles. On retrouve ici le problème de non uniformité de la température des trois mesures. On voit clairement que les valeurs pour le détecteur PHOTON100 sont inférieures pour tous les atomes aux valeurs obtenues pour XPAD et pour Atlas. Nous avons voulu estimer si ces différences sont cohérentes avec les écarts de températures de mesures mentionnées au paragraphe 4.3.2 de ce chapitre. Nous avons donc utilisé comme modèle l'évolution des paramètres d'agitation thermique moyens des atomes du cycle benzénique d'un cation organique $NH_3C_6H_4COOH^+$ (figure 4.32). (Thèse Bendeif, p. 275, 2006)

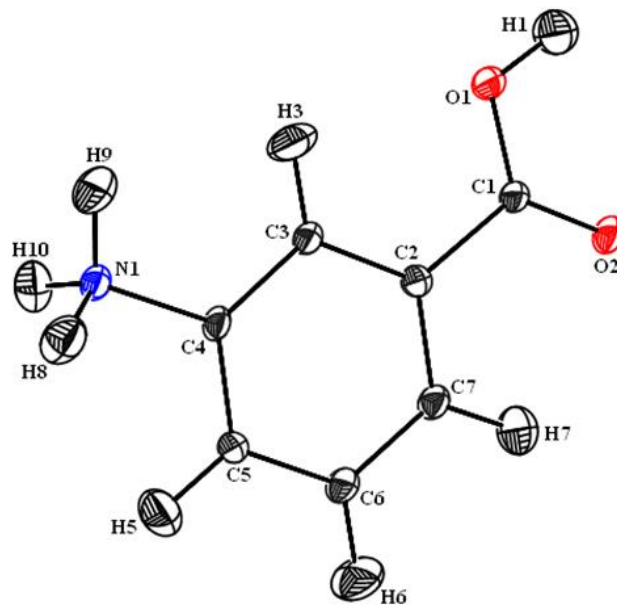


Figure 4.32 : Cation organique $NH_3C_6H_4COOH^+$ utilisé pour modéliser l'évolution des paramètres d'agitation thermique en fonction de la température. (Thèse Bendeif, 2006)

Entre 100K et 200K, on peut considérer que l'évolution des U_{eq} en fonction de la température est linéaire. D'après Bendeif, on a la relation suivante :

$$U_{eq} = 9.10^{-5} \times T + 30,8.10^{-4} \qquad \Delta T = \frac{\Delta U_{eq}}{9.10^{-5}}$$

Dans le tableau 4.20, nous avons reporté le calcul des moyennes des U_{eq} du cycle aromatique C10 à C15 pour les trois modèles.

Détecteur	Atlas	XPAD	PHOTON100
$U_{eq} (\times 10^{-4} \text{ \AA}^2)$	176,0(3)	173,6(2)	162,0(2)

Tableau 4.20 : facteurs d'agitation thermique équivalent moyen pour le cycle aromatique C10 à C15 pour les trois modèles après affinement multipolaire ($\times 10^{-4} \text{ \AA}^2$)

En calculant les différences entre les U_{eq} pour les trois modèles et en appliquant la relation de dépendance linéaire avec la température, on obtient les différences de température reportées dans le tableau 4.21.

	$U_{eq}(\text{Atlas})-U_{eq}(\text{XPAD})$	$U_{eq}(\text{XPAD})-U_{eq}(\text{PHOTON})$	$U_{eq}(\text{Atlas})-U_{eq}(\text{PHOTON})$
$\Delta U_{eq} (\times 10^{-4} \text{ \AA}^2)$	2,4(5)	11,6(4)	14,0(4)
$\Delta T_{\text{estimée}} (\text{K})$	2,7(6)	12,9(4)	15,6(4)
$\Delta T_{\text{mesure}} (\text{K})$	3(1)	12(1)	15(1)

Tableau 4.21 : Différences des facteurs d'agitation thermique équivalent moyen pour le cycle aromatique C10 à C15 entre les trois modèles, différences de température estimées correspondantes et différences de température de mesure d'après calibration avec ADP.

On voit que les différences de température estimées d'après le modèle et celles mesurées par transition de phase d'un cristal d'ADP sont en parfait accord. Les différences des U_{eq} des trois modèles s'expliquent par les différences de température du cristal au moment de la mesure sur les différents diffractomètres.

De manière plus poussée, nous nous sommes intéressés ensuite aux différences qui existent entre les coefficients non diagonaux de la matrice des paramètres de déplacements atomiques pour les trois modèles. Nous avons utilisé le programme SIMADP (Whitten & Spackman, 2006) pour calculer ces différences. Un calcul approprié de l'accord entre les paramètres de déplacements atomiques ($ADPs$) des trois modèles peut être fait de la manière suivante : on définit le recouvrement entre deux fonctions de densité de probabilité ($pdfs$) dans l'espace direct.

Le tenseur \mathbf{U} des *ADPs* représente la *pdf* normalisée en \mathbf{u} dans l'espace direct sous la forme :

$$p(\mathbf{u}) = \left(\frac{\det \mathbf{U}^{-1}}{8\pi^3} \right) \exp\left(-\frac{1}{2} \mathbf{u}^T \mathbf{U}^{-1} \mathbf{u} \right)$$

Pour évaluer correctement le recouvrement normalisé des *ADPs*, il est nécessaire d'exprimer \mathbf{U} dans un système cartésien. Soient \mathbf{U}_1 et \mathbf{U}_2 les deux tenseurs *ADP* pour les deux modèles à comparer, la similarité R_{12} s'exprime :

$$R_{12} = \int [p_1(\mathbf{x})p_2(\mathbf{x})]^{1/2} d^3\mathbf{x} = \frac{2^{3/2} (\det \mathbf{U}_1^{-1} \mathbf{U}_2^{-1})^{1/4}}{[\det(\mathbf{U}_1^{-1} + \mathbf{U}_2^{-1})]^{1/2}}$$

Les valeurs de R_{12} atome par atome entre les trois modèles sont reportées dans le tableau 4.22.

	ATLAS/XPAD	XPAD/PHOTON	PHOTON-Atlas
Atome	Similarité R_{12}	Similarité R_{12}	Similarité R_{12}
O1	99,95 %	99,85 %	99,89 %
C1	99,90 %	99,68 %	99,65 %
O2	99,93 %	99,76 %	99,79 %
C2	99,91 %	99,68 %	99,71 %
C4	99,89 %	99,64 %	99,70 %
C10	99,90 %	99,71 %	99,75 %
C3	99,85 %	99,61 %	99,71 %
O3	99,95 %	99,77 %	99,79 %
C5	99,93 %	99,72 %	99,77 %
C6	99,93 %	99,73 %	99,81 %
C8	99,98 %	99,80 %	99,82 %
C15	99,95 %	99,80 %	99,82 %
C9	99,95 %	99,78 %	99,78 %
C7	99,91 %	99,77 %	99,79 %
C11	99,90 %	99,78 %	99,83 %
C12	99,89 %	99,86 %	99,88 %
C14	99,97 %	99,79 %	99,82 %
C13	99,95 %	99,81 %	99,87 %
Total	99,924 %	99,753 %	99,788 %

Tableau 4.22 : Facteurs de similarité R_{12} des *ADPs* entre les trois modèles calculés avec le programme SIMADP (Whitten & Spackman, 2006).

On voit que les valeurs de similarité R_{12} entre les trois modèles pour tous les atomes sont très proches de 100%, ce qui traduit un très bon accord entre les ADPs de chaque atome pour les trois modèles.

4.3.7 Analyse de la densité électronique

4.3.7.1 Cartes de densité électronique statique

Les figures 4.33 et 4.34 représentent les cartes de densité électronique statique calculées à partir du modèle multipolaire. On a représenté ces cartes dans le plan des deux cycles de la molécule, C1 à C6 d'une part et C10 à C15 d'autre part. Il est intéressant également de regarder ces cartes au niveau des liaisons hydrogènes.

En ce qui concerne les cartes dans le plan des deux cycles, on voit que la qualité des trois modèles obtenus est très bonne. Les liaisons intramoléculaires de même type sont décrites de façon très semblable avec des densités de l'ordre de $0,65 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ dans les liaisons C-C des cycles, $0,6 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ pour les liaisons simples C-C, $0,25 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ pour les liaisons simples C-O, $0,65 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ pour la liaison double C7=O1. Le désaccord le plus marqué est situé au niveau des paires libres des atomes d'oxygène.

Les cartes dans des plans de liaison ou d'interaction intermoléculaires montrent davantage de différences entre les trois modèles. En particulier, si on regarde la liaison hydrogène C6-H6...O1 (figure 4.35), on remarque que la polarisation de la paire libre de l'oxygène en direction du proton H6 est beaucoup plus nette et mieux dirigée pour le modèle XPAD que pour les deux autres. La carte tracée dans le plan perpendiculaire au plan C6-H6...O1 et contenant O1 et H6 permet d'arriver aux mêmes conclusions. Ceci est également vrai pour la liaison hydrogène C12-H12...O2 comme montré sur la figure 4.36. Ces résultats sont en très bon accord avec l'étude 'in extenso' réalisée par Ahmed et al. sur la densité de charge et la stéréochimie des liaisons hydrogène formées avec les paires libres d'atomes d'oxygène (Ahmed et al., 2013).

Atlas

XPAD

PHOTON100

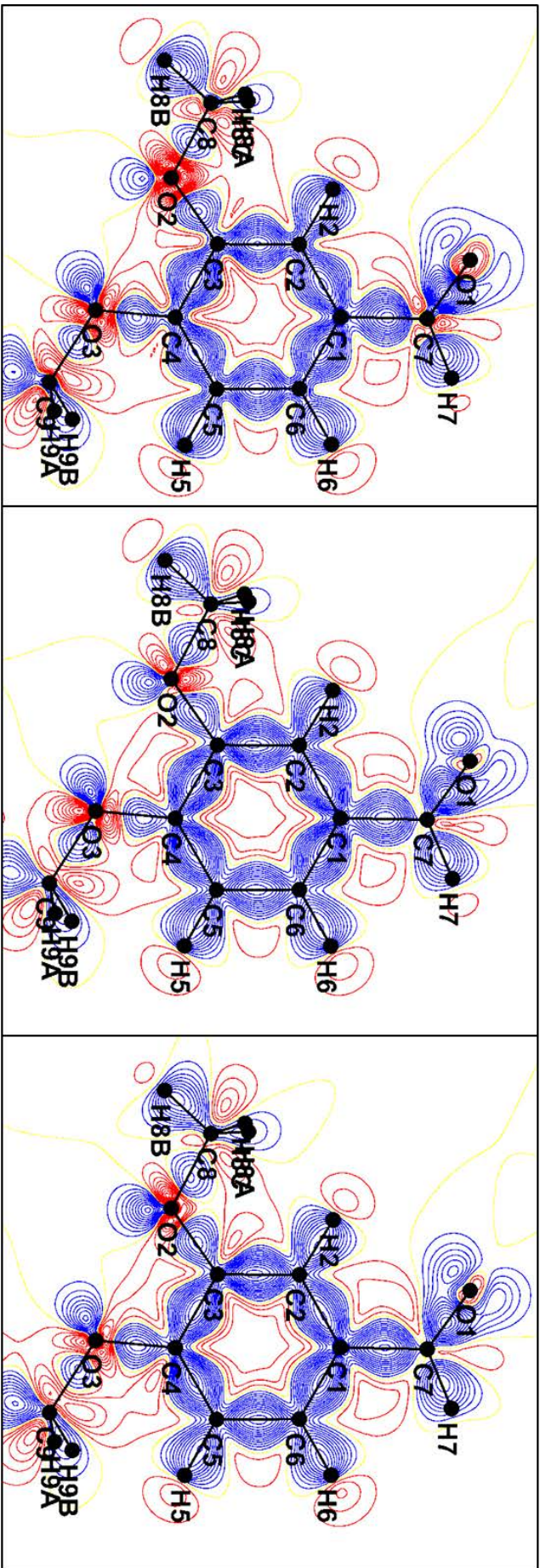
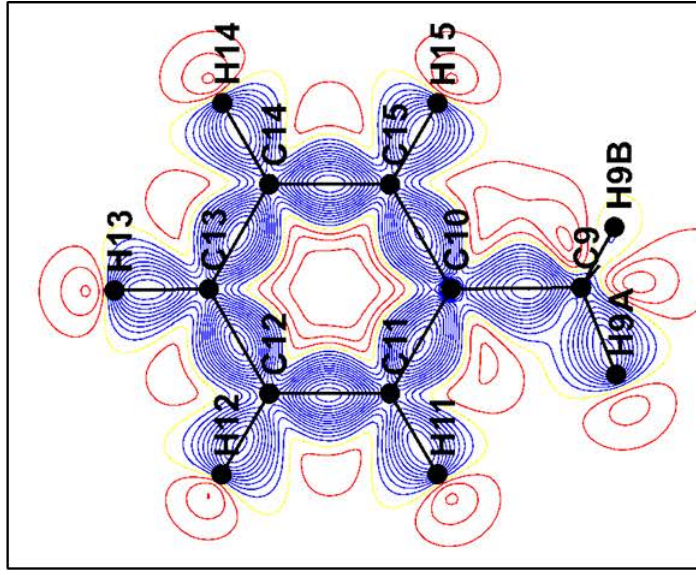
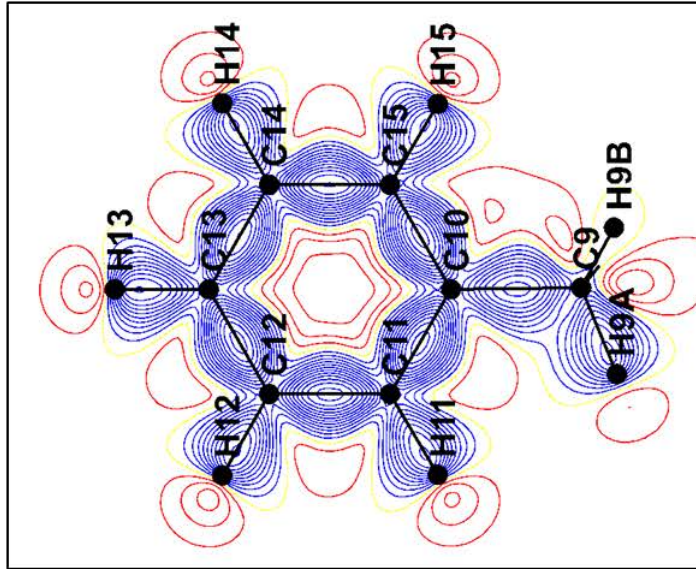


Figure 4.33 : Cartes statiques après affinement multipolaire dans le plan du cycle C1 => C6.

PHOTON100



XPAD



Atlas

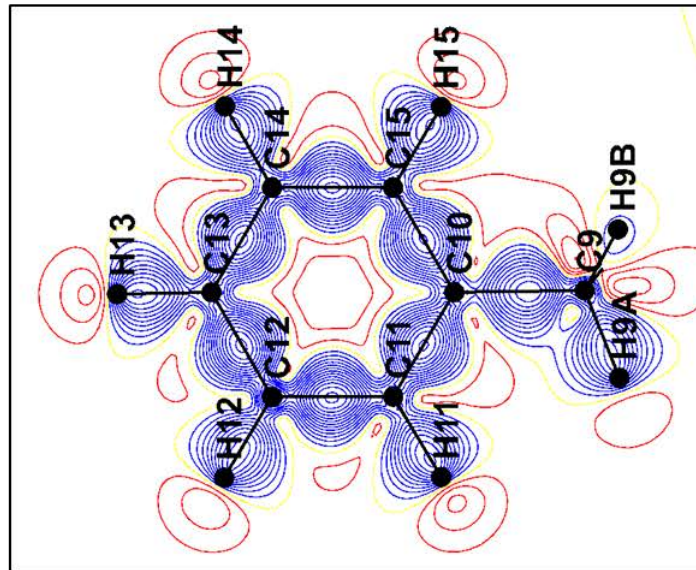
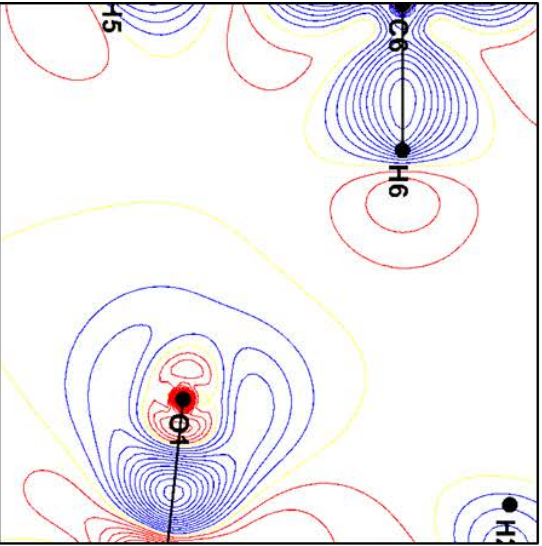
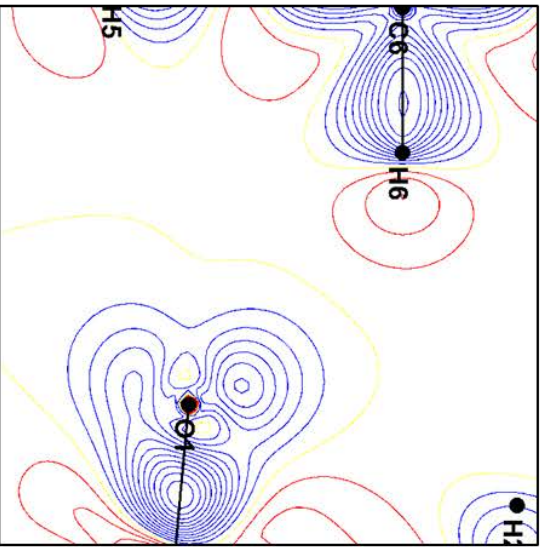


Figure 4.34 : Cartes statiques après affinement multipolaire dans le plan du cycle C10 => C15.

Atlas



XPAD



PHOTON100

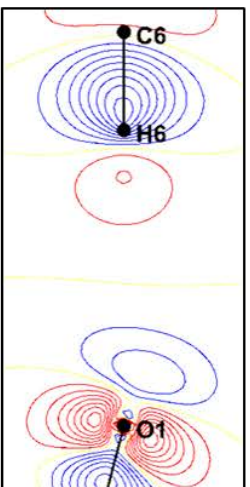
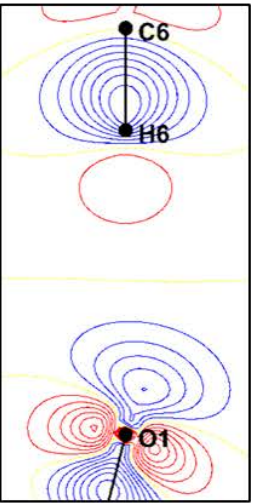
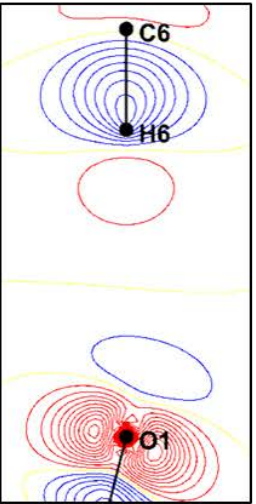
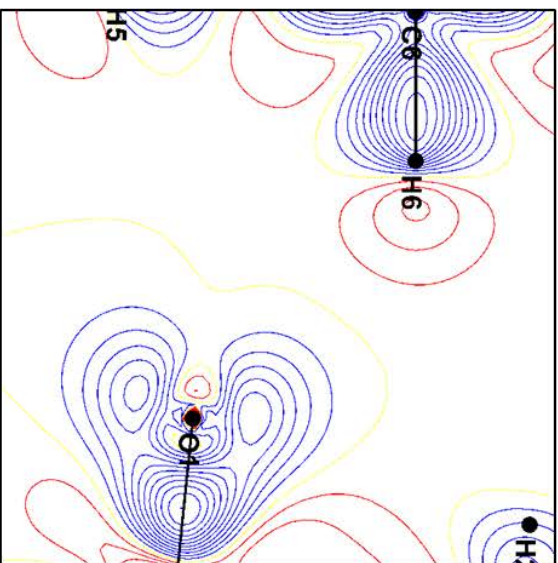


Figure 4.35 : Cartes statiques après affinement multipolaire dans le plan C6-H6-O1 et perpendiculaire à O1-H6.

PHOTON100

XPAD

Atlas

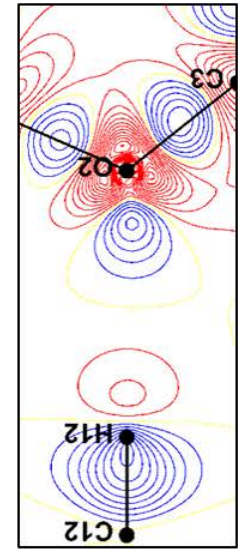
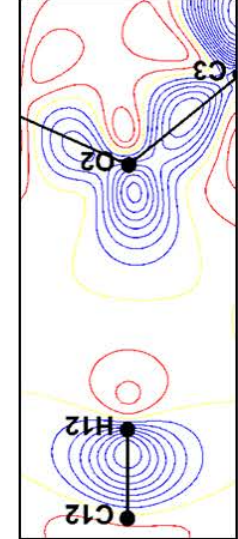
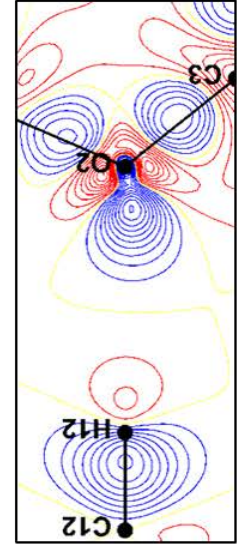
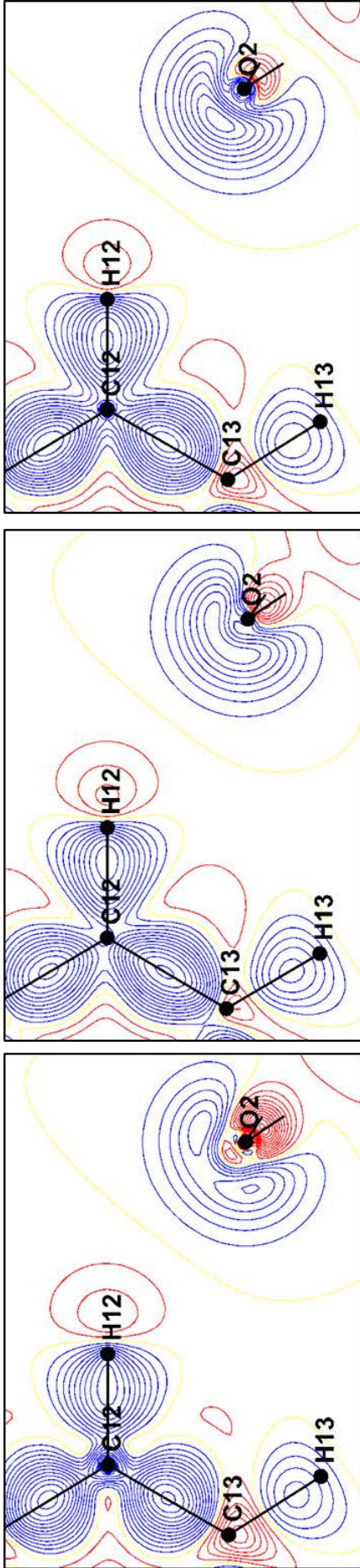
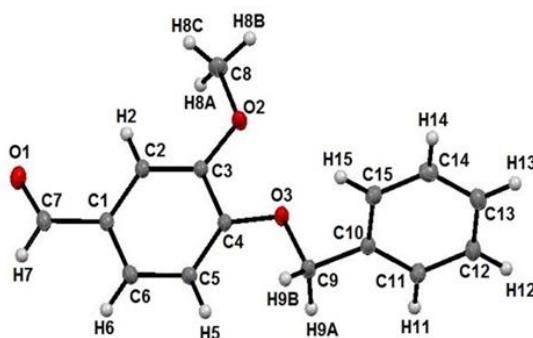


Figure 4.36 : Cartes statiques après affinement multipolaire dans le plan C12-H12-O2 et perpendiculaire à O1-H6.

4.3.7.2 Analyse topologique de la densité électronique / Points critiques



Quelques points critiques (PC) de la densité électronique ont été déterminés avec le logiciel VMopro pour les trois modèles. D'abord des PC intramoléculaires dans les liaisons simples carbone-oxygène et dans la liaison double C7=O1. Les résultats, et notamment la densité électronique au PC, sont présentés dans le tableau 4.23.

Ato.1	Ato.2	Détecteur	Dist. At1-At2	Dist. At 1- PC	Dist. At 2 - PC	Coef. Matrice Hessien			Densité au PC	Laplacien
						λ_1	λ_2	λ_3		
C4	O3	Atlas	1,3493	0,4939	0,8572	-16,68	-15,92	8,32	2,10	-24
		XPAD	1,3490	0,5446	0,8049	-16,62	-14,89	13,20	2,07	-18
		PHOTON100	1,3491	0,5142	0,8353	-17,75	-15,95	10,40	2,14	-23
C9	O3	Atlas	1,4406	0,5501	0,8910	-10,63	-9,36	8,22	1,60	-12
		XPAD	1,4412	0,5790	0,8625	-11,78	-10,54	13,11	1,65	-9
		PHOTON100	1,4409	0,5629	0,8787	-10,98	-9,82	10,95	1,58	-10
C8	O2	Atlas	1,4244	0,5648	0,8596	-11,79	-11,30	10,17	1,73	-13
		XPAD	1,4243	0,5766	0,8477	-12,31	-11,85	13,87	1,76	-10
		PHOTON100	1,4248	0,5745	0,8503	-11,93	-11,50	12,97	1,76	-10
C3	O2	Atlas	1,3587	0,5100	0,8501	-16,37	-15,50	8,32	2,08	-24
		XPAD	1,3587	0,5386	0,8205	-16,81	-15,08	12,75	2,08	-19
		PHOTON100	1,3590	0,5309	0,8285	-17,22	-15,47	11,25	2,10	-21
O1	C7	Atlas	1,2234	0,3992	0,8243	-28,45	-26,95	44,24	2,83	-11
		XPAD	1,2219	0,4067	0,8154	-26,25	-24,39	39,45	2,79	-11
		PHOTON100	1,2225	0,4072	0,8153	-25,61	-23,86	39,93	2,74	-10

Tableau 4.23 : Caractéristiques topologiques des différents points critiques de type (3,-1), pour les liaisons simples et double carbone-oxygène. λ_1 , λ_2 et λ_3 sont les valeurs propres de la matrice Hessienne de la densité ρ au PC (en $e/\text{\AA}^3$). *Dist. At1-At2* est la longueur de la liaison; *Dist. At 1-PC* est la distance du premier atome définissant la liaison au PC et *Dist. At 2-PC* est la distance du PC au deuxième atome définissant la liaison (en \AA).

Les incertitudes moyennes sur la position des PC et la densité électronique en ces points sont estimées à quelques millièmes d'angströms et $0,05 \text{ e}/\text{\AA}^3$ respectivement. Elles sont données par la densité résiduelle moyenne $\Delta\rho$ après affinement multipolaire. Les erreurs sur les valeurs des courbures et du laplacien de la densité électronique au point critique sont estimées à 10% de leurs valeurs. Pour le détecteur XPAD, l'incertitude sur la densité au PC est plus faible car comme on l'a vu plus haut, la densité électronique moyenne résiduelle, qui peut être considérée comme une borne maximum de l'erreur dans les régions interatomiques, est plus faible ($\sigma(\Delta\rho) = 0,0381 \text{ e}/\text{\AA}^3$). On peut donc avoir une plus grande confiance dans ces valeurs.

Sur les PC intramoléculaires, on observe peu de différences entre les trois modèles. Les valeurs de densité au PC sont très comparables et en accord avec les densités typiquement observées pour ce type de liaison carbone oxygène simple et double dans ces configurations chimiques (Jelsch et al., 1998 et Coppens, 1997). Celles-ci suivent parfaitement la force des liaisons quel que soit le détecteur.

En ce qui concerne les PC intermoléculaires, en particulier les deux PC dans les deux liaisons hydrogènes les plus fortes C6H6-O1 et C12H12-O2 (tableaux 4.24 et 4.25), on observe que les PC sont au fond de vallées assez plates mais néanmoins, les valeurs de positions et de densité obtenues sont assez comparables entre les trois modèles. Néanmoins comme l'erreur moyenne est plus faible pour XPAD, la densité au point critique correspondante est plus précise. Comme le montrent les distances, on peut noter que dans tous les cas les PC ne sont pas alignés sur la droite oxygène-hydrogène.

Ato. 1	Ato. 2	Détecteur	Dist. At1-At2	Dist. At 1-PC	Dist. At 2 - PC	Coef. Matrice Hessian			Densité au PC	Laplacien
						λ_1	λ_2	λ_3		
O1	H6	Atlas	2,4716	1,0387	1,4494	-0,18	-0,17	1,18	0,05	0,8
		XPAD	2,4635	1,0232	1,4481	-0,19	-0,18	1,22	0,06	0,9
		PHOTON100	2,4667	1,0312	1,4471	-0,18	-0,16	1,17	0,05	0,8

Tableau 4.24 : Cartes du laplacien de la densité électronique (échelle log) et caractéristiques topologiques des points critiques de type $(3,-1)$, pour la liaison hydrogène C6H6-O1.

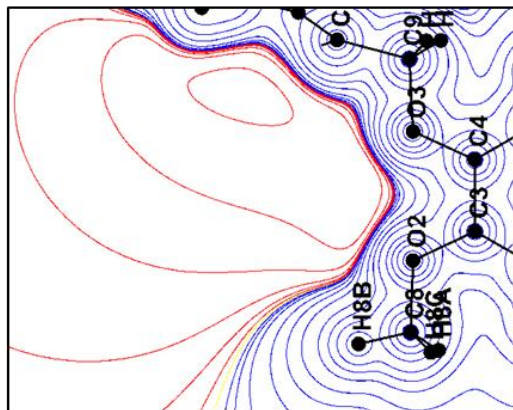
Ato. 1	Ato. 2	Détecteur	Dist. At1-At2	Dist. At 1-PC	Dist. At 2-PC	Coef. Matrice Hessian			Densité au PC	Laplacien
						λ_1	λ_2	λ_3		
O2	H12	Atlas	2.4656	1.4809	1.0020	-0,18	-0,17	1,20	0,05	0,9
		XPAD	2,4733	1,4679	1,0221	-0,19	-0,17	1,17	0,06	0,8
		PHOTON100	2,4654	1,4647	1,0103	-0,21	-0,20	1,28	0,07	0,9

Tableau 4.25 : Cartes du laplacien de la densité électronique (échelle log) et caractéristiques topologiques des points critiques de type (3,-1), pour la liaison hydrogène C12H12-O2.

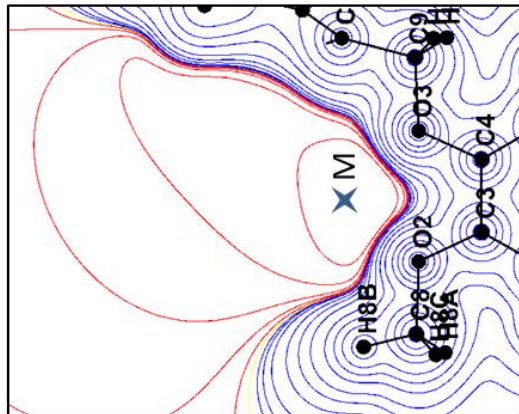
4.3.7.3 Potentiel électrostatique

Des cartes représentant le potentiel électrostatique ont été tracées dans différents plans de la molécule. Peu de différences significatives ont pu être mises en évidence. Néanmoins, si on s'intéresse aux cartes tracées pour le plan O2-O3-C4, on peut observer sur la figure 4.37 des lignes de potentiel électrostatique différentes pour les trois modèles. Il est intéressant de remarquer que le modèle obtenu avec le détecteur XPAD montre un minimum de potentiel assez net dans la zone intermoléculaire. Ce point, matérialisé par la croix en M sur la figure 4.39, se trouve à des distances respectives des deux atomes d'oxygène d'environ 1,85 Å. Par ailleurs, les cartes de densité électronique statique montrent que les paires libres des deux oxygènes O2 et O3 sont dirigées également vers cette zone (lignes en pointillés sur la figure 4.39). Comme l'ont montré Ghermani et collaborateurs (Ghermani et al., 1994), on peut interpréter voire prévoir la géométrie de complexation de métaux par complémentarité des potentiels électrostatiques du métal et de ses ligands. Pour des composés assez similaires (ligands de type N, O), il a été montré qu'une complexation est possible avec le cuivre, le palladium et le nickel (Al-Mandhary & Steel, 2003) ou encore avec le cobalt et l'argent (Al-Mandhary & Steel, 2004). Le minimum de potentiel obtenu sur le modèle obtenu avec XPAD est en accord avec les géométries de coordination observées et il serait donc intéressant de tenter une complexation de la molécule de 4-benzyloxy-3-methoxybenzaldehyde et si elle est possible, de caractériser ensuite les interactions métal-ligand.

Atlas



XPAD



PHOTON100

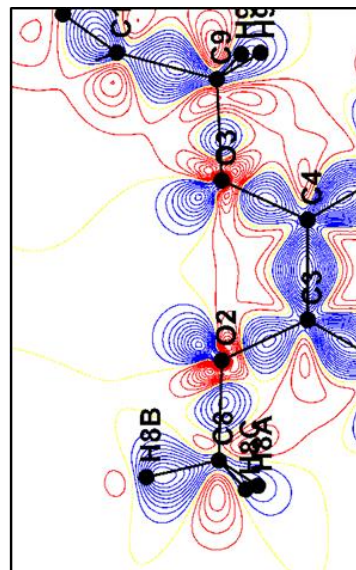
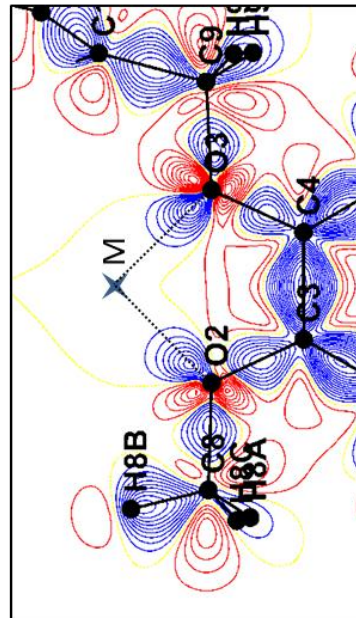
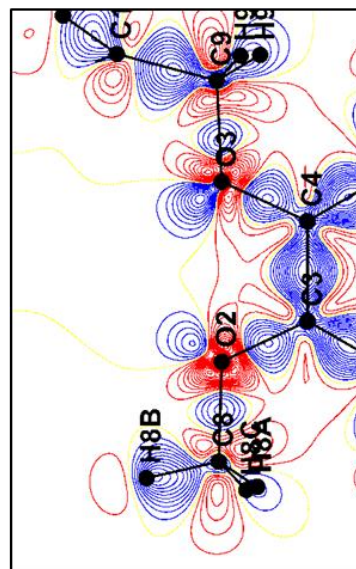
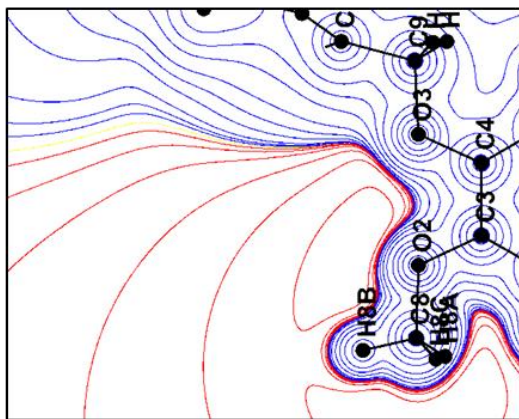


Figure 4.37 : Cartes de potentiel électrostatique (en haut) et statiques (en bas) dans le plan O2-O3-C3.

4.4 Conclusions sur l'utilisation d'XPAD pour la modélisation de la densité électronique

A travers ces deux exemples d'étude de la densité électronique, d'une part de la molécule de nitroprussiate de sodium (SNP) et d'autre part de 4-benzyoxy-3-methoxybenzaldehyde, nous avons démontré la faisabilité et l'intérêt de l'utilisation d'un détecteur à pixels hybrides sur un diffractomètre de laboratoire pour réaliser des études de densité électronique.

Avec un monocristal de SNP, une première modélisation de densité électronique à partir de données de diffraction des rayons X collectées avec un détecteur à pixels hybrides a été réalisée. Les résultats soutiennent la comparaison avec les précédentes études sur ce composé et permettent même d'obtenir une meilleure précision sur la description de la densité électronique. Cette première étude nous a permis de progresser dans la mise au point des méthodes de mesure et de traitements des images adaptées à cette nouvelle génération de détecteurs à pixels hybrides. Nous avons encore amélioré ces méthodes avec l'étude comparative de la densité électronique du 4-benzyoxy-3-methoxybenzaldehyde. Nous n'avons pas cherché à obtenir le meilleur modèle de densité électronique possible pour chacune des trois mesures en optimisant les traitements et les stratégies d'affinement multipolaire, mais nous avons procédé de manière identique pour pouvoir comparer les performances de ces détecteurs. Des critères objectifs ont été utilisés ; les cartes de densité électronique de déformation expérimentale, résiduelle après affinement multipolaire, les facteurs d'accord et les *GOF* confirment la meilleure qualité des données mesurées avec le détecteur XPAD, notamment en ce qui concerne les réflexions faibles et à haute résolution.

Cette étude a permis également d'établir que les positions atomiques, les facteurs d'agitation thermique et la description de la densité électronique obtenus à partir des données des trois détecteurs Agilent Atlas (CCD), XPAD et Bruker-AXS PHOTON100 (APS-CMOS) sont très comparables. Cela montre que, malgré l'utilisation de technologies de détection des rayons X complètement différentes, les résultats sont, au final, très semblables même dans les détails. L'utilisation de détecteurs de rayons X à pixels hybrides devrait cependant permettre une analyse à un plus haut niveau de précision notamment pour la description de la densité électronique dans les espaces intermoléculaires.

CHAPITRE 5

Mesures de diffraction des rayons X en temps résolu à l'échelle de la milliseconde sur des cristaux soumis à un champ électrique

5.1 La piézoélectricité

5.1.1 Introduction

Le nom « piézo » vient du grec $\pi\acute{\epsilon}\zeta\epsilon\iota\nu$, piézein, presser, appuyer. C'est la propriété que possèdent certains corps à se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique et réciproquement à se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique. Les deux effets sont indissociables. Le premier est appelé effet piézoélectrique direct ; le second effet piézoélectrique inverse. Découverte par Jacques et Pierre Curie à la fin du XIX^{ème} siècle, cette propriété trouve un très grand nombre d'applications dans l'industrie et l'électronique de pointe mais aussi dans la vie quotidienne à travers de multiples objets tels que les montres, les horloges, les téléphones, radio, etc. Une application parmi les plus familières et ancienne est l'allume-gaz dans les briquets, les cuisinières ou les chaudières. Dans un allume-gaz, la pression exercée produit une tension électrique qui se décharge brutalement sous forme d'étincelles : c'est une application de l'effet direct. De manière plus générale, l'effet direct peut être mis à profit dans la réalisation de capteurs (de pression) tandis que l'effet inverse permet de réaliser des actionneurs (nanomanipulateurs, injecteurs à commande piézoélectrique dans les moteurs).

Les matériaux piézoélectriques sont très nombreux, mais le plus connu est sans doute le quartz bien que son coefficient piézoélectrique ne soit pas parmi les plus grands. Il est toujours utilisé aujourd'hui dans les montres pour créer des impulsions d'horloge. Mais ce sont des céramiques synthétiques, les PZT (titano-zirconate de plomb) qui sont le plus largement utilisées aujourd'hui dans l'industrie. En 2010, le marché des dispositifs piézoélectriques pèse environ 14,8 milliards de dollars.

Il faut noter que l'effet piézoélectrique inverse ne doit pas être confondu avec l'électrostriction qui est un effet du second ordre et qui existe dans tous les matériaux.

La plupart des études menées sur ces matériaux sont des mesures macroscopiques pour déterminer le tenseur piézoélectrique et ses propriétés (variations du tenseur en fonction de la température par exemple). Avec les mesures que nous allons présenter ci-après, c'est la compréhension des phénomènes microscopiques mis en œuvre dans la piézoélectricité que nous devrions atteindre.

Les premières mesures de diffraction sous champ électrique ont été réalisées au laboratoire sur un diffractomètre Enraf-Nonius CAD4 au début des années 2000 ; cette expérience a nécessité un important travail de développement instrumental et méthodologique qui a été publié en 2002 par

Niels Hansen, Pierre Fertey, Paul Allé et Régis Guillot (Guillot et al., 2002). Un instrument original a été développé au laboratoire pour appliquer un champ électrique commuté sur l'échantillon et piloter le diffractomètre réalisant l'acquisition des intensités diffractées. Les mesures se faisaient réflexion par réflexion avec un détecteur ponctuel dont la sortie était multiplexée et sommée sur 4 voies de manière synchrone avec les 4 paliers de tensions appliquées. L'utilisation de plus en plus satisfaisante de détecteurs de rayons X bidimensionnels pour les mesures de diffraction et plus particulièrement le gain en temps de mesure qu'ils apportaient, ont naturellement amené à s'intéresser à ce type de détecteurs pour les mesures sous champ électrique. Les détecteurs 2D les plus rapides disponibles à cette époque, ceux de type CCD, avaient des temps de lecture des images de l'ordre de la seconde, durées non compatibles avec les fréquences de commutation de quelques dizaines de Hertz utilisées pour ces expériences. L'avènement des détecteurs à pixels hybrides, avec des temps de lecture de l'ordre de la milliseconde, a rendu possible ces expériences avec un détecteur bidimensionnel. Le détecteur XPAD, était alors le seul capable d'offrir à la fois des vitesses de lecture de l'ordre de la ms, quel que soit la taille du détecteur, et la possibilité de développer un *firmware* spécifique réalisant le multiplexage et la sommation (*stacking*) des images **dans** le détecteur. Notre travail (Fertey et al., 2013) a été de réaliser les premières mesures de diffraction des rayons X sous champ électrique au synchrotron et sur notre diffractomètre équipé du détecteur à pixels hybrides XPAD.

5.1.2 Description du phénomène de piézoélectricité

C'est la symétrie de la structure cristalline qui détermine la possibilité d'existence de la piézoélectricité dans un cristal. Ce dernier ne peut pas être piézoélectrique si sa structure possède un centre de symétrie (structure centrosymétrique).

Les symétries des cristaux sont classées en 230 groupes d'espace regroupés en 32 classes cristallines. Il existe 21 classes non centrosymétriques, dont 20 sont piézoélectriques. Parmi ces classes piézoélectriques, 10 possèdent une polarisation électrique spontanée et sont dites polaires. Leur polarisation spontanée varie avec la température, ces cristaux sont donc pyroélectriques. Parmi les cristaux pyroélectriques enfin, certains sont dits ferroélectriques et se caractérisent par le fait qu'il est possible de renverser leur polarisation électrique permanente en appliquant un fort champ électrique dans le sens opposé.

32 classes cristallines			
20 classes piézoélectriques			non piézoélectriques
10 classes polaires pyroélectriques		non pyroélectriques	
Matériaux ferroélectriques	Matériaux non ferroélectriques		
ex : BaTiO ₃ , PbTiO ₃	ex : Tourmaline	ex : Quartz	
1, 2, m, mm2, 4, 4mm, 3, 3m, 6, 6mm		222, -4, 422, -42m, 32, -6, 622, 62m, 23, 43m.	-1, 2/m, mmm, 4/m, 4/mmm, -3m, 6/m, 6/mmm, m-3, 432, -43m, m-3m

L'absence de centre de symétrie dans une structure s'explique parfois de manière naturelle par la géométrie. Dans le quartz par exemple (Fig. 5.1), la disposition des ions positifs et négatifs conduit naturellement à la création d'un dipôle électrique lorsque la structure est déformée par une contrainte non hydrostatique.

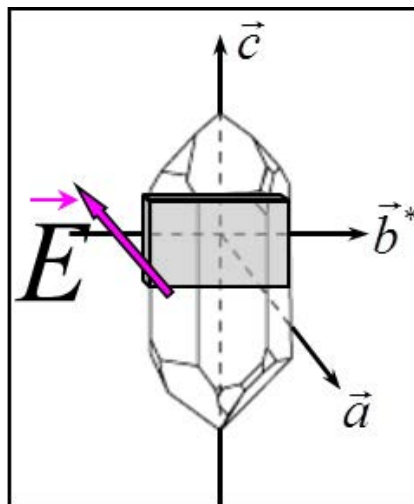


Figure 5.1 : direction d'application du champ électrique sur un cristal de quartz avec ses axes cristallographiques

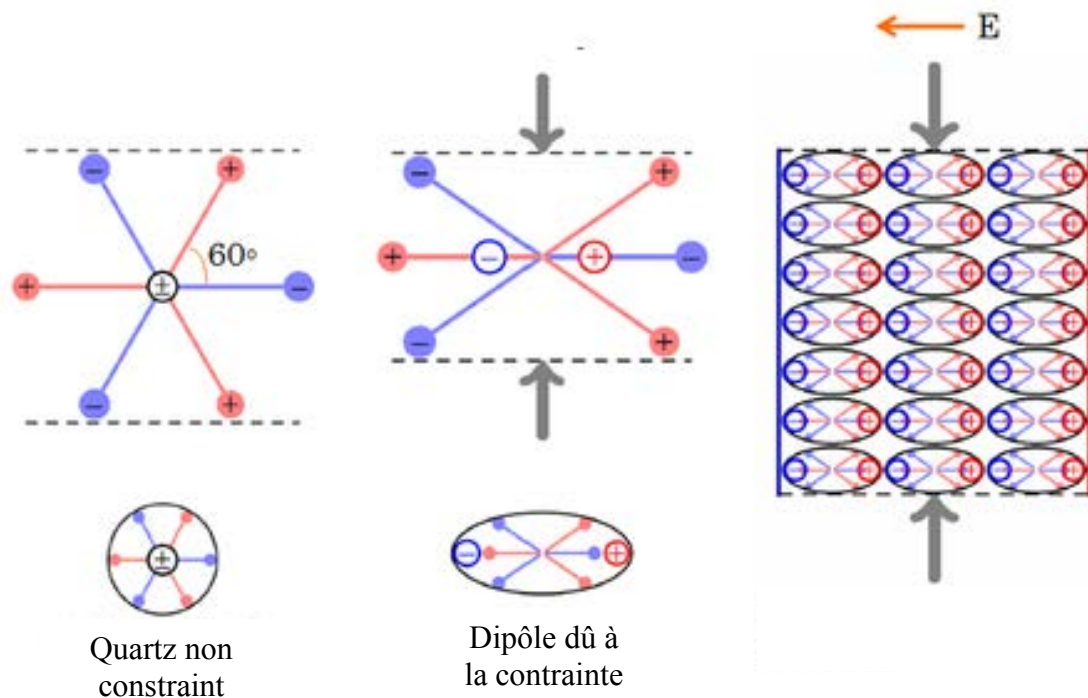


Figure 5.2 : Effet de création de dipôles dans un cristal de quartz sous l'action d'un champ électrique.

5.1.3 Tenseur piézoélectrique

La piézoélectricité n'est pas un phénomène isotrope ; suivant la direction choisie, on peut moduler cet effet, voire même, si on applique par exemple le champ dans une direction qui ne brise pas de symétrie cristallographique, ne pas l'observer du tout. Elle peut se décrire à l'aide d'un tenseur de rang trois à 27 composantes d_{ijk} , reliant la polarisation à la contrainte mécanique appliquée. L'application d'une contrainte mécanique décrite par les coefficients σ_{jk} produit une polarisation P_i dans la direction i définie par la relation suivante :

$$P_i = \sum_{j,k} d_{ijk} \sigma_{jk} = d_{ijk} \sigma_{jk} \quad (\text{en notation d'Einstein}) \quad i, j, k = 1 \dots 3 \quad (5-1)$$

où, d_{ijk} sont les coefficients piézoélectriques du tenseur caractéristique du cristal, σ_{jk} la contrainte exercée par unité de surface (composante de dilatation ou de pression pour $j = k$ ou de cisaillement pour $j \neq k$ suivant l'axe k pour une contrainte exercée le long de j), tous deux donnés dans un

repère orthonormé lié à la maille cristalline. Le tenseur des contraintes σ_{jk} étant symétrique, le nombre de coefficients indépendants du tenseur piézoélectrique se trouve donc réduit à 18 si aucun élément de symétrie n'est présent (groupe ponctuel I). Pour simplifier les relations tensorielles, il existe une notation sous forme matricielle 3×6 (contraction des indices) utilisant la convention de Voigt :

Indices en notation tensorielle	i11	i22	i33	i23, i32	i31, i13	i12, i21
Indices en notation matricielle	i1	i2	i3	i4	i5	i6

Avec cette nouvelle notation contractée, les relations sont alors simplifiées. Les nouvelles notations sont alors :

➤ Pour le tenseur des contraintes :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix}$$

➤ Pour le tenseur des déformations :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix}$$

➤ Pour le tenseur piézoélectrique :

$$\tilde{d} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{111} & d_{122} & d_{133} & \frac{1}{2}d_{123} & \frac{1}{2}d_{131} & \frac{1}{2}d_{112} \\ d_{211} & d_{222} & d_{233} & \frac{1}{2}d_{223} & \frac{1}{2}d_{231} & \frac{1}{2}d_{212} \\ d_{311} & d_{322} & d_{333} & \frac{1}{2}d_{323} & \frac{1}{2}d_{331} & \frac{1}{2}d_{312} \end{pmatrix}$$

L'équation (5-1) peut alors être réécrite sous la forme :

$$P_i = d_{ij}\sigma_j \quad (i = 1, \dots, 3 ; j = 1, \dots, 6) \quad (5-2)$$

Les coefficients piézoélectriques (d_{ij}) ont pour unité pratique les pico coulombs par newton (pC.N⁻¹).

Le fait d'appliquer un champ électrique à la place d'une contrainte mécanique et d'observer une déformation du cristal est appelé piézoélectricité inverse. On peut montrer que les coefficients décrivant cet effet sont inverses de ceux utilisés pour décrire l'effet direct (Nye, 1984). Les équations deviennent alors :

$$\varepsilon_{jk} = d_{ijk}E_i \quad (5-3) \quad \text{soit en notation contractée :} \quad \varepsilon_j = d_{ij}E_i \quad (5-4)$$

avec ε_{jk} les coefficients de la matrice de déformation, E_i le vecteur champ électrique et d_{ij} les coefficients piézoélectriques sous leur forme réduite. (Tables internationales de cristallographie, B. Boulanger)

5.1.4 Effets de la symétrie sur le tenseur piézoélectrique

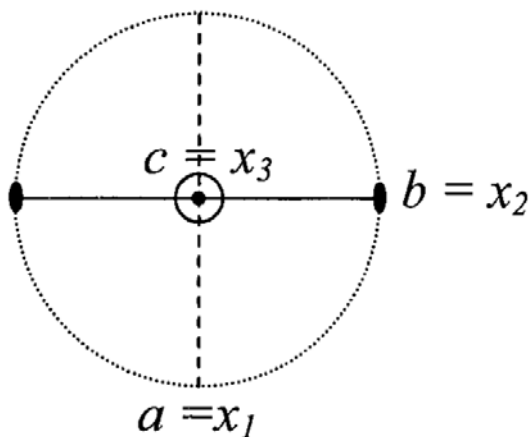
Le principe de Curie (Curie, 1894) est le suivant : « Lorsque certaines causes produisent certains effets, les éléments de symétrie des causes doivent se retrouver dans les effets produits ». La symétrie ponctuelle du cristal s'impose donc au tenseur piézoélectrique de celui-ci. Ainsi, les 18 coefficients du tenseur, indépendants pour un système triclinique, sont liés par des relations simples lorsqu'un élément de symétrie est présent. Certains coefficients deviennent nuls et d'autres sont liés par des combinaisons linéaires simples.

Par exemple, prenons le cas du groupe monoclinique 2 qui possède un axe binaire suivant l'axe cristallographique **b**. Le repère orthonormé utilisé pour décrire la matrice des coefficients

piézoélectriques pour un système monoclinique est le suivant: x_1 est choisi le long de l'axe cristallographique **a**, x_2 suivant **b** et x_3 suivant **a** \wedge **b**. L'axe 2 transforme x_1 en $-x_1$; x_2 en x_2 ; x_3 en $-x_3$, comme le donne la matrice correspondante :

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Ce qui permet de déterminer les relations liant les coefficients entre eux comme par exemple:



$$\begin{aligned} d_{111} &= -d_{111} & d_{222} &= d_{222} \\ d_{333} &= -d_{333} & d_{112} &= d_{112} \\ & \dots & & \end{aligned}$$

Pour qu'il y ait égalité entre deux coefficients, il faut que le nombre d'indices faisant intervenir x_1 et x_3 soit pair. Ceci permet d'aboutir à une représentation simplifiée de la matrice des coefficients piézoélectriques et cela pour chaque classe de symétrie. Dans le cas d'un axe binaire, aucun coefficient n'est relié à un autre mais dix d'entre eux sont nuls.

Si l'axe binaire est parallèle à x_2 , la matrice est :

$$\tilde{d} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \bullet & 0 & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & 0 & \bullet & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \bullet & 0 & \bullet \end{pmatrix}$$

(les points symbolisent une valeur non nulle)

Les relations entre coefficients pour tous les groupes sont compilées par Nye (Nye, 1984).

Dans le cas du quartz ou de GaAsO_4 , le premier effet d'un champ électrique est un abaissement de la symétrie du cristal. Idéalement, la symétrie du quartz est $P3_221$. Puisque dans notre expérience, le champ électrique est appliqué dans la direction de l'axe cristallographique **a**, c'est à dire un axe

binaire, cet axe est le seul élément de symétrie qui persiste et le groupe devient C2. L'équivalence des intensités diffractées est alors la suivante: toutes les intensités des réflexions $(h\ k\ l)$ et $(h\ -h-k\ -l)$ doivent être égales. Dans cette description, il y a cinq atomes cristallographiquement indépendants, dont seul un des deux siliciums (Si 1) est en position spéciale. Il y a donc, au total, treize paramètres indépendants de position.

5.2 Diffraction d'un cristal soumis à un champ électrique

5.2.1 Introduction

Expérimentalement, ce sont toujours les aspects macroscopiques de la piézoélectricité qui sont observables. Grâce à l'effet piézoélectrique direct, les coefficients du tenseur sont obtenus assez aisément. La méthode de résonance électromécanique permet de mesurer rapidement les coefficients de couplage. Elle consiste à appliquer une force sur un échantillon de grande taille et d'analyser ensuite la réponse électrique de celui-ci.

La diffraction des rayons X (ou des neutrons) est une technique pouvant apporter à l'étude de la piézoélectricité, en plus des coefficients du tenseur, des éléments à l'échelle microscopique de ce phénomène. Basée sur l'effet piézoélectrique inverse, l'information obtenue est à l'échelle atomique. Les données de diffraction sous champ électrique doivent permettre d'observer ou de déterminer :

- Les coefficients du tenseur piézoélectrique grâce à la mesure des variations des paramètres de maille du cristal.
- Les variations de la structure: positions atomiques, agitation thermique (Neutrons ou Rayons X) et/ou redistribution de la densité électronique (Rayons X).
- Les changements de perfection du cristal étudié en analysant finement les profils des réflexions (mosaïcité, dislocations).

5.2.2 Variations des angles de Bragg

Les coefficients du tenseur piézoélectrique ont été obtenus pour la première fois par diffraction des rayons X en 1971 par Bhalla (Bhalla et al., 1971). Quelques années plus tard, Barsch (Barsch, 1976) présente les calculs complets sur ce type de mesures.

La loi de Bragg (condition d'obtention d'une réflexion sur des plans du réseau cristallin d'indices de Miller hkl) pour un cristal dans son état non perturbé s'écrit:

$$2d_{hkl} \sin \theta_n = n\lambda \quad (5-5)$$

où d_{hkl} est la distance inter planaire des plans d'indice de Miller hkl , θ_n l'angle de Bragg, λ , la longueur d'onde et n l'ordre de cette réflexion.

L'application d'un champ électrique induit une déformation par effet piézoélectrique inverse. Par cet effet, les distances inter planaires d_{hkl} sont changées en d'_{hkl} . La loi de Bragg devient alors :

$$2d'_{hkl} \sin \theta'_n = n\lambda \quad (5-6)$$

On observe donc une variation de l'angle de Bragg :

$$\Delta\theta_n = \theta'_n - \theta_n \quad (5-7)$$

Barsch montre que cette variation peut être donnée par la relation :

$$\Delta\theta_n = -E \tan \theta_n \sum_{i,j,k} e_k h_i h_j d_{kij} \quad (5-8)$$

où E est la valeur du champ électrique appliqué, θ_n l'angle de Bragg pour la réflexion d'ordre n , d_{kij} les coefficients de tenseur piézoélectrique et e_k , h_i sont respectivement les cosinus directeurs du champ électrique et de vecteur de diffusion \mathbf{H} dans la base de référence orthonormée associée au cristal. Le décalage angulaire attendu est une fonction de $\tan \theta_n$, ce qui implique que les réflexions les plus sensibles à cet effet soient celles enregistrées à grand angle de Bragg. Lors d'études antérieures (Graafsma et al., 1992), il a été montré qu'un effet de rotation de l'échantillon tout entier s'ajoute à ce premier déplacement angulaire. Nous n'observons pas directement $\Delta\theta_n$ mais $\Delta\theta_{obs}$ qui est la somme de $\Delta\theta_n$ (la variation d'angle de Bragg) et de $\Delta\theta_{rot}$ (qui peut s'interpréter comme une rotation globale de l'échantillon). Cet effet peut, par exemple, être dû à une contrainte de cisaillement de l'échantillon sur la tige de montage. Cet effet est proportionnel au champ électrique appliqué mais demeure constant pour une orientation donnée de l'échantillon. L'angle θ_{rot} n'est donc pas proportionnel à $\tan \theta_n$ et il faut mesurer au moins deux harmoniques d'une réflexion pour déterminer ce décalage supplémentaire. Les vecteurs de diffusion des réflexions harmoniques étant parallèles, la rotation rigide des plans correspondants est donc la même.

On obtient alors une fonction affine de $\Delta\theta_{obs}$ en fonction de $\tan \theta_n$ qui se met simplement sous la forme:

$$\Delta\theta_{obs} = (A * \tan \theta_n) + \theta_{rot} \quad (5-9)$$

Grâce aux équations (5-4) et (5-5), il est alors possible d'en déduire les coefficients piézo-électriques.

5.2.3 Variations de l'intensité diffractée

L'application d'un champ électrique sur un cristal même aux limites supérieures possibles expérimentalement (sans risque de claquage à travers l'échantillon ou de l'air sur le bord entre les deux faces de l'échantillon) induit des changements minimes sur les positions atomiques dans celui-ci et par conséquent dans la distribution de la densité électronique. Les champs que l'on peut appliquer macroscopiquement sur l'échantillon, sont inférieurs de plusieurs ordres de grandeurs aux champs internes au cristal. Ces derniers sont estimés entre 10^6 et 10^7 kV/cm alors que nous n'appliquons expérimentalement que quelques dizaines de kV/cm sur le cristal. (Sowlati-Hashjin & Matta, 2013)

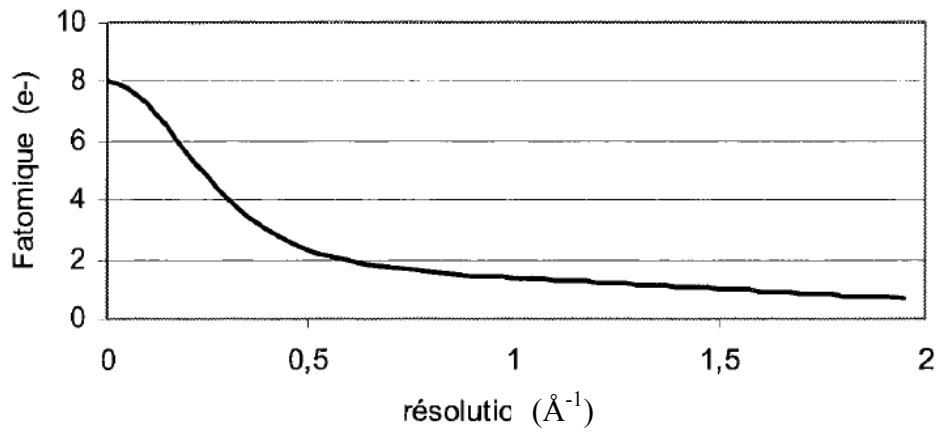
Des mesures précises des variations des intensités diffractées doivent permettre de constituer un modèle mettant en évidence ces modifications structurales. Une utilisation conjointe de la diffraction des rayons X et de la diffraction des neutrons devrait permettre d'avoir des informations complémentaires sur la polarisation de la densité électronique de valence et sur les positions atomiques respectivement. En effet, les rayons X donnent accès par des mesures de diffraction à la densité électronique de cœur et de valence (voir chapitre 4) tandis que la diffraction neutronique ne dépend que des positions atomiques et des tenseurs de déplacements atomiques. Pour donner un ordre de grandeur de ces effets, on peut citer les travaux de Stahn (Stahn et al., 2001) sur GaAs qui estime à 7% la contribution de la redistribution électronique autour des atomes sous l'effet d'un champ électrique de quelques dizaines de kV/cm). Une telle variation est extrêmement difficile à mettre en évidence : comme on l'a vu au chapitre précédent, l'erreur moyenne sur une mesure de densité électronique est de l'ordre de $0,05 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (on peut espérer $0,03 \text{ e}/\text{\AA}^3$ avec XPAD) sachant que la densité de déformation sur une liaison Si-O par exemple est égale à $0,7 \text{ e}/\text{\AA}^3$. (Porcher, 2012)

Parmi les principales causes des variations d'intensité diffractées par l'échantillon soumis au champ électrique, on doit distinguer celles que l'on cherche à mesurer de celles qui vont parasiter nos mesures. Nous essayerons de mettre en évidence les variations des positions atomiques, de l'agitation thermique et de la polarisation de la densité électronique. L'accès à ces valeurs sera rendu difficile par des phénomènes masquant : les modifications de la qualité cristalline sous l'effet du champ électrique ou encore l'influence du champ sur l'extinction primaire et secondaire en lien avec la mosaïcité. Elles peuvent entraîner des variations de l'intensité diffractée bien supérieures sur les réflexions à bas angles de Bragg que celles dues à la polarisation de la densité électronique. Pour les déplacements atomiques, le problème est moins délicat car ils sont mieux caractérisés par les réflexions à grands angles où l'extinction est nulle.

Remarque :

La modification des paramètres de maille sous l'effet du champ électrique appliqué sur l'échantillon entraîne une modification de l'angle de Bragg de certaines réflexions. Comme on l'a vu, cette variation est de l'ordre de quelques 10^{-3} degrés. Les facteurs de diffusion atomique étant dépendants de l'angle de Bragg, on pourrait s'attendre à des variations de l'intensité diffractée pour ces réflexions (voir Figure 5.3). Mais ces variations étant extrêmement faibles sur l'intervalle $\Delta\theta$, de l'ordre de 0,001 % du facteur de diffusion atomique, c'est-à-dire des variations de 10^{-6} % de l'intensité, elles sont totalement négligeables.

Facteur de diffusion atomique **e**



Dérivée

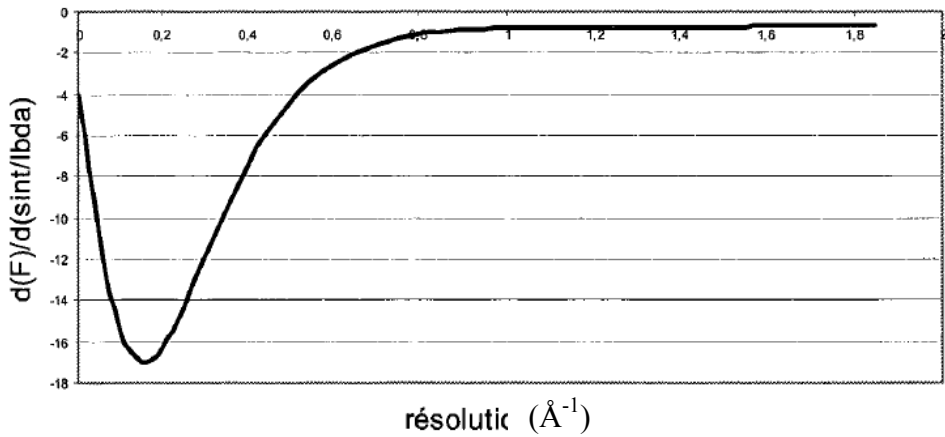


Figure 5.3 : facteurs de diffusion atomiques de l'atome d'oxygène en fonction de la résolution ($\sin\theta/\lambda$). En bas, dérivée de la courbe au-dessus.

Ce sont tous ces phénomènes précités qui sont englobés dans la variation d'intensité diffractée que l'on mesure. Cela conduit à faire preuve de la plus grande prudence quant à l'analyse des variations d'intensité et des conclusions que l'on pourrait tirer sur les modifications structurales entraînées par l'application du champ électrique.

5.2.4 Ordre de grandeur des effets attendus

On peut résumer l'analyse expérimentale de l'effet d'un champ électrique appliqué à un cristal à la détermination de 3 paramètres associés aux réflexions de Bragg :

➤ la forme du profil

Il est très difficile d'observer ces variations de formes des profils car les mesures qui seront présentées ici ont été réalisées sur des échantillons dont les raies de Bragg sont extrêmement fines (FWHM = $0,006^\circ$). La résolution angulaire du goniomètre doit donc être exceptionnelle pour permettre ce type de mesures, même sur un instrument de synchrotron.

➤ l'angle de Bragg de la réflexion

Les variations angulaires des faisceaux diffractés dues à l'application du champ électrique sur un cristal sont de l'ordre de 10^{-3}° . Un goniomètre de laboratoire ne possède pas une précision suffisante en termes de positionnement angulaire de l'échantillon pour atteindre la mesure du déplacement des réflexions de Bragg sous l'effet du champ. Ces mesures ont été réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne CRISTAL. Ces variations angulaires sont très faibles mais elles sont assez faciles à mesurer car contrairement aux variations d'intensité, elles ne sont pas polluées par des phénomènes parasites. La détermination de la variation de l'angle de Bragg se fait de manière indirecte en réalisant des *rocking curves* autour de l'axe ω égal à l'angle θ de Bragg. Le détecteur (qu'il soit ponctuel ou 2D comme XPAD) est fixe et la valeur de l'intensité diffractée respectivement pour le champ positif, nul et négatif est mesurée pour un certain nombre de valeurs d'angle ω . L'angle est fixé pendant la mesure, ce sont des scans pas-à-pas. En reconstituant les 3 profils tels que représentés sur la figure 5.4, on a accès à la différence $\Delta\theta$ des angles de Bragg et donc au coefficient piézoélectrique si plusieurs réflexions, de préférence à haut angle, sont mesurées (équation 5-9).

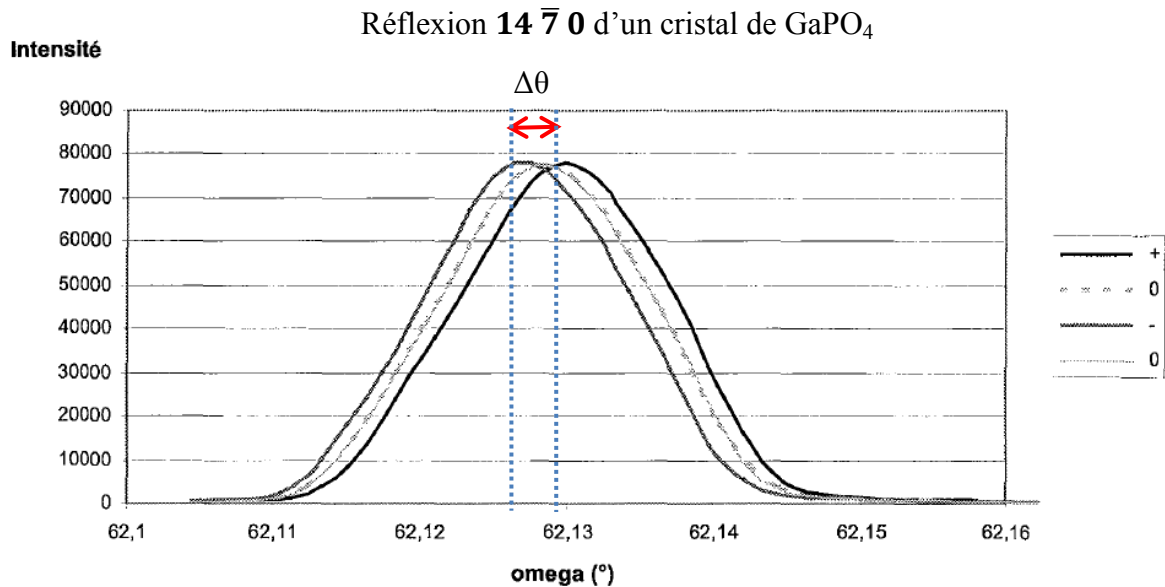


Figure 5.4 Illustration du décalage $\Delta\theta$ des profils obtenus par la méthode de *rocking curve* pour la détermination des coefficients piézoélectrique par diffraction des rayons X ici dans le cas d'un cristal de GaPO_4 . (Guillot, 2002)

- l'intensité de la réflexion

Comme on l'a vu, ce sont majoritairement les déplacements atomiques et les facteurs d'agitation thermique qui devraient provoquer les variations d'intensité les plus importantes. Afin de déterminer de quel ordre de grandeur peuvent être ces variations d'intensité dues aux déplacements atomiques, une simulation numérique a été faite. Ainsi, on a déformé le modèle structural du quartz (Fig. 5.5) en déplaçant les atomes d'après les valeurs estimées par les affinements de R. Guillot (Guillot et al., 2004). Ces valeurs, dont peu sont significatives à 3σ près, sont données dans le tableau 5.2.

Atom	Δx	Δy	Δz
Si ₁	0	0	0
Si ₂	-0.0001(4)	0.0005(6)	-0.0090(16)
O ₁	-0.0006(17)	-0.0074(22)	0.0082(36)
O ₂	0.0013(5)	0.0002(8)	-0.0065(24)
O ₃	-0.0011(14)	-0.0049(24)	0.0032(32)

Tableau 5.2 : Déplacements atomiques en Angströms selon les axes du réseau cartésien (x selon a , y selon b^* et z selon c) dans le quartz pour un champ appliqué de 28 kV/cm (Guillot et al., 2004). Encadrées, les valeurs significatives à 3σ .

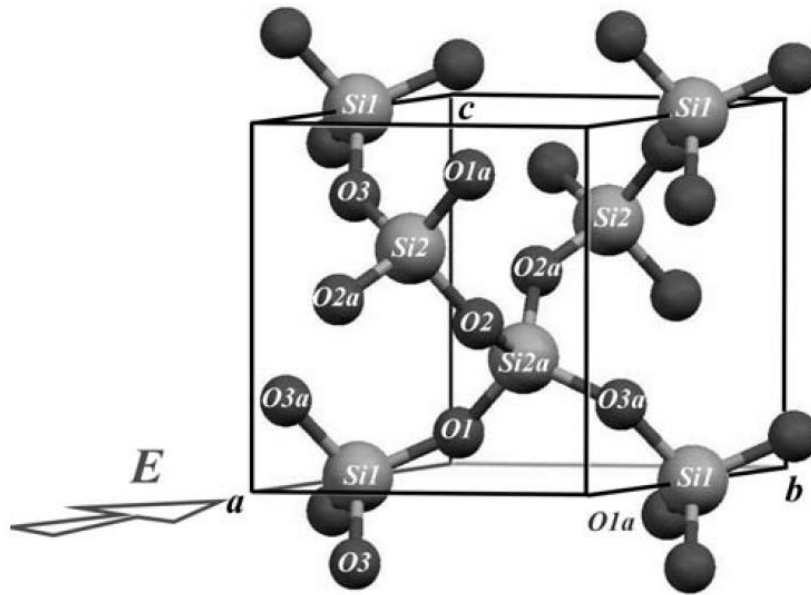


Figure 5.5 vue en perspective de la structure du quartz avec la direction d'application du champ électrique.

Un calcul de facteurs de structure du modèle déformé a été fait avec le logiciel Mopro (Guillot et al., 2001, Jelsch et al., 2005) qui a été modifié pour permettre ces calculs (Jelsch, 2014, communication personnelle). Les valeurs obtenues ont été comparées avec les valeurs d'origine du modèle non déformé. Ces résultats ont permis de confirmer l'ordre de grandeur des variations relatives d'intensité attendues : les plus grandes de l'ordre de quelques pourcents selon la définition :

Les variations relatives d'intensité sont notées Δ_{+-}

$$\Delta_{+-} = (\langle I^+ \rangle - \langle I^- \rangle) / 2I_0 \quad (5-10)$$

Où I^+ est l'intensité diffractée par la raie de Bragg lorsque le cristal est soumis au champ électrique dans une direction donnée, I^- l'intensité diffractée par la même raie de Bragg lorsque le cristal est soumis au champ électrique dans la direction opposée et I_0 l'intensité diffractée à champ nul.

5.3 Matériels et méthodes des mesures de diffraction sous champ électrique *in situ*

5.3.1 La méthode du champ commuté

Comme on l'a vu, l'application d'un champ électrique de quelques dizaines de kilovolts par centimètre sur un monocristal peut produire plusieurs phénomènes simultanés qu'il va falloir tenter de séparer. L'idée de Puget et Godefroy (Puget & Godefroy, 1975) a été reprise pour mettre en œuvre les mesures de diffraction sous champ électrique avec un détecteur ponctuel (Guillot et al., 2002 et Guillot et al., 2004): la direction du champ électrique appliqué est périodiquement inversée à des fréquences de quelques dizaines de Hertz, suffisantes pour éviter la migration des impuretés et des défauts ainsi que l'accumulation de charges, mais suffisamment faible pour considérer que le champ est quasi statique sur chaque palier de tension (Fig. 5.6).

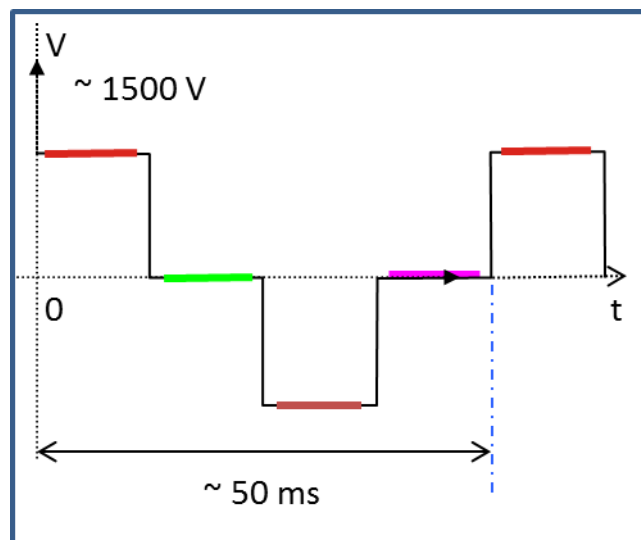


Figure 5.6 Profils typiques des paliers de tension appliqués sur le cristal avec la méthode du champ commuté.

Avec cette méthode que l'on appellera « méthode du champ commuté », 4 *rocking curves* d'une réflexion de Bragg, correspondants à chaque valeur du champ appliqué ($E = E^+, 0^+, E^-, 0^-$), sont mesurées pas à pas et quasi simultanément. Le système de détection permet d'enregistrer l'information sur 4 canaux de comptage synchronisés avec le champ électrique. En accumulant sur un grand nombre de cycles, les faibles variations induites par le champ électrique peuvent être ainsi mesurées. Cette approche stroboscopique expérimentale, employée par différents groupes avec des détecteurs ponctuels, a déjà produit des résultats intéressants sur les réponses structurales

de cristaux soumis à des champs électriques (Guillot et al., 2004, Schmidt et al., 2008 et Schmidt et al., 2009)

C'est cette méthode que nous allons adapter et mettre en œuvre en utilisant à la place d'un détecteur ponctuel à scintillation le détecteur bidimensionnel à pixels hybrides XPAD.

5.3.2 Nécessité d'un détecteur bidimensionnel rapide

Les champs électriques que l'on applique sur l'échantillon sont assez importants (entre 30 et 60 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$). Les variations d'intensité induites sur les réflexions de Bragg sont, comme on l'a vu, très faibles, inférieures à quelques pourcents, ce qui allonge d'autant le temps de comptage nécessaire à l'obtention d'une bonne statistique sur la mesure. Avec un détecteur ponctuel, il faut mesurer les réflexions l'une après l'autre c'est à dire positionner le goniomètre pour chaque réflexion et scanner ensuite celle-ci individuellement ce qui est très long. Comme il est nécessaire d'enregistrer le maximum de réflexions utiles pour pouvoir prétendre à l'affinement d'un modèle structural pas trop contraint, on comprend que le temps de mesure est une donnée essentielle dans ce problème. Pour donner un ordre de grandeur du temps nécessaire à ce type de collectes avec un détecteur ponctuel, au synchrotron de 2^{ème} génération LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) à Orsay, il fallait une journée pour obtenir une petite vingtaine de facteurs de structure, ce qui avec le temps nécessaire à l'installation et la mise en œuvre de l'expérience ne permettait que de mesurer une cinquantaine de facteurs en une semaine de synchrotron.

Avec un détecteur 2D, on souhaite mesurer quelques dizaines de réflexions simultanément et faire ces mesures 'à la volée' sans aller chercher les réflexions une par une. Malheureusement, les temps de lecture habituels des détecteurs de type CCD (1 seconde), comparés aux fréquences de commutation du champ électrique (10 ms), rendent leur utilisation quasi impossible, même si de telles expériences ont été réalisées avec ces détecteurs pour mesurer des variations d'intensité de l'ordre du pourcent (van Reeuwijk et al., 2000). Puisque la vitesse de lecture ne permet pas de mesurer simultanément les 4 voies, un système de *chopper* mécanique inséré dans le faisceau de rayons X incident et synchronisé avec l'application du champ électrique a été utilisé. Une première synchronisation *chopper/champ E* permet de mesurer d'abord avec le champ appliqué dans une direction. On modifie ensuite la synchronisation de telle manière que le cristal soit exposé au faisceau quand le champ électrique est appliqué dans la direction opposée. La mesure

de l'échantillon soumis au champ positif est différée par rapport à celle avec champ négatif ce qui peut entraîner des problèmes importants si la qualité du cristal varie dans le temps. La synchronisation du *chopper* étant faite sur le champ électrique, elle n'existe pas avec la rotation de l'échantillon et donc les pics de Bragg sont enregistrés aléatoirement.

Le nombre de pics de Bragg enregistrés simultanément est en hausse par rapport au détecteur ponctuel, mais le temps de collecte est encore long car il faut mesurer les différentes tensions l'une après l'autre. La précision n'est que du pourcent et insuffisamment stable.

Avec un détecteur aussi rapide que XPAD, on peut réellement appliquer la même technique qu'avec un détecteur ponctuel en basculant d'un champ à l'autre en 1 ms et ainsi préserver la simultanéité des mesures +V -V, c'est à dire mesurer plus vite et en évitant les problèmes liés à l'évolution de la qualité du cristal.

La figure 5.7 illustre le principe de fonctionnement de l'expérience sous champ électrique commuté avec le détecteur XPAD. Comme dans le cas de l'expérience avec un détecteur ponctuel, on applique 4 paliers de tensions sur le cristal avec des durées de 13 ms chacune (au laboratoire). Comme avec un détecteur ponctuel, on multiplexe et on intègre sur 4 voies en parallèle et de manière synchrone avec la haute tension. Mais au lieu de collecter une réflexion on collecte ici, dans le même temps, une image pouvant comporter plusieurs dizaines de réflexions. L'utilisation du *firmware* IPI décrit dans le chapitre 2 nous permet de multiplexer et de sommer les images à l'intérieur même du détecteur. A la fin d'un scan typiquement de 5° en 10 mn, nous lisons donc simplement les 4 images correspondant aux 4 paliers de tensions. En l'absence du *firmware* IPI, pour ce même scan, nous devrions lire typiquement 25 000 images, correspondant à 25 GBytes qu'il faudrait alors sauvegarder et traiter. Les deux techniques de scan SSR (*Step Scan Rotation*) et CSR (*Continuous Scan Rotation*) décrites au chapitre 3 sont employées suivant l'information piézoélectrique recherchée.

Tous les éléments de l'expérience (diffractomètre, générateur haute tension et détecteur) sont pilotés et synchronisés via une électronique spécifique et des programmes sous LabVIEW (*National Instruments Corporation, Austin, TX, USA*) tournant sur le PC maître (chapitre 3).

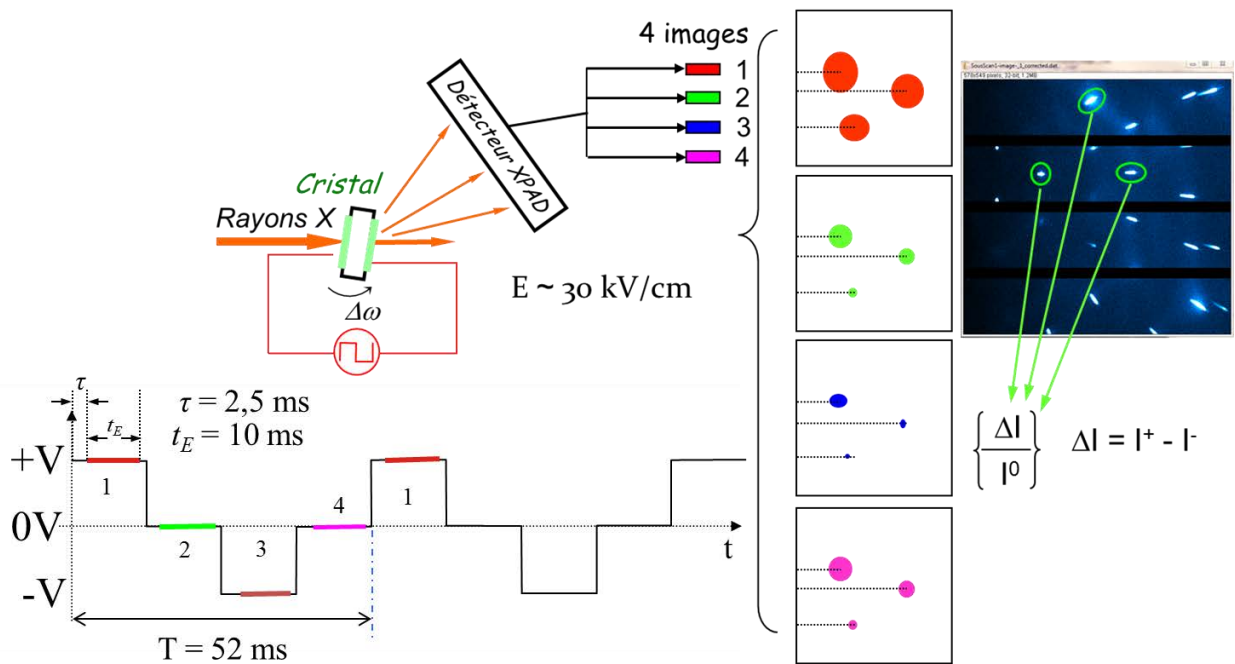


Figure 5.7 Schéma de principe de la méthode de mesure par champ commuté utilisant un détecteur bidimensionnel. (P. Allé)

5.3.3 Préparation des échantillons

Contrairement aux études classiques de diffraction des rayons X où les échantillons sont de tailles largement inférieures au millimètre (typiquement $200 \mu\text{m}$), les mesures sous champ électrique nous obligent à utiliser de plus grands échantillons (des lames de plusieurs mm de côté pour quelques dixièmes de mm d'épaisseur). Il faut en effet pouvoir appliquer le champ électrique via deux électrodes déposées sur des faces parallèles et orientées cristallographiquement. Il faut également que le volume irradié par le faisceau de rayons X (typiquement de l'ordre de $200 \mu\text{m}$ de diamètre correspondant à la section utile du faisceau) baigne dans un champ électrique uniforme (Fig. 5.8).

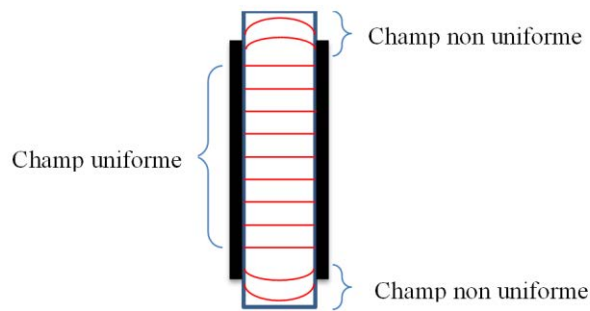


Figure 5.8 : Vue schématique montrant les électrodes d'application du champ électrique sur les faces du cristal

Les contraintes de dépôts d'électrodes et d'obtention d'un champ électrique uniforme imposent des échantillons de grande taille, en particulier si l'on veut mesurer des réflexions dont le vecteur de diffraction se trouve dans le plan de la plaque étudiée. L'étude de matériaux sous champ électrique par diffraction des rayons X est donc conditionnée par l'obtention de cristaux de grande taille.

Les échantillons sont en général polis selon des plans d'orientation le plus proche possible d'un plan cristallin pour faciliter l'étude structurale. Dans notre cas, les valeurs de désorientation de la normale à la plaque par rapport à la direction cristallographique sont au maximum de $0,06^\circ$. Des électrodes d'aluminium ont été déposées par évaporation sous vide sur les faces étendues $(2\bar{1}0)$ et $(\bar{2}10)$ d'une plaquette taillée dans un cristal de quartz- α et polie.

Le pourtour de l'échantillon n'est pas recouvert par les électrodes pour éviter le claquage de l'air d'une face à l'autre de l'échantillon (la tension de claquage de l'air sec à 20°C et sous pression atmosphérique est de 36 kV/cm). Le cristal est fixé sur une tige en bakélite ; les deux arrivées de courant se font par l'intermédiaire de deux plaques de cuivre collées sur la tige de bakélite avec de la colle époxy (Fig. 5.8). Les contacts entre ces plaques et les électrodes sont ensuite réalisés par un dépôt d'une goutte de laque d'argent.

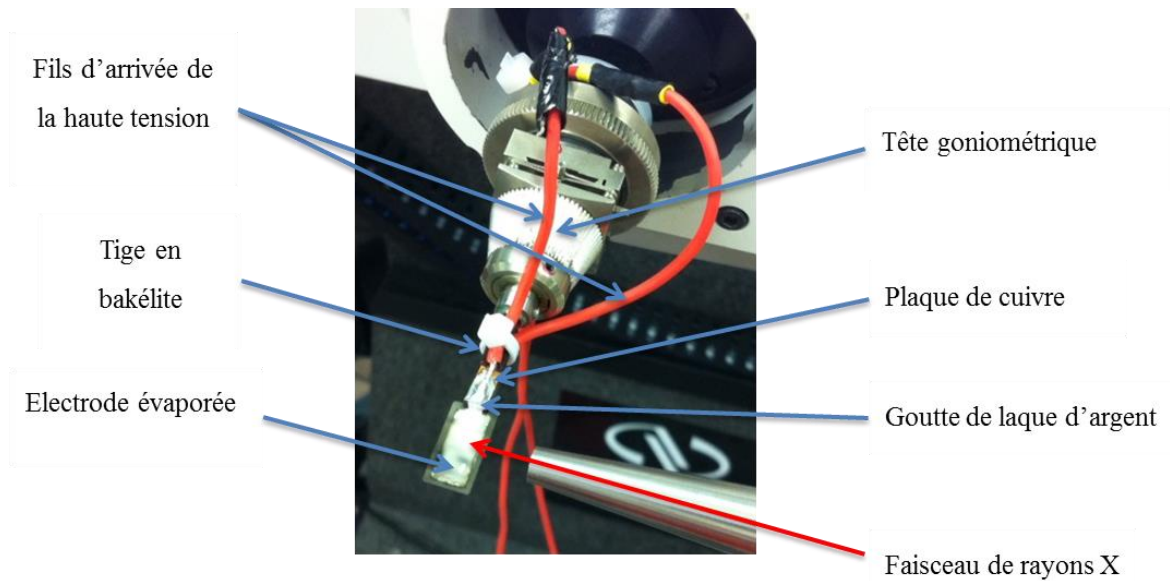


Figure 5.8 : Echantillon monté sur une tête goniométrique et équipé des fils d'amenée de la haute tension.

5.4 Mesures sous champ électrique.

5.4.1 Introduction - conditions de mesures

Nous avons réalisé des mesures de diffraction sous champ électrique avec le détecteur XPAD à la fois au laboratoire CRM² et sur la ligne de lumière CRISTAL au synchrotron SOLEIL en collaboration avec Pierre Fertey. (Fertey et al., 2013)

Nous avons pu nous rendre compte que ces deux types d'instruments très éloignés par certains aspects (brillance, dimension et parallélisme du faisceau), pouvaient s'avérer complémentaires.

Il faut préciser que tous les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus sur deux détecteurs XPAD différents, version 3.1 et 3.2 respectivement. Leurs principales différences se situent au niveau de leur taille (8 modules à SOLEIL contre 4 au CRM²), leur géométrie (modules entaillés (SOLEIL) contre géométrie plane avec zones aveugles (CRM²)) et *firmware* plus rapide pour XPAD3.2. Le tableau 5.3 résume les paramètres temporels utilisés pour ces deux détecteurs.

Nous avons veillé à ce que les échantillons soient illuminés par le faisceau de rayons X dans une zone où le champ électrique est homogène et pour la même raison, nous avons évité les angles trop rasants entre la surface de l'échantillon et le faisceau.

	Cristal (SOLEIL)	Laboratoire CRM ²
XPAD version	XPAD 3.1	XPAD 3.2
Nb de modules	8	4
Géométrie des modules	Entuîlés	Parallèles et coplanaires
Dimension fenêtre entrée (Par × Perp) (mm)	75 × 120	73 × 75
Zone aveugle (%)	4,5	14,6
Durée du palier de tension en ms	50	13
Distance cristal-détecteur (mm)	155	50

* les temps de lecture et de sommation ne peuvent être distingués avec la première version du *firmware* IPI.

Tableau 5.3 : Paramètres expérimentaux et de haute tension (cf. Chap. 2, Fig. 2.18 pour les définitions des paramètres XPAD)

5.4.2 Types d'échantillons mesurés :

5.4.2.1 Quartz- α SiO₂

Le monocristal de quartz sur lequel nous avons travaillé a des dimensions de $5 \times 5 \times 0,5 \text{ mm}^3$. C'est un cristal presque parfait et la largeur à mi-hauteur des réflexions est estimée à $0,006^\circ$. Les électrodes d'aluminium ont été déposées sur les plus grandes faces de cet échantillon de coupe X (perpendiculaire à l'axe cristallographique a) de telle manière qu'on applique le champ électrique le long de la direction [100] qui est également la direction de l'axe 2. (Guillot et al., 2004). Cette coupe n'est pas celle utilisée pour les résonateurs (coupe AT: athermique), mais elle permet de faire une étude plus simple car elle conserve l'axe de symétrie binaire mais supprime l'axe ternaire. Comme on l'a vu, elle possède moins de paramètres indépendants à déterminer qu'une coupe avec laquelle on perdrait tous les éléments de symétrie. Les cristaux utilisés ici appartiennent au groupe P3₂21. En appliquant un champ électrique dans la direction [100], le groupe d'espace devient C₂.

5.4.2.2 Arséniate de gallium GaAsO_4

L'arséniate de gallium de formule chimique GaAsO_4 a une structure de type quartz- α . Il présente des propriétés piézoélectriques intéressantes (Philippot et al., 1996) et son coefficient de couplage piézoélectrique est le plus important de toute cette famille de composés (Cambon et al., 2005, Bhalerao et al., 2010). $k(\text{GaAsO}_4) = 22\%$, $k(\text{SiO}_2) = 8\%$, $k(\text{AlPO}_4) = 11\%$ et $k(\text{GaPO}_4) = 16\%$.

Une plaquette monocristalline de GaAsO_4 de dimensions $3 \times 3 \times 0,230 \text{ mm}^3$ avec la même orientation cristallographique que l'échantillon de quartz, a été utilisée pour ces mesures. Comme pour le monocristal de quartz, la largeur à mi-hauteur des réflexions est très petite, environ $0,006^\circ$.

5.4.3 Mesures réalisées et premiers résultats obtenus

5.4.3.1 Mesures de déplacement des pics de Bragg

La mesure des déplacements angulaires des pics de Bragg sous l'effet du champ électrique permet de déterminer cristallographiquement les coefficients piézoélectriques du matériau comme on l'a vu au paragraphe 5.2.2 et 5.2.4 de ce chapitre. Ces mesures, qui nécessitent une précision au millième de degré du goniomètre, ne peuvent être réalisées que sur un goniomètre de synchrotron et ont été faites exclusivement sur la ligne CRISTAL au synchrotron SOLEIL.

Nous présentons ici la mesure de la réflexion $(18 \bar{9} 0)$ de l'échantillon de GaAsO_4 . Cette réflexion de Bragg a été mesurée en mode SSR (*Step Scan Rotation*, chapitre 3) avec une largeur de scan totale de $0,1^\circ$ et des pas de rotation de $0,002^\circ$. Pour chaque pas, 200 cycles de de haute tension de 1500 V ont été appliqués sur le cristal. Compte tenu de son épaisseur, cela correspond à un champ interne de 45 kV/cm. L'intensité diffractée a été extraite d'une ROI (*Region Of Interest*) d'une dimension de 15×15 pixels centrée sur le maximum du pic de Bragg comme montré en médaillon de la figure 5.10. La reconstruction des courbes « *rocking curve* » est représentée sur cette même figure. Un déplacement angulaire est clairement visible entre les deux directions opposées du champ appliqué ; il est estimé à cinq millièmes de degré. On peut également remarquer que les deux courbes correspondant à l'application des tensions nulles sur l'échantillon sont parfaitement superposées et sont situées entre les courbes correspondants aux champs + et -, ce qui illustre bien la précision de nos mesures. La variation de l'intensité diffractée Δ_{+-} est d'environ 0,3 % selon la définition donnée avec l'équation (5-10).

Les valeurs de déviation angulaire et la précision obtenue ici en mode SSR avec le détecteur XPAD sont très proches de ceux obtenus en utilisant un détecteur ponctuel (Guillot et al., 2002, Schmidt et al., 2009). Les déviations d'angle de Bragg $\Delta\theta$ de plusieurs harmoniques de la famille de réflexions $2h\bar{h}0$ ($h = 9, 8, 7$ et 6) ont été mesurées avec des scans similaires. La dépendance linéaire de $\Delta\theta$ en fonction de $\tan(\theta)$ a permis de déterminer le coefficient piézoélectrique d_{11} de GaAsO_4 . (voir § 5.2.2). La valeur trouvée est $d_{11} = 5,5(2)$ pC/N. Souleiman et collaborateurs ont obtenu la même valeur en utilisant des résonateurs (Souleiman et al., 2014).

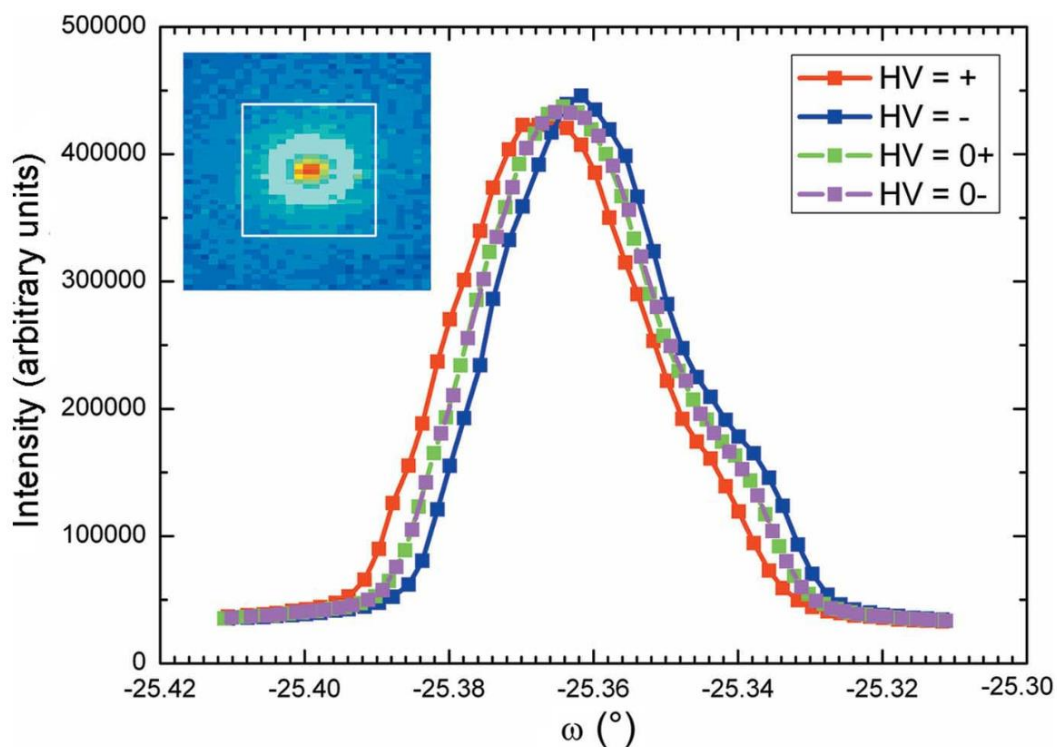


Figure 5.10 : Reconstruction de *rocking curves* de la réflexion $18\bar{9}0$ pour un échantillon de GaAsO_4 . Pour chaque pas de rotation, l'intensité est la somme des pixels dans la zone de 15×15 pixels montrée dans l'encart à gauche.

La mesure des coefficients piézoélectriques est donc possible avec cette méthode de *rocking curve* en *step scan* sur ω qui permet d'accéder indirectement aux différences $\Delta\theta$ de Bragg malgré la taille des pixels du détecteur ($130 \mu\text{m}$) qui n'est donc pas un problème.

5.4.3.2 Mesures de variations d'intensité

La mesure des variations relatives de l'intensité des pics diffractés permet de déterminer la structure du cristal sous champ électrique et donc les modifications structurales responsables de l'effet piézoélectrique. Ces mesures sont fondamentales car ce sont les seules qui permettront la compréhension de ce phénomène encore inexpliqué aujourd'hui. Ces mesures se font en mode CSR (*Continuous Scan Rotation*, chapitre 3) et sont très délicates à effectuer.

Avant de pouvoir effectuer ces mesures avec la précision requise (0,1%), nous avons dû étudier l'influence de la vitesse de balayage, et la stabilisation de la variation Δ_{\pm} en fonction du nombre de scan, afin de déterminer les protocoles expérimentaux au synchrotron et au laboratoire.

- Mesures 'synchrotron' réalisées sur la ligne CRISTAL à SOLEIL :

La largeur à mi-hauteur des pics de Bragg de nos deux échantillons quartz- α et GaAsO₄ est très petite, de l'ordre de quelques millièmes de degrés. Pour échantillonner convenablement les mesures d'intensité lors des *scans* sous champ électrique commuté, nous devons utiliser des vitesses de rotation du cristal en rapport avec ces largeurs de pic. En effet, les 4 images correspondant aux 4 paliers de tensions sont acquises à la suite l'une de l'autre, c'est à dire que le cycle utile pour chaque image est de 1 sur 4 et qu'il y a donc beaucoup de temps sans mesures entre 2 images consécutives pour une même tension. La figure 5.11a illustre ce phénomène : en (a), sont représentés le profil de la réflexion que l'on mesure et les quatre paliers de tension +V, -V, 0+, 0- qui vont successivement être appliqués sur le cristal pendant la mesure de cette réflexion. Environ 13 paliers différents de tension au total ont été appliqués pendant la mesure. On voit en (b) que pour la tension +V, seulement 4 échantillons décrivent le pic et en (c) pour 0+, seulement 3, soit quatre fois moins en moyenne. Néanmoins, cet effet de sous échantillonnage est compensé par le fait que chaque réflexion est balayée plusieurs fois (à chaque *scan*) et étant donné que le début des scans n'est pas synchronisé avec l'application de la tension sur le cristal, l'image finale comportera un grand nombre d'échantillons répartis aléatoirement sur toute la largeur de la réflexion (Fig. 5.11b).

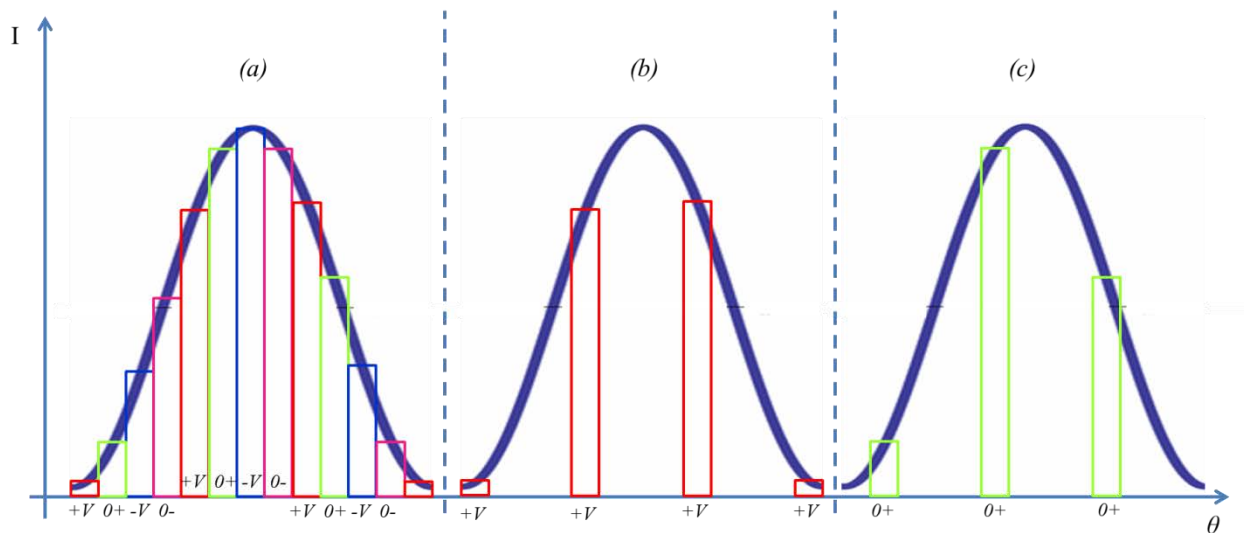


Figure 5.11a : Échantillonnage de la mesure d'intensité d'une raie de Bragg pour les 4 valeurs de tension, $+V$, $0+$, $-V$, $0-$ (en (a)). En (b), échantillonnage pour la tension $+V$, en (c) pour la tension $0+$.

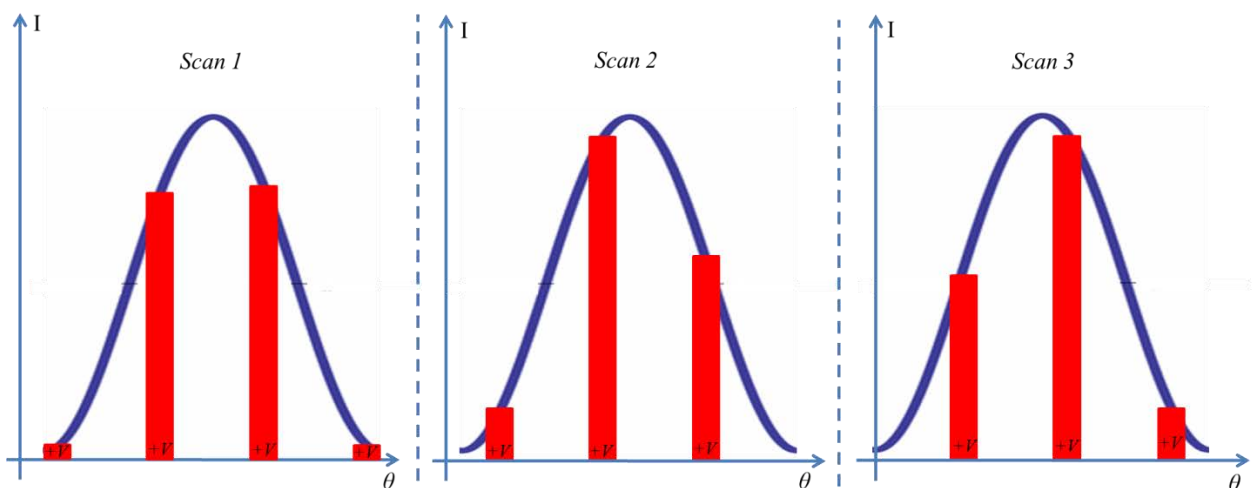


Figure 5.11b : Décalage de l'échantillonnage de la mesure des images correspondant à la tension $+V$ pour 3 scans successifs. L'image finale résultera de la somme de ces échantillons

Si on considère des vitesses de *scan* de $0,008^\circ/\text{s}$ avec des paliers de tension appliquée de 50 ms (XPAD3.1), pour des largeurs de pics d'environ $0,006^\circ$, nous aurons 15 échantillons sur une réflexion (60 échantillons avec une vitesse de $0,002^\circ/\text{s}$). En diminuant la vitesse on augmente donc l'échantillonnage du pic de Bragg (ainsi que la statistique de mesure). Sur la figure 5.12, on constate que les fluctuations des variations d'intensité mesurées sont moins importantes pour la vitesse de *scan* la plus lente, c'est-à-dire pour l'échantillonnage le plus élevé.

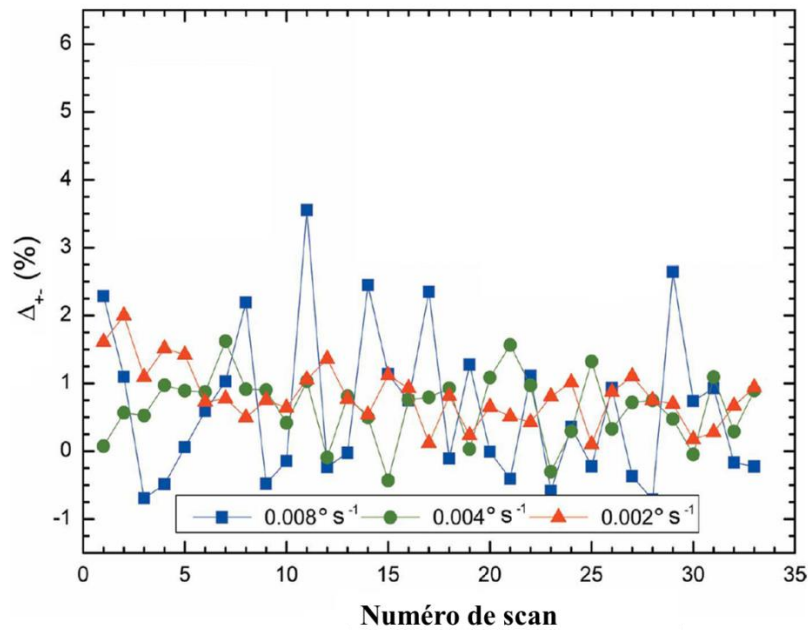


Figure 5.12 : Evolution des variations d'intensité mesurées pour la réflexion $2\bar{1}0$ du quartz- α en fonction du nombre de *scans* réalisés (XPAD3.1 et paliers de tensions de 50 ms)

La figure 5.13 montre la convergence de la variation Δ_{+-} mesurée en fonction du nombre de *scans* réalisés. En ordonnée la moyenne de Δ_{+-} et en abscisse le nombre de scan sur lequel on calcule cette moyenne.

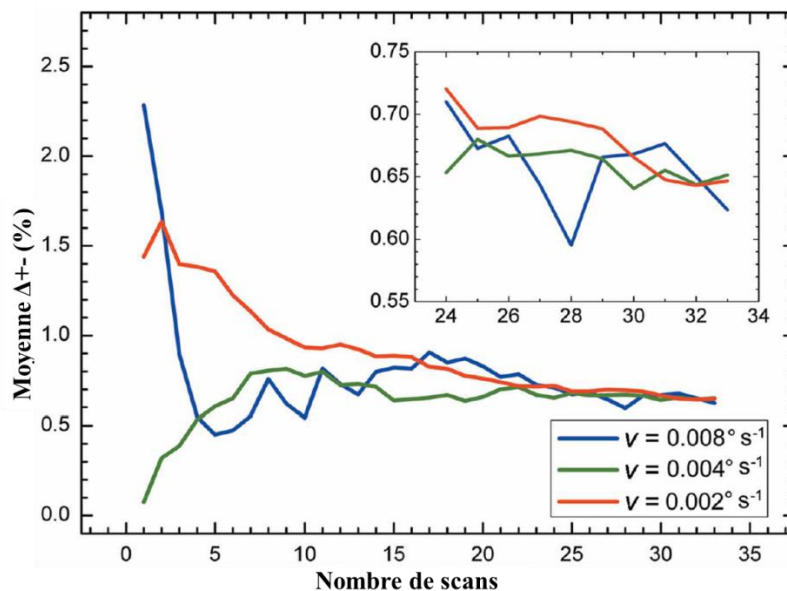


Figure 5.13 : Convergence des variations relatives d'intensité des données de la figure 5.12 pour la réflexion $2\bar{1}0$ du quartz- α en fonction du nombre de *scans* réalisés pour 3 vitesses de balayage.

Si on exclut le point correspondant à la vitesse la plus élevée de $0,008^\circ/\text{s}$ au scan 28, on peut conclure qu'une bonne convergence est atteinte après environ 25 scans pour les trois vitesses de scan. Nous avons choisi de travailler à la vitesse intermédiaire de $0,004^\circ/\text{s}$ pendant une durée de 6 heures.

Remarque 1 : Les expériences sur synchrotron nécessitent le transport et la réinstallation de tout l'instrument ainsi que la prise de contrôle de la ligne de lumière. La mesure des intensités étant très délicate, nous validons auparavant le montage par une détermination de déplacements des pics de Bragg $\Delta\theta$ ce qui est relativement aisé et très fiable.

Remarque 2 : il est possible comme l'avait déjà montré Guillot (Guillot et al., 2002) qu'une évolution de la mosaïcité ou encore des réorientations de domaines du cristal se produisent sous l'action conjointe du champ électrique commuté et du faisceau synchrotron. Dans ce cas il faut laisser le cristal se stabiliser avant de faire la collecte, cela peut prendre jusqu'à 24h.

Enfin, il faut ajouter qu'avec des intensités diffractées très intenses en raison de la puissance du faisceau synchrotron et de la qualité cristalline de nos échantillons, le taux de comptage peut facilement dépasser le seuil de non linéarité. Il faut donc veiller à ne pas dépasser 400 000 cps/pixel environ (chapitre 2) dans le cas général. Dans le cas particulier de l'expérience sous champ électrique, la grandeur mesurée est Δ_{+-} , mesure différentielle et relative pour laquelle une linéarité de 90% est tout à fait acceptable, ce qui nous permet de monter à des taux de comptage de 1 000 000 cps/pixel.

Dans le cas particulier de l'utilisation du *firmware* IPI, nous avons une limitation supplémentaire du fait de la dynamique à 12 bits au niveau du chip. Nous devons veiller à ne pas saturer le pixel sur la durée d'une image (d'un palier de tension). La dynamique de 12 bits permet de compter jusque 4 096 photons/pixel, ce qui correspond à une durée de 4 ms avec le flux maximum de 1 000 000 cps. Ce taux est facilement atteint avec nos échantillons qui ont des pics de diffraction très fins (quelques millièmes de degrés), ce problème est difficilement décelable sur les images, et peut affecter fortement la mesure mais on peut atténuer ce phénomène en défocalisant le faisceau pour répartir l'intensité sur plusieurs pixels.

- Mesures réalisées au laboratoire :

Les mesures réalisées au laboratoire avec le détecteur XPAD3.2 ont été menées en plaçant ce dernier à une distance de 50 mm du cristal ce qui permet de mesurer un grand nombre de réflexions simultanément. A cette distance, l'angle d'incidence par rapport à la normale de la surface du détecteur peut atteindre jusqu'à 30 à 35° sur les bords. L'augmentation de l'absorption dans le silicium, en fonction de l'angle d'incidence, décrit au chapitre 2 est d'environ 20% mais comme la mesure de $\Delta+$ -se fait en mode différentiel et relatif, le $\Delta+$ - n'est pas perturbé.

La valeur de haute tension appliquée sur le cristal est toujours de 1500 V. Pour l'échantillon de quartz- α de 500 μm d'épaisseur, cela correspond à un champ électrique de 30 kV/cm.

Ici, avec XPAD3.2, on travaille avec des paliers de haute tension de 13 ms, soit 4 fois moins longs environ que pour les mesures réalisées à SOLEIL. La fréquence d'échantillonnage est donc 4 fois plus élevée. De plus, sur un diffractomètre de laboratoire, la fonction instrumentale (taille et convergence du faisceau) donne des largeurs à mi-hauteur des pics de Bragg 20 fois plus large qu'au synchrotron. Nous sommes donc ici, dans des conditions de mesures beaucoup plus favorables et nous avons pu utiliser des vitesses de *scan* plus rapides (0,008°/s) tout en gardant un bon échantillonnage. Avec une source de laboratoire d'intensité plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle du rayonnement synchrotron, obtenir une bonne statistique de comptage est plus difficile pour les réflexions fortes et impossible pour les faibles.

Nous avons donc étudié l'influence de la valeur de l'intensité de la réflexion sur la précision de la mesure des variations d'intensité dues au champ électrique. Nous avons réalisé des *scans* CSR de 5° à une vitesse de 0,008°/s sur l'échantillon de quartz- α dans une région de l'espace réciproque qui présente des réflexions fortes et faibles avec un effet $\Delta+$ - important.

Nous avons reportés sur la figure 5.14 en noir, les valeurs de $\Delta+$ - mesurées pour 4 réflexions de Bragg pour 32 *scans*. Ces réflexions présentent des effets $\Delta+$ - significatifs de l'ordre du pourcent mais pour des intensités de pic dans un rapport de 1 à 30 environ ($I_{\bar{2}14}/I_{\bar{2}05} \approx 30$). Nous avons reporté en rouge la moyenne du $\Delta+$ - en fonction du nombre de scans. On constate que cette moyenne se stabilise assez rapidement pour les réflexions les plus fortes mais que pour les deux plus faibles ($\bar{2}16$ et $\bar{2}05$), il faut une vingtaine de scans pour stabiliser $\Delta+$ - moyen, soit environ 3 heures.

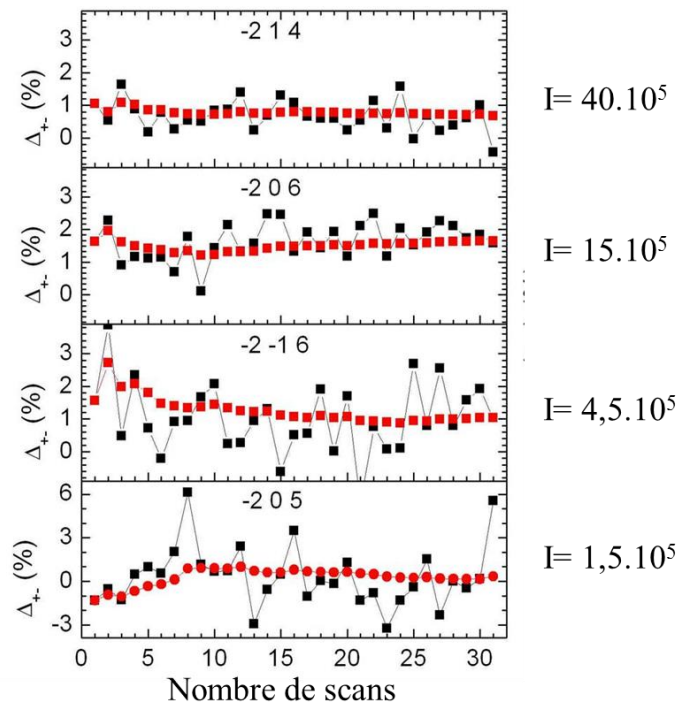


Figure 5.14 : Variations relatives d'intensité sous champ électrique pour les réflexions $\bar{2} 1 4$, $\bar{2} 0 6$, $\bar{2} \bar{1} 6$ et $\bar{2} 0 5$ du quartz- α en fonction du nombre de *scans* réalisés. Les carrés noirs représentent les variations brutes, les carrés rouges, les variations moyennées sur les N points précédents. Pour la $\bar{2} 0 5$, l'échelle verticale est double.

L'utilisation de paliers de tensions plus courts grâce au *firmware* du détecteur XPAD3.2 et des largeurs de raies plus importantes avec une source de RX de laboratoire, permet un meilleur échantillonnage et permettent d'atteindre la convergence avec des temps de mesure comparables aux expériences synchrotron, malgré une source de plusieurs ordres de grandeurs moins puissante.

Nous avons ensuite calculé les déviations standards des Δ_{+-} (variation relative d'intensité mesurée) pour ces 4 mêmes réflexions. Sur la figure 5.15 nous avons positionné ces 4 réflexions avec comme abscisse le logarithme de l'intensité de la réflexion et comme ordonnée sa déviation standard. On observe une diminution des déviations standards avec l'augmentation de l'intensité : plus la statistique de comptage est bonne (intensités fortes) plus faibles sont les fluctuations. En d'autres termes et comme prévu, la meilleure précision de mesure sur les effets induits par le champ électrique est obtenue avec de bonnes statistiques de comptage, c'est-à-dire pour des réflexions dont l'intensité intégrée est forte.

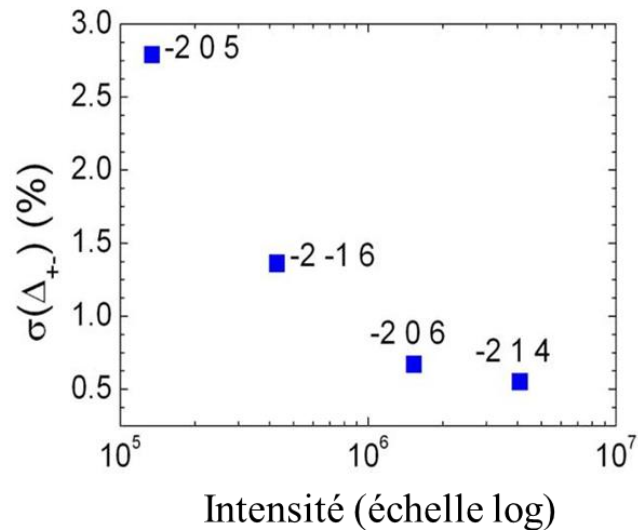


Figure 5.15 : Déviations standards sur les variations d'intensité pour quatre réflexions en fonction de leur intensité. Cristal de quartz- α .

Une fois le protocole de mesure fixé, nous avons vérifié la validité et la cohérence de nos résultats en mesurant Δ_{+-} en fonction du champ électrique appliqué sur l'échantillon. Sur la figure 5.16 est représentée l'évolution de Δ_{+-} pour 6 réflexions en fonction du champ électrique (0V, 500V, 1000V, 1500V).

Les variations relatives d'intensité mesurées sont, en tenant compte des erreurs de mesure, linéaires en fonction de la tension appliquée sur le cristal et ce pour les 6 réflexions mesurées. Cela signifie que la mesure est bien réalisée et significative. Nous validons aussi le fait qu'avec ces valeurs de tension (30 kV/cm), nous sommes dans la plage de linéarité du phénomène de piézoélectricité.

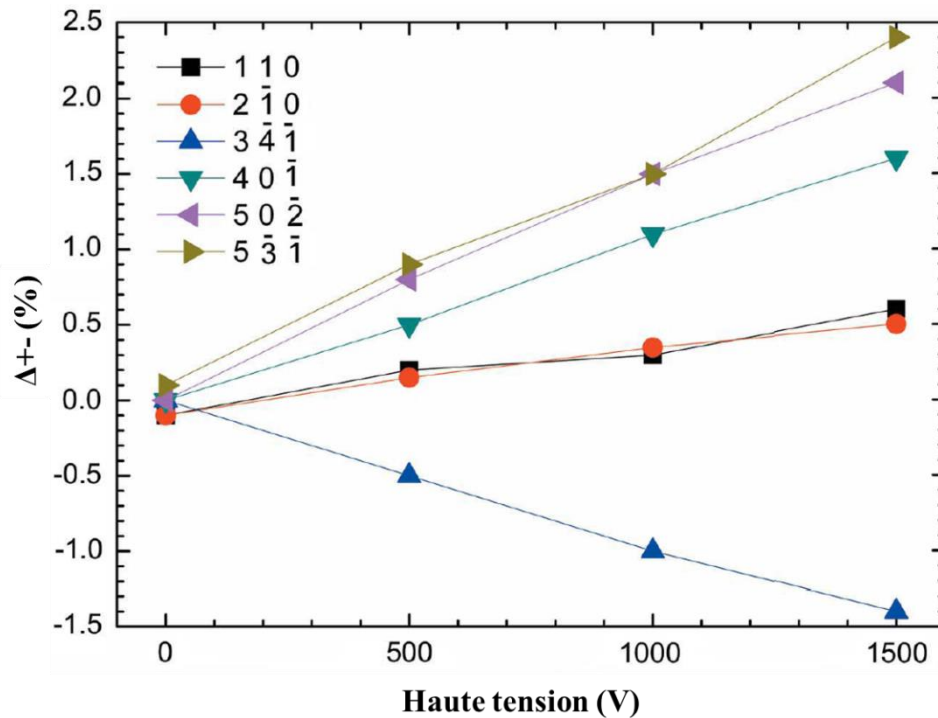


Figure 5.16 : Variations relatives des intensités de quelques réflexions de Bragg du quartz α présentant des effets significatifs à l'application d'un champ induit en fonction de la tension appliquée sur le cristal de quartz- α . L'erreur sur Δ_{+-} est d'environ $\pm 0,1\%$, soit 10% de la valeur de variation d'intensité.

Enfin, nous avons comparé les Δ_{+-} de réflexions identiques mesurées sur le même échantillon à SOLEIL d'une part et au laboratoire d'autre part. Les réflexions $2\bar{1}0$ et $4\bar{2}0$ ont été mesurées ; les effets sont reportés dans le tableau 5.4.

hkl	Synchrotron CRISTAL	Laboratoire CRM ²
$2\bar{1}0$	0,66(5)	0,52(3)
$4\bar{2}0$	-0,44(7)	-0,40(5)

Tableau 5.4 : Comparaison des variations relatives d'intensité induite par un champ électrique de 30 kV/cm appliqué selon l'axe a mesurées sur l'échantillon de quartz- α , obtenues sur le montage synchrotron d'une part et laboratoire d'autre part.

Ces valeurs sont proches malgré des conditions de mesures très différentes. Très peu de réflexions identiques ont ainsi pu être mesurées sur le même échantillon au synchrotron et au laboratoire jusqu'à présent, il faudra dans l'avenir multiplier ces comparaisons.

5.5 Conclusions

Les financements reçus par l'ANR Piezocrist ont permis d'acquérir un détecteur à pixels hybrides XPAD en 2011 et de poursuivre la thématique de recherche sur les mesures de diffraction de cristaux soumis à un champ électrique commuté commencée avec des détecteurs ponctuels. Nous avons montré que ce détecteur, grâce au *shutter* électronique, à la vitesse de lecture rapide et au mode de fonctionnement IPI, est particulièrement bien adapté à toutes les expériences de type pompe-sonde. Il permet de réaliser des expériences de diffraction des rayons X résolues en temps à l'échelle de la milliseconde qui ne sont guère possibles avec d'autres détecteurs 2D tels que les CCD. XPAD constitue une avancée majeure dans ce domaine et un gain de temps d'un facteur 15 à 20 est réalisé pour mesurer le même ensemble de réflexions par rapport à l'utilisation d'un détecteur ponctuel.

Les premières mesures réalisées sur un échantillon de quartz- α d'une part et de GaAsO₄ d'autre part, ont permis de valider le dispositif expérimental et de déterminer les protocoles de mesures au laboratoire ainsi qu'au synchrotron. Généralement, les expériences résolues en temps se font plutôt au synchrotron. Avec XPAD, nous pouvons maintenant mener également ces expériences au laboratoire et nous affranchir ainsi de toutes les contraintes d'accès aux lignes synchrotron et de disponibilité de temps de faisceau. Ceci constitue un grand avantage pour les expériences nécessitant du temps de développement instrumentaux et méthodologiques qui sont toujours très longs. Le synchrotron garde évidemment l'avantage quant à l'intensité et aux qualités du faisceau qui permet la mesure de réflexions faibles et pour la précision du goniomètre qui permet de mesurer les déplacements angulaires de raies.

Néanmoins, nous pouvons maintenant réaliser au laboratoire avec la même précision qu'au synchrotron, les mesures sur les réflexions fortes et moyennes, la faible intensité des sources de laboratoire et l'étalement des pics conduisant à l'absence de problèmes de saturation du détecteur et à un meilleur échantillonnage des pics de Bragg. Les expériences réalisées au synchrotron et au laboratoire s'avèrent, au final, relativement complémentaires.

On est maintenant capable de mesurer des variations relatives d'intensité diffractées sous champ électrique en temps résolu mais nous devons maintenant collecter des données sur un nouveau composé, judicieusement choisi, tant au laboratoire qu'au synchrotron, et un travail important reste encore à faire pour les développements méthodologiques et logiciels (de nouvelles fonctions

du logiciel Mopro sont en cours d'adaptation) pour affiner des modèles structuraux à partir les données collectées.

Au-delà du quartz- α et de GaAsO_4 présentés dans cette thèse, une étude de la piézoélectricité inverse par diffraction des rayons X est en cours sur des cristaux de langasite en collaboration avec le laboratoire de physique des solides d'Orsay, université de Paris Sud. Ces cristaux, déjà mesurés sous champ électrique sur la ligne CRISTAL à SOLEIL avec XPAD3.2, seront prochainement mesurés au laboratoire avec le même dispositif. La comparaison des résultats viendra affiner encore le protocole et les réglages.

Le détecteur XPAD est un outil très efficace pour les mesures de diffraction de type pompe-sonde, qui peut être utilisé pour d'autres expériences que la piézoélectricité. Des expériences de photo-cristallographie en temps résolu sont en cours au laboratoire. Elles devraient permettre de suivre l'évolution de matériaux soumis à des irradiations LASER par diffraction des rayons X (travail de thèse de Nicolas Casaretto).

Chapitre 6

Conclusions générales

Perspectives

6.1 Conclusions générales

Dans le premier chapitre, une revue des principaux détecteurs de rayons X à l'usage de la cristallographie a été faite. Le fonctionnement des détecteurs 0D ponctuels à scintillation d'une part, et d'autre part des détecteurs 2D à capteurs imageurs photodiode a été plus particulièrement détaillé. Ils ont été décrits en détail pour permettre une bonne compréhension des différences fondamentales des principes de fonctionnement avec les détecteurs à pixels hybrides. Ces derniers, équivalents à une matrice de plusieurs centaines de milliers de détecteurs ponctuels, réalisent du comptage de photons uniques sur chaque pixel. Cette étude préliminaire était nécessaire pour comprendre le potentiel offert par ces nouveaux détecteurs pour la cristallographie, mais aussi pour pouvoir les comparer aux autres détecteurs utilisés actuellement.

Avant le détecteur XPAD3.2 S270 que nous avons installé sur notre diffractomètre prototype au laboratoire, pour les mesures en temps résolu présentées au chapitre 5, ce type de détecteur n'était utilisé que sur les lignes de lumière synchrotron. Nous avons eu à l'époque l'opportunité de travailler avec un prototype issu d'une collaboration CCPM-ESRF sur la ligne CRISTAL à SOLEIL, ce qui nous a donné l'occasion de rentrer dans l'intimité des détecteurs pixels en général et d'XPAD en particulier (cf. Chapitre 2). C'est alors que nous avons imaginé utiliser un détecteur à pixels hybrides avec un diffractomètre de laboratoire pour y transposer les expériences réalisées auparavant uniquement au synchrotron. Le premier exemplaire commercial des détecteurs XPAD vendu par la société ImXPAD nouvellement créée a été acquis par le laboratoire CRM². Il nous a fallu alors adapter ce détecteur sur un diffractomètre de laboratoire pour pouvoir réaliser des mesures de diffraction des rayons X, tant 'classiques' (échantillon statique), qu'en 'temps résolu' (mesure d'un cristal sous une contrainte extérieure, dans notre cas, un champ électrique commuté). Ce montage prototype a été décrit dans le chapitre 3 ainsi que l'ensemble des corrections et réglages qu'il a fallu effectuer avant la réalisation des premières mesures. La synchronisation du goniomètre, du détecteur et de la source de rayons X a été réalisée pour faire des mesures de diffraction 'classiques', c'est-à-dire, avec une méthode similaire à celle utilisée sur les diffractomètres commerciaux. Parallèlement, nous avons adapté le montage expérimental préexistant utilisé pour les mesures de diffraction sous champ électrique au diffractomètre prototype équipé d'XPAD.

Bien que nous ayons fait l'acquisition d'XPAD pour les expériences en temps résolu, nous montrons dans le chapitre 4 qu'une utilisation 'classique' d'XPAD pour des mesures de diffraction sur un échantillon statique permet d'obtenir des résultats à la hauteur de ce que laissait entendre ses caractéristiques techniques en termes de précision et de sensibilité. Nous avons en effet pu obtenir sur le nitroprussiate de sodium, un jeu de données à haute résolution de très bonne qualité compatible avec l'affinement d'un modèle multipolaire de la densité électronique. Sa description a été faite et comparée aux meilleurs modèles obtenus à ce jour. Avec cette première étude poussée, nous avons aussi pu mesurer la nécessité de revenir sur les méthodes de traitement des images et d'intégration des intensités en tenant compte des spécificités des détecteurs à pixels hybrides, notamment l'importance des calibrations et des méthodes d'estimation des erreurs sur les intensités. Dans la deuxième partie de ce chapitre, ayant inclus déjà un certains nombres d'amélioration tant au niveau de la mesure que du traitement des images, l'étude comparative de la densité électronique du 4-benzyloxy-3-methoxybenzaldehyde à partir de trois jeux de données collectés avec trois détecteurs différents, a montré qu'XPAD pouvait fournir une description de la densité électronique très fiable et plus précise comme l'indique le bruit résiduel.

Enfin, dans le cinquième et dernier chapitre, nous avons montré que le détecteur XPAD, associé au *firmware* spécifique Image-Plus-Image, permet de mesurer, en temps résolu, des variations d'intensité diffractée par un cristal soumis à une contrainte extérieure avec un diffractomètre de laboratoire. Des mesures de diffraction sous champ électrique commuté à des fréquences de quelques dizaines de Hertz ont été réalisées avec le détecteur XPAD et ont permis de mesurer des variations relatives d'intensité jusque quelques 0,1 % de façon reproductible. Des valeurs comparables ont été obtenues pour quelques réflexions à partir de mesures obtenues au laboratoire CRM² d'une part, et sur la ligne CRISTAL au synchrotron SOLEIL d'autre part. Le composé avec lequel nous avons développé la méthode ne se prête pas à une interprétation aisée sur les plans physique et cristallographique. Nous devons maintenant collecter des données sur un nouveau composé, au laboratoire et au synchrotron, pour pouvoir affiner avec le logiciel Mopro les premiers modèles de structure perturbée par le champ électrique. Une nouvelle fonction de Mopro permettant l'affinement de structures perturbées à partir de variations relatives d'intensité est en cours de mise au point.

6.2 Perspectives

6.2.1 Améliorations envisagées pour la collecte et le traitement des données

- Mode d'acquisition *shutterless* :

On a vu au chapitre 3 la possibilité offerte par XPAD d'enregistrer des images de diffraction en mode *shutterless* et les avantages qu'apporte ce mode de mesure, en particulier le *fine slicing* : amélioration de la précision sur les temps de pose, réduction des erreurs dues au goniomètre, diminution des temps de mesure. Il faudra pour cela reprogrammer notre détecteur avec le firmware standard. Il sera alors possible de tester si, au-delà des améliorations prévisibles au niveau de la mesure, on pourra également observer une amélioration de la qualité des données comme cela semble déjà être le cas pour les mesures effectuées avec le détecteur PHOTON100 dans ce mode.

- Intégration des images de diffraction d'XPAD :

En raison de la spécificité du détecteur XPAD par rapport aux autres détecteurs bidimensionnels, on a vu au chapitre 3 la nécessité de reconsidérer la pertinence des méthodes de traitement des images réalisées par les programmes d'intégration les plus récents, notamment en ce qui concerne l'estimation des erreurs. Il serait intéressant de collaborer avec la société ImXPAD et les fabricants de diffractomètres pour mettre au point, certainement sur les bases de logiciels existants, un programme de réduction de données spécifique au détecteur XPAD.

6.2.2 Photo-cristallographie, mesures sous excitation LASER

Les possibilités nouvelles offertes par le détecteur XPAD de mesures de diffraction des rayons X en temps résolu ouvrent également des possibilités dans le domaine de la photo-cristallographie. Le travail de thèse de Nicolas Casaretto vise actuellement à produire les premiers résultats obtenus au laboratoire CRM² à partir de mesures de diffraction des rayons X d'un cristal excité par un LASER pulsé avec un détecteur à pixels hybrides. Ces mesures sont particulièrement délicates car, contrairement aux mesures sous champ électrique que nous avons présentées, le nombre de cycles

pompe-sonde que l'on peut appliquer sur l'échantillon, avant qu'il ne se dégrade trop, est relativement limité. L'optimisation du temps de mesure, et donc des stratégies de mesure, sont une donnée essentielle pour la photo-cristallographie.

6.2.3 Mesures de réflexions faibles : phénomènes prétransitionnels incommensurables et diffusion diffuse.

En collaboration avec l'institut de physique de l'université d'Augsbourg en Allemagne (Pr. W. Scherer et Dr. G. Eickerling), nous avons mis à profit les capacités du détecteur XPAD à mesurer des réflexions faibles en réalisant des mesures sur le composé Sc_3CoC_4 de la famille des carbides à métaux de transition Sc_3MC_4 avec $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Os, Rh}$ et Ir . La structure consiste en une chaîne quasiment unidimensionnelle incluse dans une matrice d'atomes de scandium. Sc_3CoC_4 est un supraconducteur en dessous de 4,7 K, ce qui en fait à ce jour le seul composé de cette famille à être supraconducteur au-dessus de 2 K. Il est intéressant de comprendre pourquoi le cobalt lui confère ces propriétés particulières.

Ce composé présente deux transitions de phase à 72 K et 145 K qui ont été mises en évidence par DSC sur poudre. La transition à basse température, 72 K, est une transition de phase structurale mise en évidence par diffraction des rayons X et celle réversible à 145 K correspond probablement à une onde de densité de charges. La signature de cette transition sur les images de diffraction est l'apparition de réflexions satellites très faibles en dessous de la température de transition. La compréhension de ce mécanisme de transition passe donc par la mesure précise de ces réflexions satellites très faibles. Des mesures de diffraction ont été réalisées avec une source de rayons X à anode tournante et un détecteur *image plate*. Des temps d'exposition de 30 min par image étaient nécessaires pour faire sortir le signal du bruit de fond, avec l'impossibilité de mesurer les réflexions les plus faibles. Nous avons alors testé l'utilisation du détecteur à pixels hybrides XPAD avec lequel il a été rapidement possible de mesurer précisément les réflexions satellites faibles et ce en même temps que les pics de Bragg intenses voisins grâce à sa grande dynamique. L'apparition et la disparition des satellites ont permis de confirmer dans un premier temps la nature réversible de la transition. Dans un deuxième temps, une collecte complète a été réalisée et elle a permis d'obtenir un premier modèle structural de déplacements des atomes.

6.2.4 Mesures précises d'intensités diffractées à haute énergie, projet AsGa

On a vu aux premier et deuxième chapitres que l'efficacité d'un détecteur à pixels hybrides est liée à l'énergie des photons absorbés, au matériau dont est constitué le capteur et à son épaisseur; ainsi pour notre détecteur XPAD, avec un capteur en silicium d'une épaisseur de 300 μm et à l'énergie de la raie $K\alpha$ du molybdène, son efficacité en incidence normale est de 37 % environ. Aux énergies plus faibles ($K\alpha$ du cuivre à 8 keV par exemple), le silicium est très bien adapté et permet d'atteindre des efficacités proches de 100 % avec des épaisseurs d'environ 500 μm . Si l'on souhaite mesurer des photons de plus hautes énergies, pour des mesures à très haute résolution ou pour minimiser l'absorption, on peut augmenter l'efficacité en augmentant l'épaisseur, mais les problèmes de correction d'angle d'incidence sont plus importants (chapitre 2). Il est plus intéressant de changer le matériau du capteur en utilisant notamment de l'arséniure de gallium (AsGa) avec lequel on atteindra 100% d'efficacité de détection jusqu'à de très hautes énergies, typiquement jusque 40-50 keV. Ceci constitue un avantage tant avec le rayonnement synchrotron qu'avec les sources de laboratoire comme par exemple les anticathodes à l'argent ($E(K\alpha) = 22$ keV) notamment pour les études de densité électronique précises sur des matériaux à fort coefficients d'absorption comme YTiO_3 par exemple. En 2014 ont démarré des travaux de recherche sur ce sujet dans le cadre de la thèse d'Ariste-Bolivar Voufack.

Un démonstrateur de détecteur à pixels hybrides a été réalisé par la société ImXPAD avec un capteur en AsGa fabriqué par l'équipe du professeur Tolbanov de Tomsk State University. Il s'agit d'une collaboration tripartite avec le laboratoire CRM².

L'hybridation du capteur AsGa avec le chip électronique comporte de nombreux défauts, mais une surface opérationnelle de 2 cm^2 a permis de faire les premiers tests sur les sources de rayons X disponibles au laboratoire et au synchrotron. Nous avons ainsi pu vérifier le fonctionnement de ce détecteur identique à celui du détecteur au silicium et vérifier que l'efficacité de détection est bien conforme à ce qu'annonce la théorie, c'est-à-dire une valeur 2,5 fois supérieure à celle de notre détecteur au silicium pour la longueur d'onde du molybdène (elle devrait être 5 fois supérieure à la longueur d'onde de l'argent). Nous espérons pouvoir financer rapidement la construction d'un tel détecteur d'une taille suffisante pour faire des études cristallographiques.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Mode de mesure *shutterless* proposé par le diffractomètre D8 VENTURE

Le laboratoire CRM² possède un diffractomètre Bruker-AXS D8 Venture équipé d'un détecteur PHOTON100 de type 'CMOS' qui propose un mode de fonctionnement que l'on peut qualifier de pseudo *shutterless*. Ce mode de fonctionnement est illustré à la figure A.1.

L'image est lue ligne par ligne sans fermeture du *shutter* mécanique et sans arrêter la rotation du goniomètre. L'image obtenue est donc reconstituée par calcul pour qu'elle corresponde à une image 'classique' non distordue équivalente à un scan d'une largeur déterminée. Ce mode de mesure présente l'avantage d'être rapide car la lecture des images se fait à la volée et il n'est pas nécessaire d'arrêter et de repositionner précisément le goniomètre pour chaque image. Son point faible vient de la dynamique du détecteur PHOTON100 qui étant bonne n'est néanmoins pas suffisante pour enregistrer avec un bon rapport signal sur bruit sur la même image des réflexions faibles et fortes. Il est nécessaire alors de refaire un passage pour mesurer les réflexions les plus fortes sans saturer le détecteur avec un temps de pose plus faible. La difficulté est ensuite de remettre à l'échelle correctement ces scans rapides avec les autres plus lents. Les futures versions du logiciel APEX devraient permettre de réaliser cette opération, libérant alors tous les avantages du mode de mesure *shutterless* proposé par le détecteur PHOTON100. Nous avons pu expérimenter ce mode de mesure et réaliser des collectes de données intéressantes qui ne sont pas présentées dans ce manuscrit.

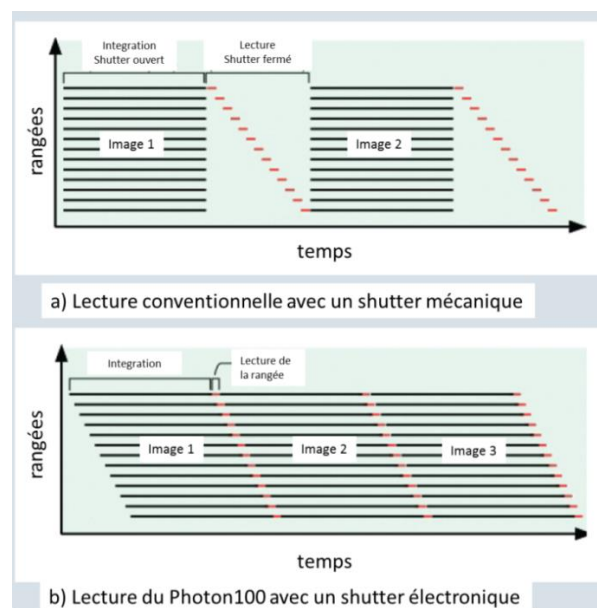


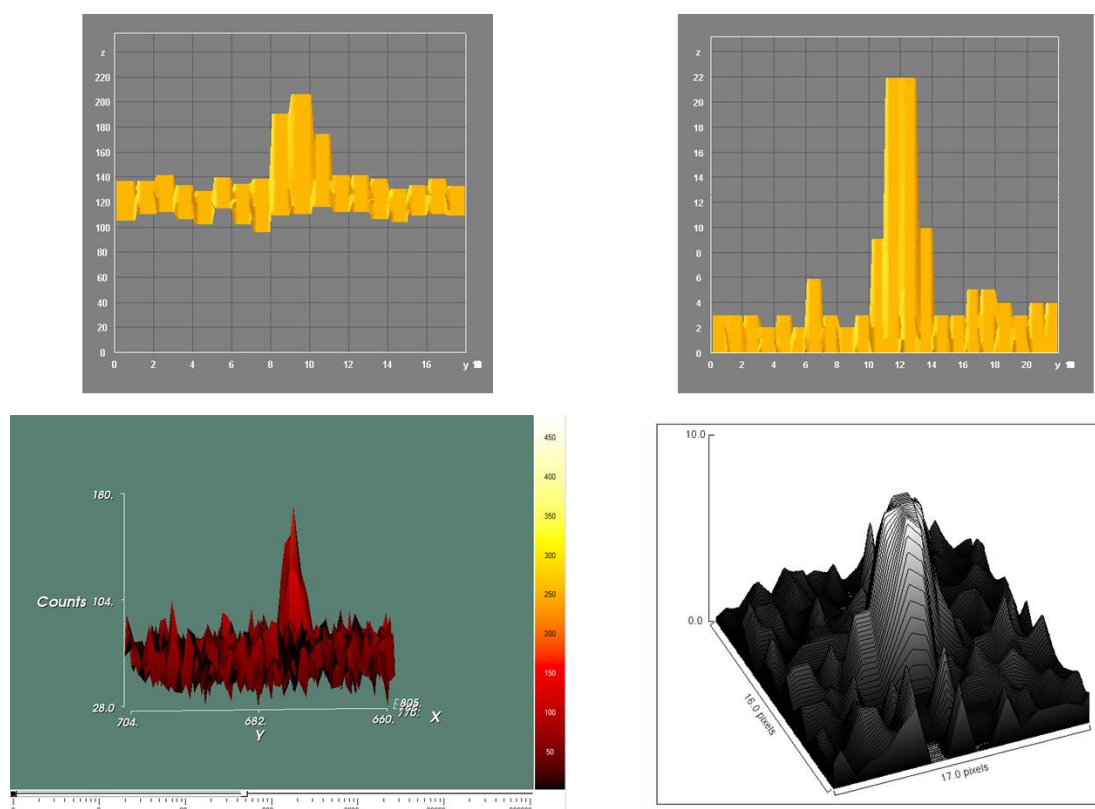
Figure A.1 : schéma de fonctionnement du mode d'acquisition classique (a) et pseudo 'shutterless' du détecteur Bruker-AXS PHOTON100 (b)

ANNEXE 2 : Etude comparative de limite de sensibilité des détecteurs XPAD et PHOTON100

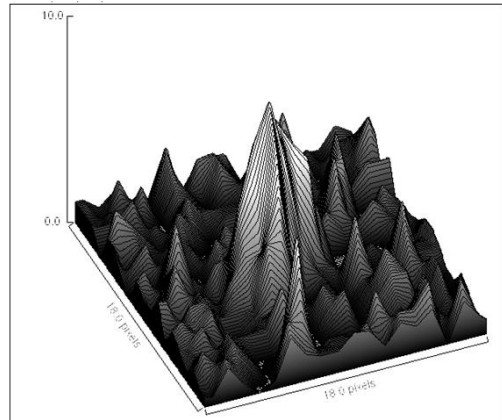
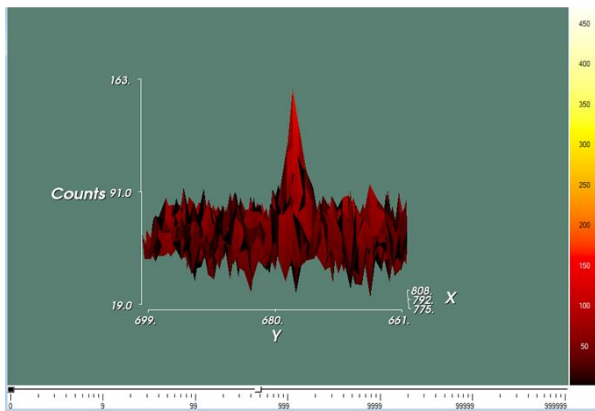
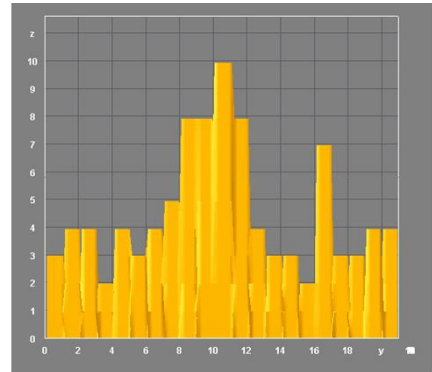
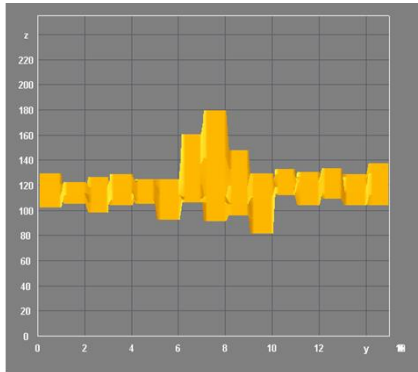
Afin de tester les limites de sensibilité des détecteurs XPAD et Bruker PHOTON100, nous avons suivi la même réflexion 1 4 -12 du cristal test Ylid. Les deux générateurs de rayons X utilisés sont identiques : microsources Incoatec I μ S UltraBrilliance au molybdène associées à une optique de type miroirs multicouches. Pour les deux expériences, le même temps de pose a été utilisé, et pour être sûr de prendre en compte toute l'intensité du pic dans les trois dimensions, un scan de 5° a été réalisé autour de la position centrale de cette réflexion. La même distance cristal-détecteur de 50 mm a été utilisée. Pour faire diminuer graduellement l'intensité du pic, nous avons joué sur la puissance du générateur et plus exactement sur la valeur de courant entre le filament et l'anticathode, la tension d'accélération ayant été maintenue à 50 keV.

Les profils en trois dimensions du pic observé sur les deux détecteurs sont représentés sur les figures suivantes. PHOTON100 à gauche et XPAD à droite :

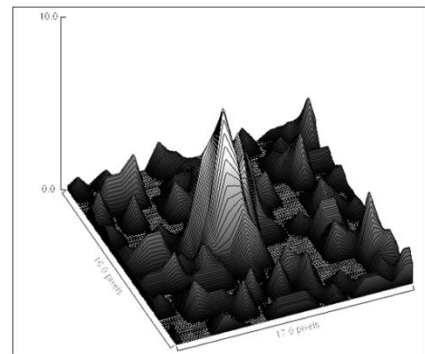
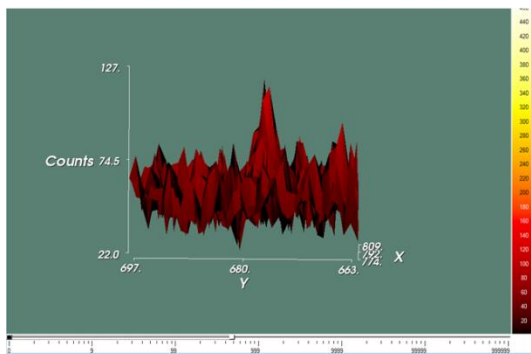
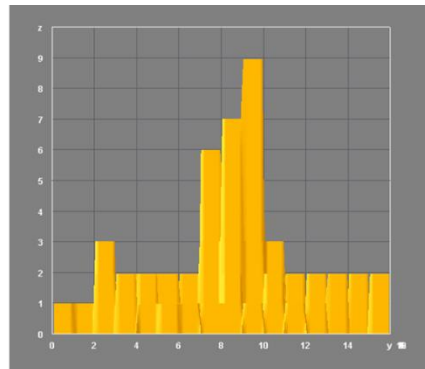
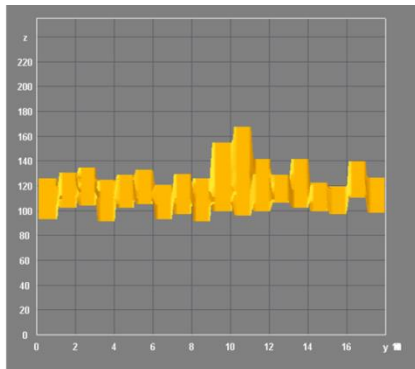
50 keV-1 mA :



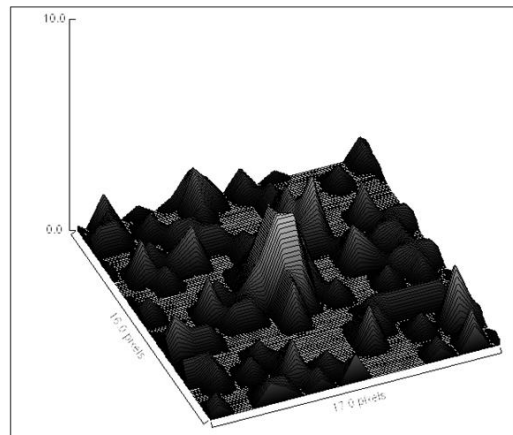
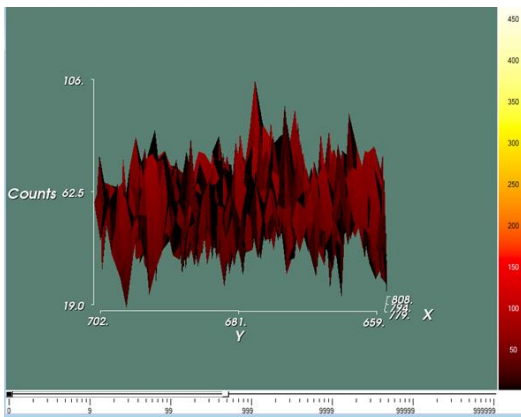
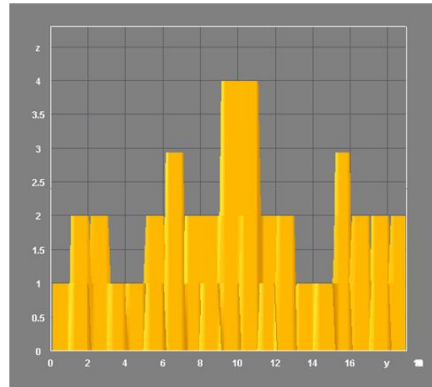
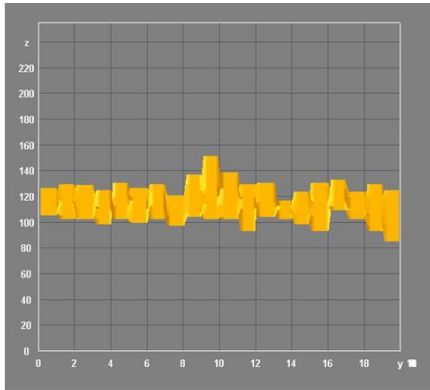
50 keV- 0,8 mA :



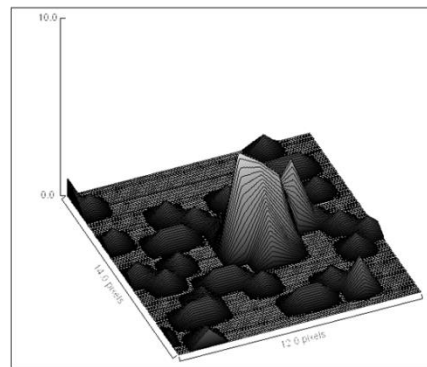
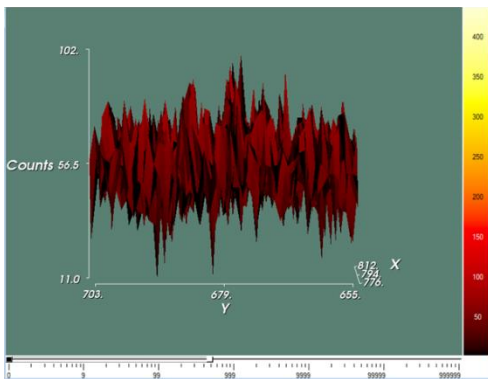
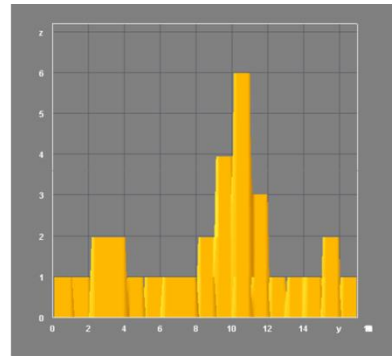
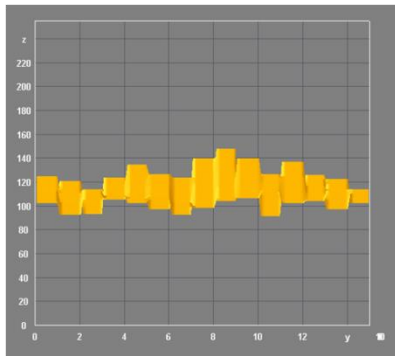
50 keV- 0,6 mA :



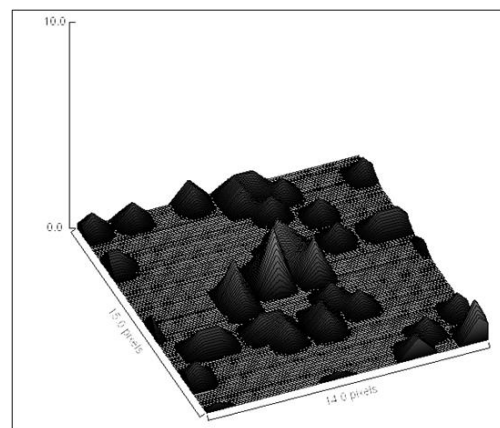
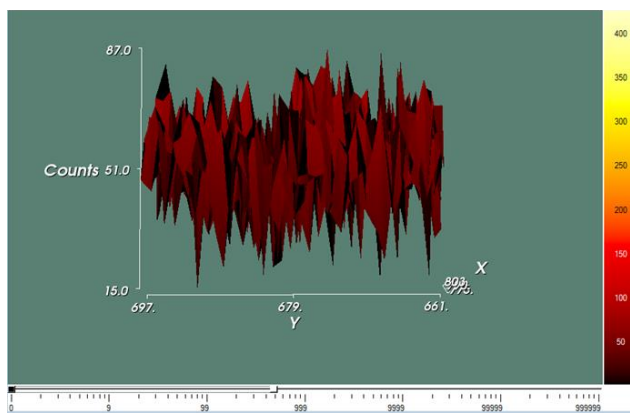
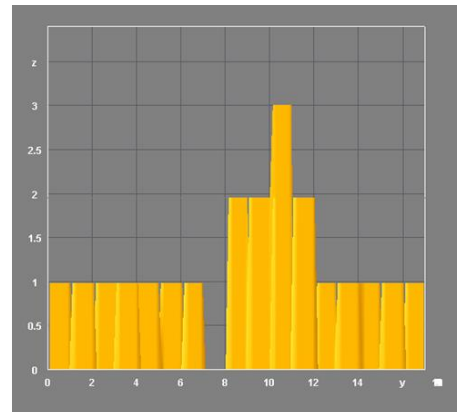
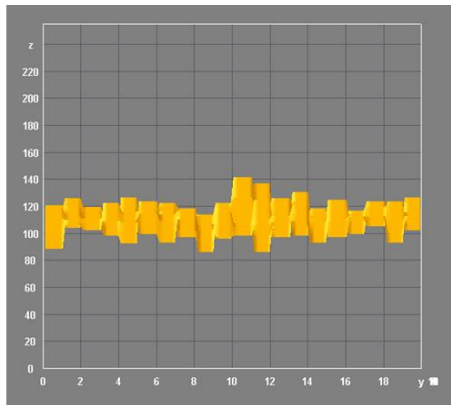
50 keV- 0,5 mA :



50 keV- 0,4 mA :



50 keV- 0,3 mA :

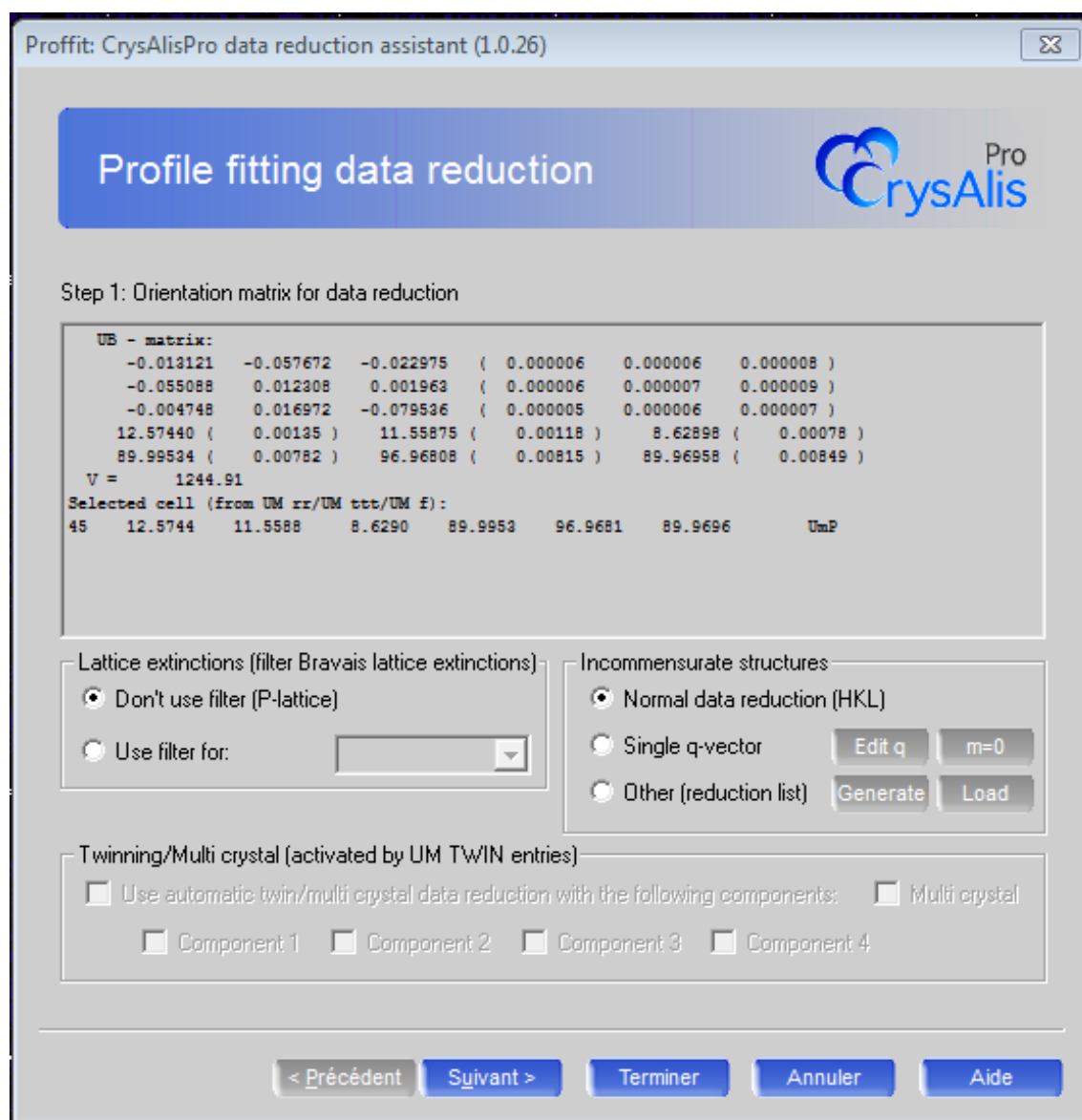


On peut donc voir ici que d'une part le bruit de fond du détecteur XPAD est nul, uniquement dû à la diffusion des rayons X car plus on diminue l'intensité du faisceau incident, plus l'intensité autour du pic diminue pour atteindre 0 ou 1 coup par seconde avec 0,3 mA. Pour le détecteur PHOTON100, le niveau de bruit ou fond continu reste à des valeurs autour de 120, quelle que soit l'intensité incidente, ce bruit n'est donc pas lié à la diffraction des rayons X, mais bien au fonctionnement du détecteur en lui-même ; c'est du bruit électronique. D'autre part, le pic de diffraction reste visible sur XPAD pour des intensités du faisceau direct plus faibles que pour le PHOTON100 ; en particulier avec une intensité de 0,4 mA, la différence est très prononcée entre les deux détecteurs.

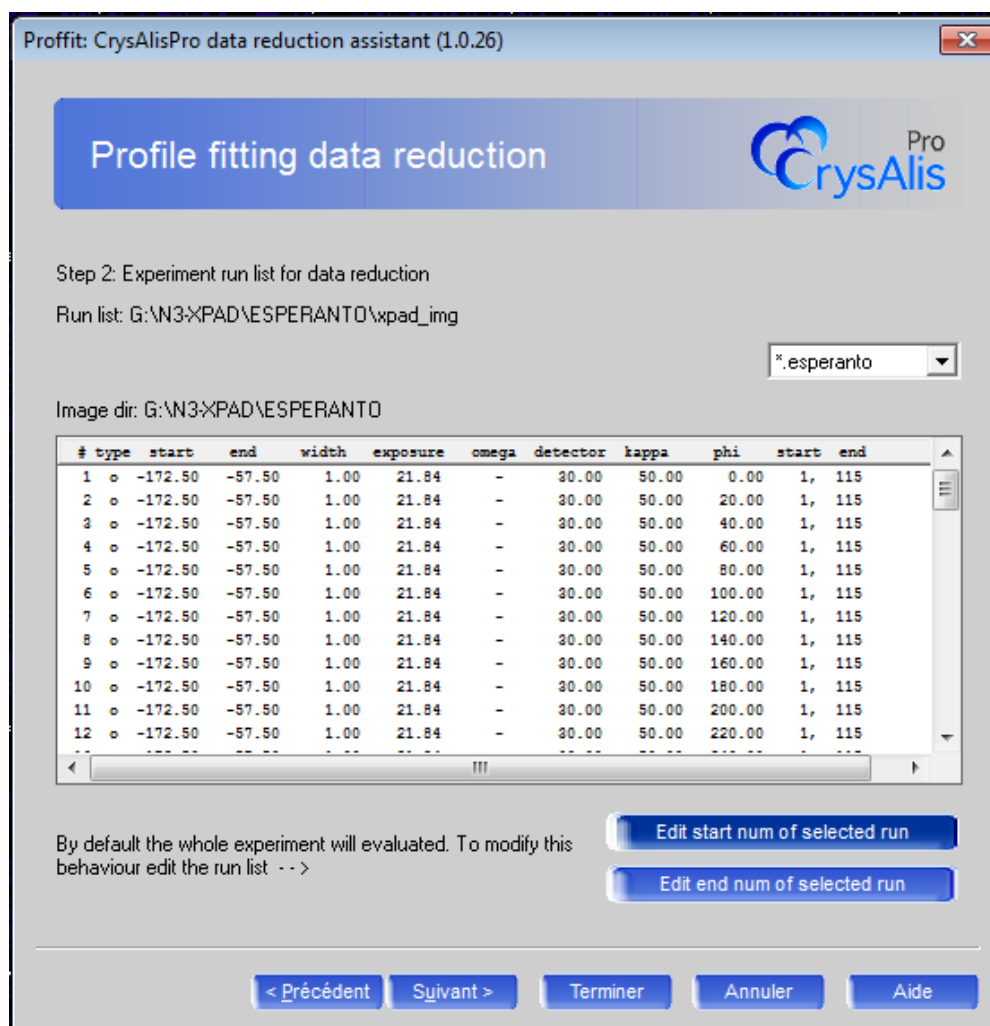
Ces mesures confirment la supériorité du détecteur XPAD en termes de bruit et de sensibilité.

ANNEXE 3 : Paramètres utilisés dans le logiciel *CrysAlisPro* pour l'intégration des images

Après l'importation des images corrigées au format *esperanto* dans le logiciel *CrysAlisPro*, la première étape du traitement consiste à déterminer la matrice d'orientation de l'échantillon afin d'indexer les réflexions sur les images et commencer l'intégration de l'intensité des pics. Une fois cette matrice notée UB déterminée, elle est affinée ainsi que les différents paramètres instrumentaux, contre les centaines de milliers de réflexions contenues dans la table de pics. A cette étape, on vérifie que le taux d'indexation de cette table de pics est le plus élevé possible ; dans notre cas, on dépasse toujours les 98%. On appelle ensuite la commande *data reduction with options* dans le menu *Start/Stop*. La fenêtre suivante apparaît :



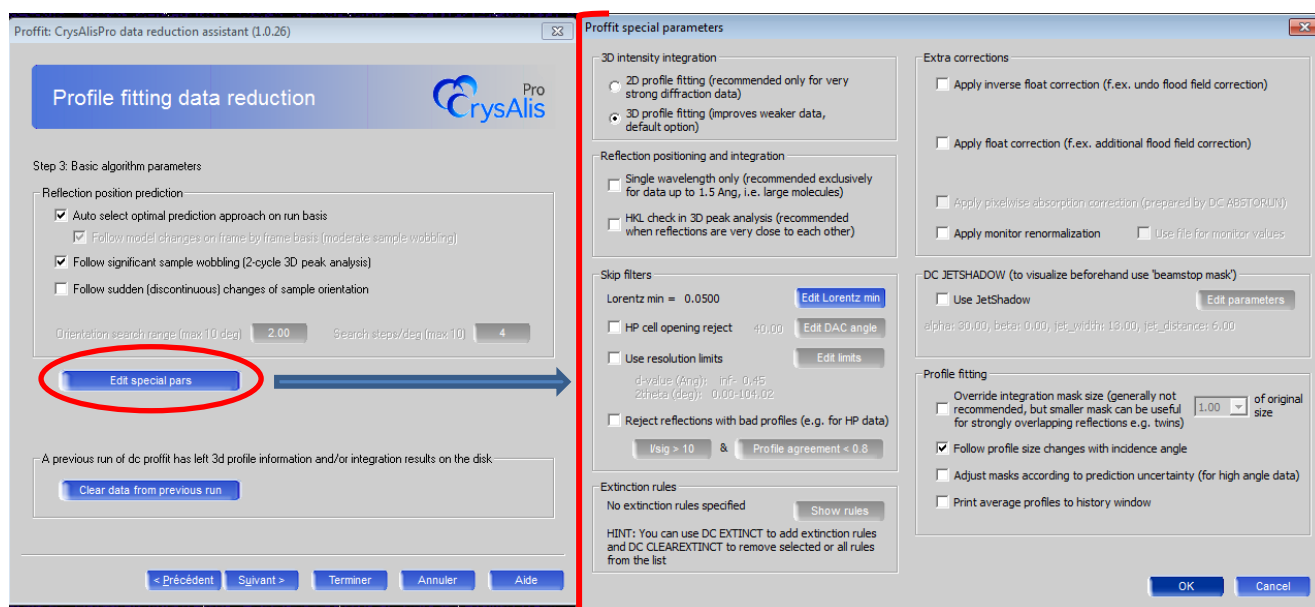
Les options proposées par défaut sont correctes. Les deux échantillons mesurés présentés dans cette thèse cristallisent dans des réseaux primitifs, ne sont pas maclés et ne présentent pas de structure modulée. On peut donc passer à l'étape suivante :



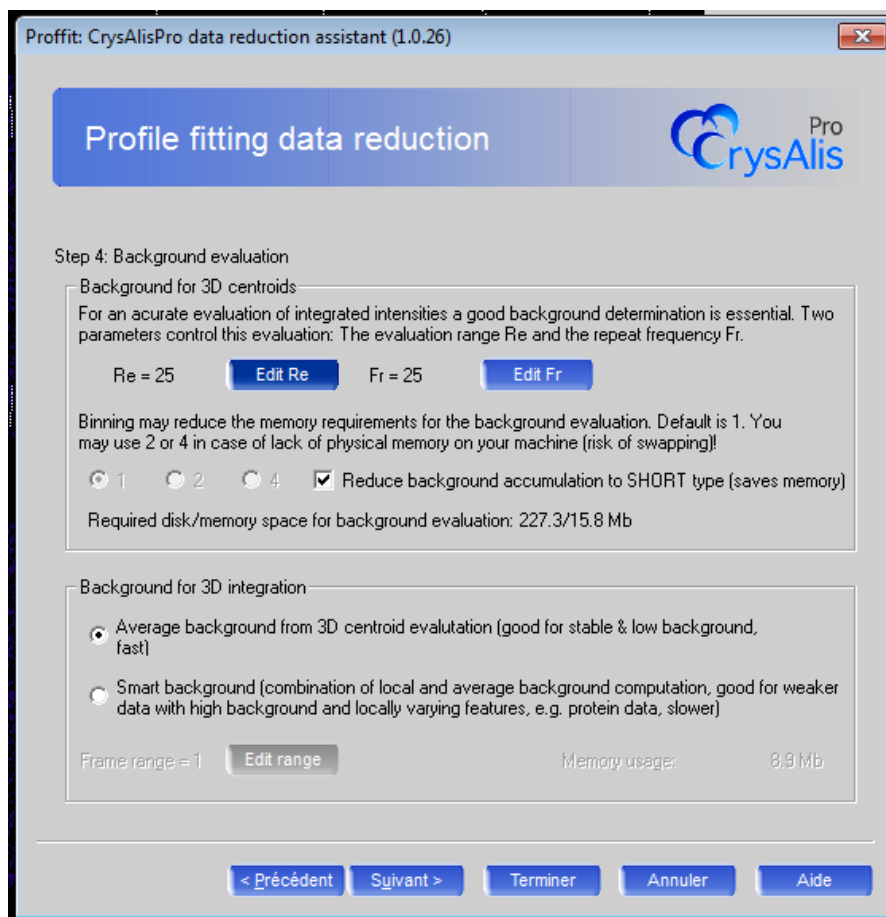
Cette fenêtre permet de sélectionner les images qui seront intégrés. Il est possible à ce stade d'éliminer certaines images qui présenteraient des défauts. En effet, il est possible qu'au cours de la collecte de données, certaines images soient prises dans de mauvaises conditions : décentrement trop important du cristal, problème sur la source de rayons X, mauvaise température de l'échantillon ou apparition de givre et donc d'anneaux de glace sur les images.

Un examen visuel préalable des images permet en général de déterminer dans un premier temps quelles sont ces images à rejeter. On verra qu'à la fin du processus d'intégration, il existe également des indicateurs pour les images ou les séries d'images à rejeter.

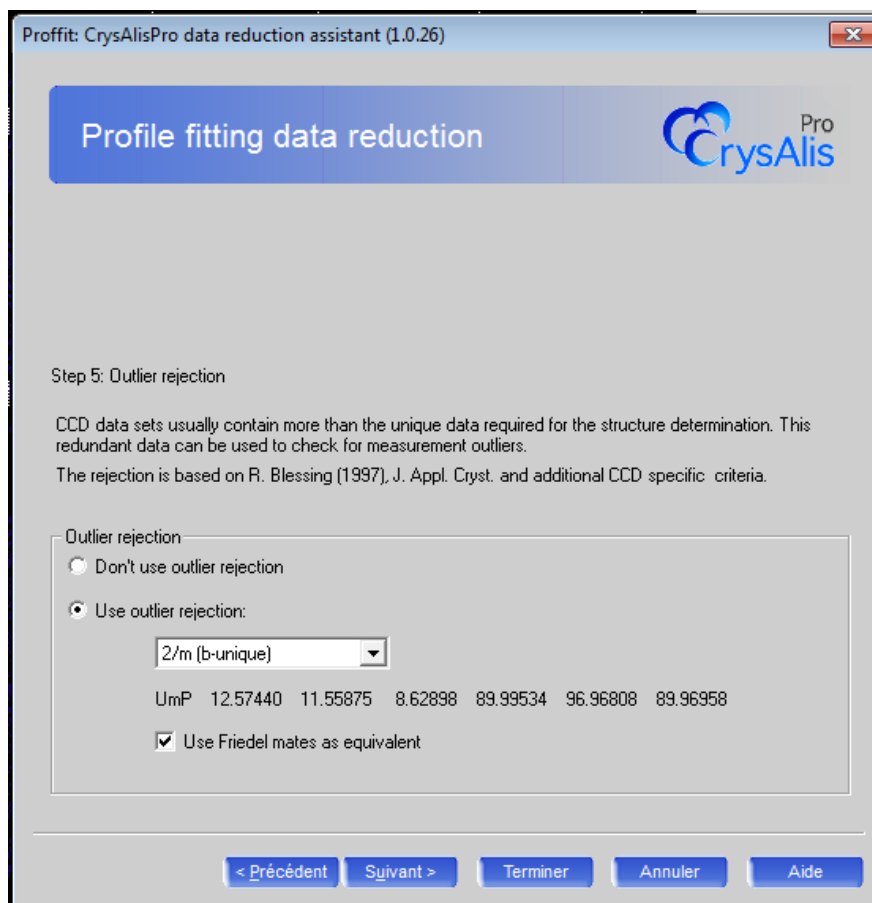
La fenêtre suivante du programme permet le paramétrage de la détermination des profils qui seront utilisés pour intégrer l'intensité. Leurs positions sur les images en partant de la matrice UB, mais aussi leurs formes 2D ou 3D, si on considère une seule longueur ou si on tient compte de la séparation $K\alpha_1 - K\alpha_2$ à grand angle, si on veut couper en résolution, modifier le facteur de Lorentz, etc... Dans notre cas, nous nous limiterons aux options par défaut du programme qui sont visibles sur les copies d'écran ci-après.



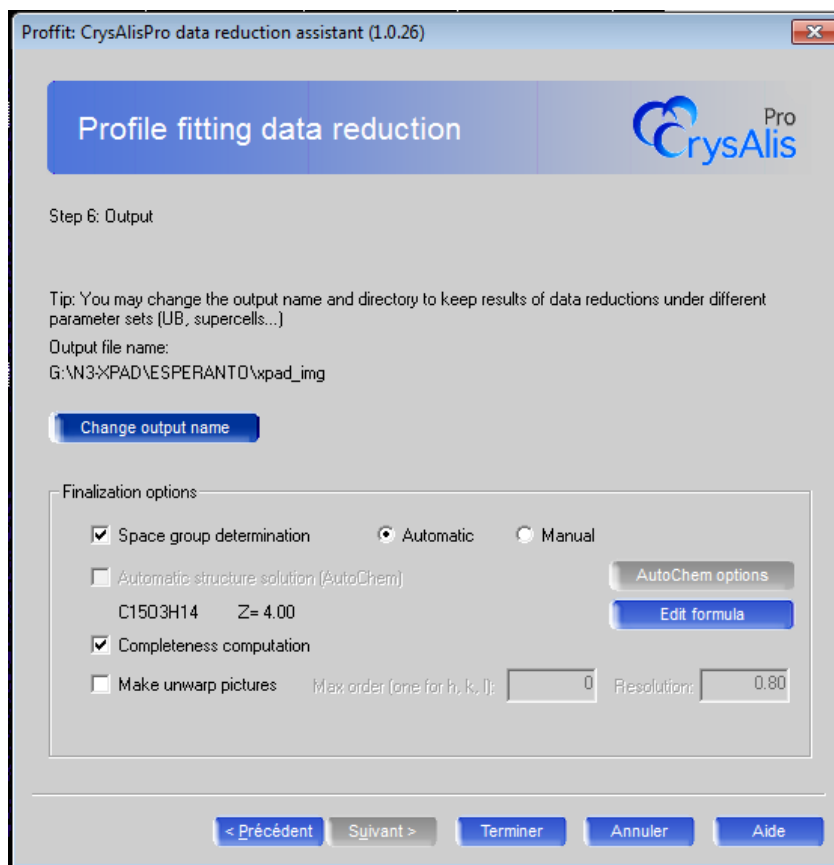
La fenêtre suivante concerne l'estimation du bruit de fond. Par 'bruit de fond', il faut préciser que le bruit inhérent au détecteur peut être considéré comme négligeable. Ici, on va donc procéder pour retirer la diffusion en dehors des pics de Bragg. Ce signal vient du cristal, du support du cristal, de l'air ou encore de la diffusion par le *beam stop*. La méthode consiste à estimer sur *Re* (*Range evaluation*) images successives le signal qui parvient sur le détecteur en dehors des pics de Bragg et ensuite à soustraire ce signal de la série d'image concernée ; cette correction s'applique sur *Fr* (*repeat frequency*) images après quoi, une nouvelle estimation de ce bruit de diffusion est faite à nouveau sur *Re* images. Ici, nous avons conservé les paramètres pas défauts $Re = 25$ et $Fr = 25$, ce qui donne de bons résultats. Mais pour nos mesures, l'influence de ces paramètres est limitée du fait de la longueur d'onde utilisée (λ) et de la nature des échantillons qui produisent peu de diffusion. Pour limiter cette dernière, nous avons retiré le *beam stop* pour les mesures à grand angle ; en effet, la rétrodiffusion du faisceau direct sur le *beam stop* était observable et produisait un signal diffus gênant la mesure des réflexions les plus faibles.



L'étape suivante prend en compte les conditions d'équivalences entre les différentes réflexions mesurées. Ces conditions sont directement liées à la symétrie du cristal. En tenant compte de ces relations de symétrie, le programme est en mesure de rejeter les réflexions qui s'écartent trop de ces critères, grâce à la redondance des mesures. Dans la copie d'écran représentée ici, le cristal a une maille primitive monoclinique et centrosymétrique d'où les paramètres $2/m$ et *use Friedel mates as equivalent*. Néanmoins, le programme ne moyenne pas les réflexions sur ces critères comme le ferait le programme Sortav, ici, il s'agit seulement d'utiliser les symétries comme critère de rejet des réflexions les plus éloignées de la moyenne en terme d'intensité. Le fichier *hkl* fourni par *CrysAlisPro* est non moyenné.



Avec cette dernière fenêtre avant de lancer l'intégration des images, on choisit quelques options sur les sorties du programme : noms des fichiers, recherche du groupe d'espace manuelle/automatique, calcul de reconstruction d'images de précession, etc.



En cliquant, sur le bouton *Terminer*, on lance le processus d'intégration des images. Celui-ci débute d'abord par la détermination des profils des réflexions pour l'ensemble des images de la collecte. Ensuite, le programme intègre l'intensité dans ces profils. A l'issue de cette étape, le programme génère un fichier *hkl*, les paramètres de maille affinés sur l'ensemble de la mesure, mais aussi un certain nombre de fichiers qui vont permettre de juger de la qualité de la réduction de données et de choisir les paramètres de post traitement que l'on va pouvoir appliquer pour améliorer les facteurs d'accord R_{int} et wR_{int} .

xpad_img - CrysAlisPro - RED view: G:\N3-XPAD\ESPERANTO\xpad_img.par (171.3734g)

START/STOP
RED Ready

Dc rrp

Inspect data reduction results

010 1001 11011

Data reduction file contents		Data reduction output			Graphs					
0.70-0.64	25701	25607	1323	19.4	57.68	5.43	0.097	0.122	0.292	
0.64-0.59	20610	20491	1323	15.5	37.53	4.66	0.125	0.155	0.147	
0.59-0.55	14768	14672	1323	11.1	31.41	3.96	0.144	0.176	0.814	
0.55-0.53	14496	14431	1323	10.9	17.88	2.83	0.227	0.273	0.267	
0.53-0.50	11069	11025	1323	8.3	9.95	1.74	0.334	0.398	1.108	
0.50-0.47	8081	8046	1323	6.1	8.13	1.38	0.401	0.477	0.546	
0.47-0.45	4393	4336	1323	3.3	5.12	0.86	0.491	0.545	0.813	

inf-0.45	205421	204714	13230	15.5	138.34	7.95	0.057	0.080	0.083	
inf-0.80	73931	73790	2670	27.6	307.98	14.11	0.043	0.052	0.040	

Statistics vs resolution (taking redundancy into account) - point group symmetry: P2/m (b-unique)										
resolution(Å)	# kept	# theory	# unique	% complete	average redundancy	mean F2	mean F2/sig(F2)	mean Rint	RsigmaB	
inf-1.02	34046	1324	1323	99.9	25.7	527.29	101.07	0.039	0.006	
1.02-0.80	39057	1323	1323	100.0	29.5	120.96	50.11	0.060	0.032	
0.80-0.70	33003	1323	1323	100.0	24.9	75.21	32.72	0.081	0.024	
0.70-0.64	25607	1324	1323	99.9	19.4	57.68	22.85	0.097	0.180	
0.64-0.59	20491	1327	1323	99.7	15.5	37.53	18.61	0.125	0.043	
0.59-0.55	14672	1328	1323	99.6	11.1	31.41	13.39	0.144	0.590	
0.55-0.53	14431	1334	1323	99.2	10.9	17.88	9.14	0.227	0.100	
0.53-0.50	11025	1600	1323	82.7	6.3	9.95	5.01	0.334	0.917	
0.50-0.47	8046	1818	1323	72.8	6.1	8.13	3.75	0.401	0.329	
0.47-0.45	4336	1803	1323	73.4	3.3	5.12	1.56	0.491	0.494	

inf-0.45	204714	14504	13230	91.2	15.5	138.34	38.42	0.057	0.055	
inf-0.80	73790	2671	2670	100.0	27.6	307.98	73.49	0.043	0.010	
Data reduction ended at Tue Sep 16 15:17:08 2014										

Im/Export Image list Refinalz Abs display runs-1_to_68 OK



Finalization dialog: SM experiment to hkl file (1.0.7)

Finalize: experiment to hkl file

010 1001 11011

Sample

Experiment: runs-1_to_68 Unit cell: 12.5644 11.5664 8.6221 90.1196 96.8891 90.1002 1243.9478 (CSD: install)

Formula: C15O3H14 Z=4.0 Lattice - UmP 2/m (b-unique) Friedel mates: equivalent

Corrections

Empirical correction Automated Manual

Numerical absorption Faces Sphere

Space group and AutoChem

Search for space group Auto Interactive Space group options

Filters and limits

Automated Manual

Error model on > Model no 4 resolution limits [Å]: inf-0.8000 (min: 0.4492) 0.8000

Completeness (0.80Å) Outlier rejection (PG: 2/m (b-unique)) Advanced

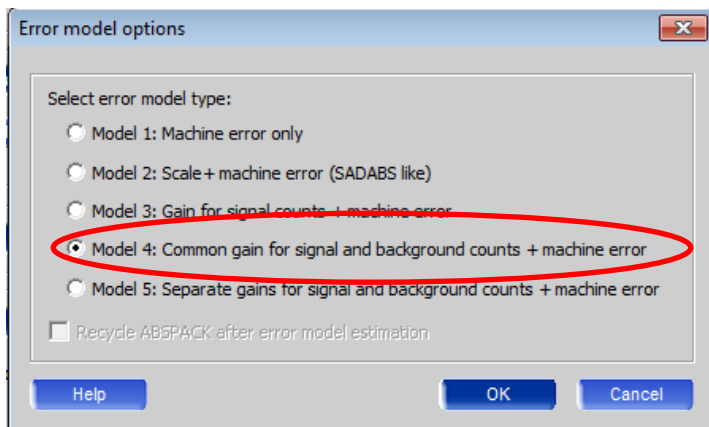
Output

G:\N3-XPAD\ESPERANTO\runs-1_to_68 Change

Export options Exported files: cif

Update files Update/overwrite hkl file in WinGX and Olex2 subfolders (..\struct*_runs-1_to_68) - provided that output hkl file is compatible with existing structure

Defaults OK Cancel



Pour estimer correctement les erreurs sur les intensités, il faut choisir un modèle tel que décrit au chapitre 3, § 3.5.3. Par défaut, le logiciel prend le modèle 5, nous devons prendre le modèle 4 dans la fenêtre montrée ci-dessus.

Ensuite, il est possible, comme pour toutes les collectes de données, de ‘nettoyer’ la mesure en éliminant certaines images ou réflexions en utilisant des filtres. Mais cette partie de l’utilisation de *CrysAlisPRO* n’est pas spécifique des détecteurs à pixels hybrides, je ne la détaillerai donc pas dans cette annexe.

ANNEXE 4 : Modèle de densité électronique

A4.1 Modèle d'atome indépendant («I.A.M»)

La détermination des structures cristallines est basée sur la mesure des intensités diffractées. Cette opération nécessite utilise les modules des facteurs de structure $|F(\vec{H})|$ qui constituent les données de base de la détermination structurale. En partant des intensités observées ou du module du facteur de structure, on peut remonter à l'arrangement des atomes dans le motif ou dans l'unité asymétrique. L'affinement de la structure par moindres carrés consiste à minimiser par itérations successives, la quantité:

$$\sum_{\vec{H}} w \left[\frac{1}{K} |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{calc}(\vec{H})| \right]^2$$

Le coefficient w représente un facteur de pondération qui vaut en général $\frac{1}{\sigma^2(F_{obs})}$; il a pour but de donner le même poids dans la procédure d'affinement aux réflexions faibles qu'aux réflexions fortes. En général, un affinement de structure considère la densité électronique comme superposition de densités sphériques d'atomes neutres et indépendants : c'est le modèle d'atomes indépendants (Indépendant Atom Model «I.A.M»).

A4.2 Modélisation multipolaire de la densité électronique

Le modèle construit dans la carte de densité électronique avec l'approximation de l'atome indépendant sphérique «I.A.M», même avec modélisation de l'agitation thermique anisotrope, est insuffisante (même s'il est proche de la structure réelle) puisque il ne rend pas compte de la déformation de la densité électronique. Une modélisation détaillée de la densité électronique va au-delà en tenant compte de la formation des liaisons chimiques interatomiques. Pour calculer la déformation de la densité électronique à partir des mesures de diffraction de rayons X, nous avons utilisé le modèle de Hansen–Coppens (Hansen & Coppens, 1978).

Dans le modèle de Hansen–Coppens la densité électronique d'un atome $\rho(\vec{r})$ centrée sur son noyau peut être définie comme la somme de la densité à symétrie sphérique des électrons de cœur $\rho_{coeur}(\vec{r})$ et la densité des électrons de valence $\rho_{val}(\vec{r})$:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{coeur}(\vec{r}) + \rho_{val}(\vec{r})$$

Les électrons de valence étant directement impliqués dans les interactions interatomiques (formation des liaisons chimiques), la densité électronique de valence $\rho_{val}(\vec{r})$ est décomposée en deux termes; le premier terme à symétrie sphérique $\rho_{val}^{sph}(\vec{r})$ et le deuxième terme à symétrie non sphérique $\rho_{val}^{def}(\vec{r})$ tenant compte de la déformation anisotrope de la densité électronique :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{coeur}(\vec{r}) + \rho_{val}^{sph}(\vec{r}) + \rho_{val}^{def}(\vec{r})$$

Le modèle de Hansen–Coppens (Hansen & Coppens, 1978) utilise le formalisme Kappa (κ) introduit par Coppens (Coppens et al., 1979) qui permet une estimation des charges atomiques nettes et prend en compte l'extension ($\kappa < 1$) et la contraction ($\kappa > 1$) radiale de la partie sphérique de la densité électronique de valence $\rho_{val}^{sph}(\vec{r})$. Pour tenir compte de la distribution non sphérique de la densité électronique de valence $\rho_{val}^{def}(\vec{r})$ le modèle utilise des fonctions angulaires harmoniques sphériques réelles et normalisées $Y_{lm}(\theta, \varphi)$. La densité électronique pseudo-atomique s'écrit alors :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{coeur}(r) + \kappa^3 P_{val} \rho_{val}^{sph}(\kappa r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa^{l^3} R_l(\kappa' r) \sum_{m=0}^{+l} P_{lm\pm} y_{lm\pm}(\theta, \varphi)$$

Les termes κ et κ' sont les coefficients de contraction et d'expansion de la densité de valence sphérique et de la densité de déformation non sphérique. P_{val} est le coefficient de population de valence qui autorise un écart à la neutralité pour chaque atome (transfert de charges) et $P_{lm\pm}$ représente le coefficient de population multipolaire. Les densités de cœur $\rho_{coeur}(r)$ et de valence ρ_{val}^{sph} sont calculées dans la pratique à l'aide des fonctions d'onde de Clementi (Clementi & Raimondi, 1963); $R_l(\kappa' r)$ est une fonction radiale de type Slater à laquelle est associé le coefficient κ' :

$$R_l(\kappa' r) = \frac{\xi_l^{n_l+3}}{(n_l + 2)!} \kappa'^{n_l} r^{n_l} \exp(-\xi_l \kappa' r)$$

où n_l et ξ_l sont des termes qui permettent le contrôle de la forme de la fonction $R_l(\kappa' r)$, obtenus à partir des fonctions d'onde théoriques des atomes libres puisque la densité électronique est le carré de la fonction d'onde.

Nous avons utilisé les programmes Molly pour SNP et Mopro pour la molécule de 4-benzyloxy-3-methoxybenzaldehyde.

A4.3 Estimation de la qualité des affinements

A4.3.1 Les facteurs d'accord

L'affinement multipolaire qui tient compte de la forme de la densité électronique (sphérique et asphérique) vise à réduire l'écart entre les facteurs de structure observés et calculés en affinant les différents paramètres du modèle. Parmi les grandeurs indicatrices de l'état de l'affinement les plus fréquemment utilisées, on peut citer les facteurs d'accord. Les facteurs R doivent être les plus faibles possibles tandis que le GOF doit tendre vers 1 (voir définitions ci-dessous), ceci signifiant un bon accord entre l'observation et la modélisation.

Les facteurs d'accord calculés par le programme MoPro (Guillot et al., 2001) ont pour expression, où F représente le module du facteur de structure ou son intensité si l'affinement est réalisé contre les intensités diffractées. N_{obs} et N_{var} représentent le nombre de données et de variables respectivement :

$$R_1 = \frac{\sum_{\vec{H}} \left| \frac{1}{K} |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{cal}(\vec{H})| \right|}{\sum_{\vec{H}} \frac{1}{K} |F_{obs}(\vec{H})|} \quad R_w = \sqrt{\frac{\sum_{\vec{H}} w(F_{obs}) \left[\frac{1}{K} |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{cal}(\vec{H})| \right]^2}{\sum_{\vec{H}} \frac{1}{K^2} w(F_{obs}) |F_{obs}(\vec{H})|^2}}$$

$$GOF = \sqrt{\frac{\sum_{\vec{H}} w(F_{obs}) \left[\frac{1}{K} |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{cal}(\vec{H})| \right]^2}{N_{obs} - N_{var}}}$$

A4.3.2 Courbe de probabilité normale

L'analyse des courbes de probabilité normale « *normal probability plot* » a été proposée par Abrahams et Keve (Abrahams & Keve, 1971) pour comparer des ensembles de données cristallographiques indépendants. Elle a ensuite été étendue à la comparaison d'un modèle avec un ensemble de mesures. C'est ce dernier cas qui nous intéresse. Le principe est le suivant : si l'ensemble des résidus $\Delta F/\sigma$ est distribué de manière normale telle que :

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-x}^{+x} e^{-\frac{d^2}{2}} dx$$

la probabilité pour que $-n\sigma < x < +n\sigma$ est donnée dans le tableau suivant :

$\pm n\sigma$	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	3,5
$P(-n\sigma < x < +n\sigma)$	0,38	0,6827	0,8664	0,9545	0,9973	0,9995

On range alors chacun des résidus $\Delta F/\sigma$ ou $\Delta I/\sigma$ par ordre croissant depuis la plus petite valeur jusqu'à la plus grande (environ de -3 à +4 pour l'étude de la molécule de SNP) et on la fait correspondre à la valeur attendue (théorique) pour une distribution normale. On montre que cette valeur attendue pour l'ensemble de résidus i peut se calculer par :

$$P(i) = |(N - 2i + 1)/N|$$

où N est le nombre de données.

Par exemple, si $N = 254$, la probabilité aux extrêmes $i = 1$ et $i = 254$ sera :

$$P(x)_1 = P(x)_{254} = |(254 - 2 + 1)/254| = 253 / 254 = 99,6 \% \Rightarrow - 2,883 < x < + 2,883$$

Pour le couple de résidus suivants (2,253) :

$$P(x)_{1,254} = 251/254 = 98,8 \% \text{ soit } - 2,518 < x < + 2,518 \quad \text{etc...}$$

Si l'ensemble des F ou I ne contiennent pas d'erreur systématique, si les variances sont correctement estimées et si le modèle est bon, alors un affinement par moindres carrés devrait donner une courbe de probabilité normale linéaire d'ordonnée à l'origine 0 et de pente 1 correspondant à un GOF de 1. Si la courbe est linéaire, alors il n'y a pas d'erreur systématique ; l'écart de l'ordonnée à l'origine est relié à un problème de facteur d'échelle tandis que la pente est principalement reliée à la qualité des variances ou écarts types affectés aux valeurs de F ou de I .

Une pente supérieure à 1 correspond à une sous-estimation des erreurs, tandis qu'une surestimation donne des pentes inférieures à 1.

A4.3.3 Cartes de densité électronique

L'analyse des cartes de densité électronique est un critère utilisé d'une manière systématique pour suivre l'évolution de l'affinement multipolaire. Les différentes représentations de la densité électronique sont :

A4.3.3.1 Cartes de densité électronique résiduelle

Les cartes de densité électronique résiduelle représentent un critère de validité du modèle utilisé, tout comme les facteurs d'accord. Elles sont calculées à partir de la série différence de Fourier entre les facteurs de structures observés (F_{obs}) et calculés (F_{mul}) à partir du modèle multipolaire :

$$\Delta\rho_{res}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left(\frac{1}{K} |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{mul}(\vec{H})| \right) e^{i\varphi_{mul}} e^{-2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}}$$

où V est le volume de la maille, K le facteurs d'échelle.

Le calcul des cartes de densité résiduelle permet de mettre en évidence la densité électronique non prise en compte par le modèle. En principe, si le modèle représente correctement la densité électronique du cristal, les cartes de densité résiduelle ne doit présenter aucun résidu de densité, aux erreurs près et ne révèle que le bruit expérimental.

A4.3.3.2 Cartes de densité électronique de déformation expérimentales

La densité électronique de déformation expérimentale $\Delta\rho_{exp}$ représente la différence entre la densité de déformation observée $\rho(\vec{r})$ et la densité sphérique $\rho_{sph}(\vec{r})$. Elle permet de révéler les pics de densité électronique non pris en compte par l'affinement IAM, et de prédire la qualité du modèle de densité électronique. Cette densité est calculée comme suit :

$$\Delta\rho_{exp}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left(\frac{1}{K} |F_{obs}(\vec{H})| e^{i\varphi_{mul}} - |F_{sph}(\vec{H})| e^{i\varphi_{sph}} \right) e^{-2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}}$$

A4.3.3.3 Cartes de densité électronique de déformation statique

Les cartes de déformation statique se calculent sans tenir compte de l'agitation thermique ni du bruit expérimental. Elles représentent la différence entre la densité électronique définie par le modèle multipolaire, donc statique, et la densité statique IAM :

$$\Delta\rho_{stat}(\vec{r}) = \kappa^3 P_{val} \rho_{val}^{sph}(\kappa r) - N_{val} \rho_{val}^{sph}(r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa^{l3} R_l(\kappa r) \sum_{m=0}^{+l} P_{lm\pm} Y_{lm\pm}(\theta, \varphi)$$

où N_{val} est le nombre d'électron de valence de l'atome neutre.

Un autre critère est utilisé pour vérifier la bonne déconvolution entre la densité électronique et les effets d'agitation thermique : c'est le test de la liaison rigide (Hirshfeld, 1976).

A4.3.4 Test de la liaison rigide

Ce test est une analyse de la rigidité de la liaison, il permet de s'assurer de la réalité physique des paramètres d'agitations thermiques affinés et de montrer la validité du modèle multipolaire en vérifiant la vibration d'une paire d'atomes (A—B) liés d'une manière covalente dans la direction de la liaison. La molécule (A—B) est considérée rigide si les deux atomes A et B ont des amplitudes moyennes de vibration égales le long de la liaison, c'est-à-dire :

$$\Delta_{A,B} = Z_{A,B}^2 - Z_{B,A}^2 = 0$$

$Z_{A,B}^2$ étant l'amplitude moyenne du déplacement de l'atome A dans la direction de l'atome B.

L'inspection de la valeur de $\Delta_{A,B}$ permet d'identifier les différents groupes rigides d'une molécule. Hirshfeld (Hirshfeld, 1976) a suggéré que pour les atomes lourds au-delà de carbone, la valeur $\Delta_{A,B}$ doit être inférieure de 10^{-3} Å. Si cette valeur est observée pour l'ensemble des liaisons de la molécule, nous pouvons admettre que la déconvolution entre la distribution de la densité électronique et les facteurs d'agitation thermique est excellente. Le test de la liaison rigide nous permettra de vérifier les valeurs réalistes des tenseurs d'agitation thermique.

ANNEXE 5 : Propriétés physiques dérivées de la densité électronique

A5.1- Les charges atomiques nettes.

Le modèle de densité électronique peut fournir des informations importantes sur des propriétés physiques de la molécule étudiée. L'estimation des charges atomiques à partir des populations de valence passe par une analyse des populations mono polaires. La charge atomique q_i d'un atome est alors donnée par l'expression :

$$q_i = N_{isolé}^i - (P_{val}^i + P_{00}^i)$$

où $N_{isolé}^i$ est le nombre d'électrons de valence de l'atome neutre, P_{val}^i représente la population de valence et P_{00}^i l'occupation de son monopole.

L'ensemble de ces charges doit vérifier la contrainte d'électro-neutralité de l'unité asymétrique appliquée au cours de l'affinement multipolaire :

$$\sum_{atomes} (P_{val}^i + P_{00}^i) = \sum_{atomes} N_{isolé}^i$$

A5.2. Le potentiel électrostatique.

La distribution expérimentale de la densité électronique permet de calculer directement, en un point de coordonnées \vec{r} du cristal, le potentiel électrostatique $V(\vec{r})$ créé par la distribution de charge $\rho(\vec{r})$ issue de l'affinement multipolaire par la relation (Terpstra et al., 1993) :

$$V(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}'$$

Cette expression peut être décomposée en une contribution de la densité sphérique de cœur ($V_{cœur}(\vec{r})$), une partie liée à la valence à symétrie sphérique ($V_{val}(\vec{r})$), et un dernier terme dû à la densité de déformation ($\Delta V(\vec{r})$), soit :

$$V(\vec{r}) = (V_{cœur}(\vec{r})) + (V_{val}(\vec{r})) + \Delta V(\vec{r})$$

En exprimant les différents termes, l'expression de $V(\vec{r})$ d'un atome au point de position \vec{R} (Figure A5.1) est donné par :

$$V(\vec{r}) = \left[\frac{Z}{|\vec{r} - \vec{R}|} - \int_0^\infty \frac{\rho_{coeur}(\vec{r}') d^3 \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{R} - \vec{r}'|} \right] - \left[\int_0^\infty \frac{P_{val} \kappa^3 \rho_{val}(\kappa \vec{r}') d^3 \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{R} - \vec{r}'|} \right]$$

$$- \left[\sum_{l,m} \kappa^3 P_{lm} \int_0^\infty \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R} - \vec{r}'|} R_{nl}(\kappa |\vec{r}' - \vec{R}|) Y_{lm}(\theta, \varphi) d^3 \vec{r}' \right]$$

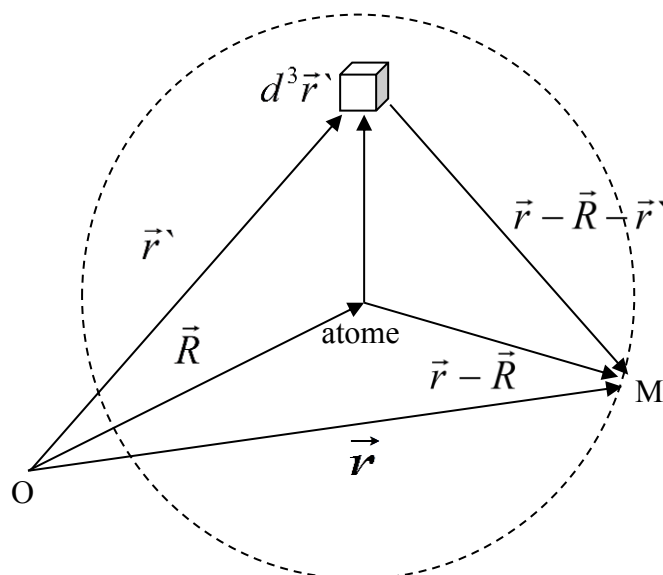


Figure A5.1 : Définition des différents vecteurs permettant le calcul du potentiel électrostatique (d'après Ghermani et al., 1993).

A5.3. Topologie de la densité électronique. Laplacien et interactions atomiques

L'analyse topologique de la densité électronique totale $\rho(\vec{r})$ permet de déterminer la nature des interactions inter-atomique. Cette analyse repose sur la théorie des atomes dans les molécules développée par R. F. W. Bader (Bader, 1990), elle consiste à déterminer les points dans l'espace réel, appelés points critiques (PC), sur lesquels le gradient $\vec{\nabla} \rho(\vec{r})$ de la densité électronique totale s'annule.

Les valeurs des dérivées secondes de la densité électronique permettent de déterminer la nature de la densité électronique aux points critiques, selon qu'elle présente un maximum, un minimum ou un point selle. La matrice symétrique des dérivées secondes de la densité électronique est appelé matrice Hessienne:

$$H_{ij} = \left(\frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x_i \partial x_j} \right) \quad \text{où } i \leq j = 1,2,3.$$

La diagonalisation de la matrice Hessienne, permet de calculer les vecteurs propres (axes de courbure principaux) et les valeurs propres (courbures principales). Les valeurs propres notées λ_i sont définies par la relation :

$$\lambda_i = \left(\frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial x_i^2} \right) \quad \text{où } i = 1,2,3.$$

Les valeurs propres $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ telles que $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$, caractérisent la densité électronique aux points critiques par le couple (ω, σ) où le rang (ω) est le nombre de valeurs propres non nulles et la signature (σ) est la somme algébrique des signes des trois valeurs propres. En général, les points critiques sont de rang 3 ($\omega = 3$), et on note 4 types de points critiques:

1- (3, -3): Trois courbures négatives, caractéristiques des maxima de densité électronique aux positions atomiques.

2- (3, -1): Deux courbures négatives (λ_1 et λ_2) et une positive (λ_3). La densité électronique présente un point selle au point critique, caractéristique d'une liaison chimique, qu'elle soit covalente ou de type liaison hydrogène.

3- (3, +1): Deux courbures sont positives (λ_2 et λ_3) et une est négative (λ_1). La densité électronique présente un point selle. Ce type de point critique est présent dans des cycles de points critiques de liaisons, c'est-à-dire au sein de groupements chimiques cycliques d'au moins quatre atomes.

4- (3, +3): Trois courbures positives qui sont caractéristiques de la densité électronique au sein d'une cage formée d'au moins deux cycles de points critiques.

Le Laplacien ($\nabla^2 \rho(\vec{r})$) de la densité électronique au point critique est une fonction qui caractérise la distribution locale de densité électronique, et est défini par :

$$\nabla^2 \rho(\vec{r}) = \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial z^2}$$

De plus cette grandeur est également liée au point critique à la densité d'énergie cinétique ($G(\vec{r})$) et potentiel ($V(\vec{r})$) par le théorème local de Viriel (Bader, 1990 et Espinosa et al., 1999) d'après la relation:

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \rho(\vec{r}) = 2G(\vec{r}) + V(\vec{r})$$

Selon la valeur et le signe du Laplacien ($\nabla^2 \rho(\vec{r})$) on peut caractériser les différents types d'interactions. Un Laplacien négatif ($\nabla^2 \rho(\vec{r}) < 0$) indique une concentration locale de la densité électronique au point critique, mettant en évidence une interaction covalente à couche ouverte, où la liaison est assurée par la mise en commun d'électrons appartenant aux atomes en interaction, conduisant à une densité électronique importante au point critique. Tandis qu'un Laplacien positif ($\nabla^2 \rho(\vec{r}) > 0$) est, en général, le signe d'une interaction d'origine électrostatique à couches fermées (liaisons ioniques, hydrogène ou de type Van der Waals). Dans ce cas la densité électronique est localement affaiblie au point critique.

Références bibliographiques

- Abrahams, S. C. & Keve, E. T. (1971). *Acta Crystallogr. Sect. A*. **27**, 157–165.
- Ahmed, M., Jelsch, C., Guillot, B., Lecomte, C., & Domagała, S. (2013). *Cryst. Growth Des.* **13**, 315–325.
- Alamri, A., El-Newehy, M. H., & Al-Deyab, S. S. (2012). *Chem. Cent. J.* **6**, 111.
- Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G., & Taylor, R. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*. S1.
- Arndt, U. W. & Wonacott, A. J. (1977). The Rotation method in crystallography: data collection from macromolecular crystals Amsterdam ; New York : New York: North-Holland Pub. Co. ; sole distributors for the U.S.A. and Canada, Elsevier/North-Holland.
- Azároff, L. V. (1955). *Acta Crystallogr.* **8**, 701–704.
- Azároff, L. V. (1956). *Acta Crystallogr.* **9**, 315–315.
- Bader, R. F. W. (1990). *Atoms in Molecules, a Quantum Theory* Oxford.
- Barsch, G. R. (1976). *Acta Crystallogr. Sect. A*. **32**, 575–586.
- Basolo, S., Berar, J.-F., Boudet, N., Breugnon, P., Caillot, B., Clemens, J.-C., Delpierre, P., Dinkespiler, B., Koudobine, I., Meessen, C., et al. (2005). *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **52**, 1994–1998.
- Becker, P. J. & Coppens, P. (1974). *Acta Crystallogr. Sect. A*. **30**, 129–147.
- Bendeif, E. E. (2006). *Cristallographie à haute résolution des complexes acides minéraux bases azotées ou acides aminés: Etude des interactions intermoléculaires*. Université Henri Poincaré.
- Bérrar, J.-F., Blanquart, L., Boudet, N., Breugnon, P., Caillot, B., Clemens, J.-C., Delpierre, P., Koudobine, I., Mouget, C., Potheau, R., et al. (2002). *J. Appl. Crystallogr.* **35**, 471–476.
- Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L., & Chang, N.-L. (1995). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1555–1573.
- Bhalerao, G. M., Cambon, O., Haines, J., Levelut, C., Mermet, A., Sirotkin, S., Ménaert, B., Debray, J., Baraille, I., Darrigan, C., et al. (2010). *Inorg. Chem.* **49**, 9470–9478.
- Bhalla, A. S., Bose, D. N., White, E. W., & Cross, L. E. (1971). *Phys. Status Solidi A*. **7**, 335–339.
- Blessing, R. H. (1987). *Crystallogr. Rev.* **1**, 3–58.
- Boukhris, A., Souhassou, M., Lecomte, C., Wyncke, B., & Thalal, A. (1998). *J. Phys. Condens. Matter*. **10**, 1621–1641.
- Burla, M. C., Caliandro, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Mallamo, M., Mazzone, A., Polidori, G., & Spagna, R. (2012). *J. Appl. Crystallogr.* **45**, 357–361.

- Cambon, O., Haines, J., Fraysse, G., Détaint, J., Capelle, B., & Van der Lee, A. (2005). *J. Appl. Phys.* **97**, 074110.
- Chipman, D. R. (1969). *Acta Crystallogr. A.* **25**, 209–214.
- Christensen, A. T. & Thom, E. (1971). *Acta Crystallogr. B.* **27**, 581–586.
- Clementi, E. & Raimondi, D. L. (1963). *J. Chem. Phys.* **38**, 2686.
- Coppens, P. (1997). *X-ray Charge Densities and Chemical Bonding* Oxford University Press.
- Coppens, P., Guru Row, T. N., Leung, P., Stevens, E. D., Becker, P. J., & Yang, Y. W. (1979). *Acta Crystallogr. Sect. A.* **35**, 63–72.
- Coppens, P., Leiserowitz, L., & Rabinovich, D. (1965). *Acta Crystallogr.* **18**, 1035–1038.
- Curie, P. (1894). *J. Phys. Théorique Appliquée.* **3**, 393–415.
- Delpierre, P., Berar, J. F., Blanquart, L., Caillot, B., Clemens, J. C., & Mouget, C. (2001). *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **48**, 987–991.
- Delpierre, P., Beusch, W., Bosisio, L., Boutonnet, C., Campbell, M., Chesi, E., Clemens, J. C., Cohen-Solal, M., Debusschere, I., Dierickx, B., et al. (1992). *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* **315**, 133–138.
- Duan, Z.-Y., Ma, G.-L., & Yang, L.-P. (2011). *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online.* **67**, o1377–o1377.
- Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Crystallogr.* **25**, 92–96.
- Durst, R., He, Becker, B., Kaercher, J., & Wachter, G. (2011).
- Einstein, A. (1905). *Ann. Phys.* **322**, 132–148.
- Espinosa, E., Molins, E., & Lecomte, C. (1997). *Phys. Rev. B.* **56**, 1820–1833.
- Espinosa, E., Souhassou, M., Lachekar, H., & Lecomte, C. (1999). *Acta Crystallogr. B.* **55**, 563–572.
- Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Crystallogr.* **30**, 565–565.
- Fertey, P., Alle, P., Wenger, E., Dinkespiler, B., Cambon, O., Haines, J., Hustache, S., Medjoubi, K., Picca, F., Dawiec, A., et al. (2013). *J. Appl. Crystallogr.* **46**, 1151–1161.
- Gerkin, R. E. (1999). *Acta Crystallogr. C.* **55**, 2140–2142.
- Ghermani, N.-E., Bouhaida, N., Lecomte, C., Papet, A.-L., & Marsura, A. (1994). *J. Phys. Chem.* **98**, 6287–6292.
- Ghermani, N. E., Lecomte, C., & Bouhaida, N. (1993). *Z. NATURFORSCHUNG Sect. - J. Phys. Sci.* **48**, 91–98.

- Graafsma, H., Paturle, A., Wu, L., Sheu, H. S., Majewski, J., Poorthuis, G., & Coppens, P. (1992). *Acta Crystallogr. A* **48**, 113–120.
- Guillot, B., Viry, L., Guillot, R., Lecomte, C., & Jelsch, C. (2001). *J. Appl. Crystallogr.* **34**, 214–223.
- Guillot, R. (2002). Etude des corrélations entre propriétés structurales et physiques dans la famille de matériaux piézoélectriques type quartz par diffraction de rayons X. Université de Lorraine.
- Guillot, R., Allé, P., Fertey, P., Hansen, N. K., & Elkaïm, E. (2002). *J. Appl. Crystallogr.* **35**, 360–363.
- Guillot, R., Fertey, P., Hansen, N. K., Alle, P., Elkaim, E., & Lecomte, C. (2004). *Eur. Phys. J. B.* **42**, 373–380.
- Hammersley, A. P., Svensson, S. O., & Thompson, A. (1994). *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* **346**, 312–321.
- Hansen, N. K. & Coppens, P. (1978). *Acta Crystallogr. A* **34**, 909–921.
- Hasegawa, K., Hirata, K., Shimizu, T., Shimizu, N., Hikima, T., Baba, S., Kumasaka, T., & Yamamoto, M. (2009). *J. Appl. Crystallogr.* **42**, 1165–1175.
- Heijne, E. H. M., Antinori, F., Beker, H., Batignani, G., Beusch, W., Bonvicini, V., Bosisio, L., Boutonnet, C., Burger, P., Campbell, M., et al. (1994). *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* **348**, 399–408.
- Heijne, E. H. M., Jarron, P., Olsen, A., & Redaelli, N. (1988). *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* **273**, 615–619.
- Himmel, D. M., Sarafianos, S. G., Dharmasena, S., Hossain, M. M., McCoy-Simandle, K., Ilina, T., Clark, A. D., Knight, J. L., Julias, J. G., Clark, P. K., et al. (2006). *ACS Chem. Biol.* **1**, 702–712.
- Hirshfeld, F. L. (1976). *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 239–244.
- Holladay, A., Leung, P., & Coppens, P. (1983). *Acta Crystallogr. A* **39**, 377–387.
- Hübschle, C. B., Sheldrick, G. M., & Dittrich, B. (2011). *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1281–1284.
- Hülßen, G., Brönnimann, C., & Eikenberry, E. F. (2005). *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* **548**, 540–554.
- Jarzemska, K. N., Kamiński, R., Dobrzycki, Ł., & Cyrański, M. K. (2014). *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **70**, 847–855.
- Jelsch, C., Guillot, B., Lagoutte, A., & Lecomte, C. (2005). *J. Appl. Crystallogr.* **38**, 38–54.
- Jelsch, C., Pichon-Pesme, V., Lecomte, C., & Aubry, A. (1998). *Acta Crystallogr. D Biol. Crystallogr.* **54**, 1306–1318.
- Kabsch, W. (1988). *J. Appl. Crystallogr.* **21**, 916–924.

- Kabsch, W. (2010). *Acta Crystallogr. D Biol. Crystallogr.* **66**, 133–144.
- Keeling, R., O., Jr & Pepinsky, R. (1955). *Z. Fuer Krist. Krist. Krist. Krist.* 236–265.
- Al-Mandhary, M. R. A. & Steel, P. J. (2004). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 329–334.
- Al-Mandhary, M. R. . & Steel, P. J. (2003). *Inorganica Chim. Acta.* **351**, 7–11.
- McCandlish, L. E., Stout, G. H., & Andrews, L. C. (1975a). *Acta Crystallogr. Sect. A.* **31**, 245–249.
- McCandlish, L. E., Stout, G. H., & Andrews, L. C. (1975b). *Acta Crystallogr. Sect. A.* **31**, 245–249.
- Medjoubi, K., Bucaille, T., Hustache, S., Bérar, J.-F., Boudet, N., Clemens, J.-C., Delpierre, P., & Dinkespiler, B. (2010). *J. Synchrotron Radiat.* **17**, 486–495.
- Meyer, M. (1998). Construction of a multi-purpose X-ray CCD detector and its implementation on a 4-circle kappa goniometer. Université de Lausanne.
- Miyata, E., Miki, M., Tawa, N., & Miyaguchi, K. (2005). *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 1476–1484.
- Mueller, M., Wang, M., & Schulze-Briese, C. (2012). *Acta Crystallogr. D Biol. Crystallogr.* **68**, 42–56.
- Nelyubina, Y. V., Lyssenko, K. A., Kotov, V. Y., & Antipin, M. Y. (2008). *J. Phys. Chem. A.* **112**, 8790–8796.
- Nye, J. F. (1984). Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices Oxford [Oxfordshire] : New York: Clarendon Press ; Oxford University Press.
- Paciorek, W. A., Meyer, M., & Chapuis, G. (1999). *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 11–14.
- Pangaud, P., Basolo, S., Boudet, N., Berar, J.-F., Chantepie, B., Delpierre, P., Dinkespiler, B., Hustache, S., Menouni, M., & Morel, C. (2007). *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* **571**, 321–324.
- Paul, A., Kubicki, M., Kubas, A., Jelsch, C., Fink, K., & Lecomte, C. (2011). *J. Phys. Chem. A.* **115**, 12941–12952.
- Pflugrath, J. W. (1999). *Acta Crystallogr. D Biol. Crystallogr.* **55**, 1718–1725.
- Philippot, E., Palmier, D., Pintard, M., & Goiffon, A. (1996). *J. Solid State Chem.* **123**, 1–13.
- Pressprich, M. R., White, M. A., Vekhter, Y., & Coppens, P. (1994). *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 5233–5238.
- Puget, R. & Godefroy, L. (1975). *J. Appl. Crystallogr.* **8**, 297–303.
- Rees, B. (1976). *Acta Crystallogr. Sect. A.* **32**, 483–488.
- Van Reeuwijk, S. J., Vonk, V., Puig-Molina, A., & Graafsma, H. (2000). *J. Appl. Crystallogr.* **33**, 1422–1429.

- Rigoult, J. (1979). *J. Appl. Crystallogr.* **12**, 15–18.
- Roehrig, H., Yu, T., & Schempp, W. V. (1994). R.B. Hoover, & A.B.C. Walker, Jr., edited by, pp. 388–401.
- Rossi, L. (2006). Pixel detectors from fundamentals to applications Berlin; New York: Springer.
- Santos, M. L. P., Bagatin, I. A., Pereira, E. M., & Da Costa Ferreira, A. M. (2001). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 838–844.
- Schaniel, D. & Woike, T. (2009). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 4391.
- Schmidt, O., Gorfman, S., Bohatý, L., Neumann, E., Engelen, B., & Pietsch, U. (2009). *Acta Crystallogr. A* **65**, 267–275.
- Schmidt, O., Gorfman, S., & Pietsch, U. (2008). *Cryst. Res. Technol.* **43**, 1126–1132.
- Souleiman, M., Bhalerao, G. M., Guillet, T., Haidoux, A., Cambon, M., Levelut, C., Haines, J., & Cambon, O. (2014). *J. Cryst. Growth.* **397**, 29–38.
- Sowlati-Hashjin, S. & Matta, C. F. (2013). *J. Chem. Phys.* **139**, 144101.
- Stahn, J., Pietsch, U., Blaha, P., & Schwarz, K. (2001). *Phys. Rev. B* **63**.
- Stalke, D. (2014). *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **70**, 781–782.
- Terpstra, M., Craven, B. M., & Stewart, R. F. (1993). *Acta Crystallogr. A* **49**, 685–692.
- Wenger, E., Dahaoui, S., Alle, P., Parois, P., Palin, C., Lecomte, C., & Schaniel, D. (2014). *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **70**, 783–791.
- Whitten, A. E. & Spackman, M. A. (2006). *Acta Crystallogr. B* **62**, 875–888.



Titre :

Installation et mise en œuvre d'un détecteur de rayons X à pixels hybrides sur un diffractomètre de laboratoire.

Applications aux études de densité électronique et aux expériences de cristallographie résolues en temps.

Mots clés :

Détecteurs de rayons X, cristallographie, détecteurs à pixels hybrides, XPAD, mesures précises d'intensités diffractées, cristallographie en temps résolu.

Résumé :

Par rapport aux détecteurs de rayons X couramment utilisés pour la cristallographie, les détecteurs à pixels hybrides apportent des avantages majeurs qui proviennent principalement de l'utilisation d'une chaîne de comptage propre à chaque pixel permettant de compter les photons individuellement et très rapidement. Les principales innovations de ces détecteurs sont les suivantes :

- Suppression quasi totale du bruit
- Obturateur électronique ultra rapide (de l'ordre de 100 ns)
- Vitesse d'acquisition de 500 images par seconde

Ces avantages déjà mis à profit depuis une petite dizaine d'années sur les lignes synchrotron, sont également très prometteurs pour les diffractomètres de laboratoire. L'objet de la thèse a été de développer un diffractomètre expérimental de laboratoire équipé d'un détecteur à pixels hybrides, XPAD, et de réaliser les premières mesures de diffraction sur monocristal.

Ces mesures ont permis de déterminer les corrections et calibrations du détecteur nécessaires pour les mesures sur monocristaux. Conjointement, les méthodes et techniques de traitement des images pour intégrer les intensités de diffraction ont été étudiées. L'intérêt du très faible bruit du détecteur pour l'étude de modèles de densité électronique a été démontré ; le prototype avec le détecteur XPAD a donné de meilleurs résultats que les diffractomètres usuels.

Une deuxième application a consisté à utiliser les qualités de vitesse du détecteur pixel pour la mise en œuvre de mesures résolues en temps à l'échelle de la milliseconde. Des mesures sous champs électrique commuté ont permis de montrer le potentiel de ce type de détecteur dans ce domaine de recherche.

Title:

Installation and commissioning of a hybrid pixels X-ray detector on a laboratory diffractometer.

Applications to electron density studies and time-resolved crystallography.

Keywords :

X-ray detector, crystallography, hybrid pixels detectors, XPAD, accurate diffraction intensity measurements, timed-resolved crystallography.

Abstract :

Compared to X-ray detectors commonly used for crystallography, hybrid pixels detectors provide major advantages primarily due to the use of a counting system proper to each pixel allowing for very fast and individual photon counting. The main innovations of these detectors are:

- Almost total suppression of noise
- Ultra-fast electronic shutter (about 100 ns)
- Acquisition rate of 500 images per second

These advantages have already been exploited over the past ten years on synchrotron beam lines and are also very promising for laboratory diffractometers. The thesis work was to realize a prototype laboratory diffractometer equipped with such a detector, XPAD, and to achieve single crystal X-ray diffraction measurements.

The necessary corrections and calibrations of the detector required for diffraction measurements on single crystals were determined. The methods and image processing techniques to integrate the diffraction intensities were studied. Benefits of the very low noise of the detector for electron density models study were demonstrated; the prototype diffractometer equipped with an XPAD detector gave better results than conventional diffractometers.

A second type of application was to use the pixel detector for the implementation of time-resolved diffraction measurements at millisecond timescale. Measurements under switched electric fields have shown the potential of this type of detector in this area of research.