



**HAL**  
open science

# Développement de la Diffraction Anomale Dispersive, Application à l'étude de Structures Modulées Inorganiques et de Macromolécules Biologiques

Vincent Favre-Nicolin

► **To cite this version:**

Vincent Favre-Nicolin. Développement de la Diffraction Anomale Dispersive, Application à l'étude de Structures Modulées Inorganiques et de Macromolécules Biologiques. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1999. Français. NNT : . tel-00618854

**HAL Id: tel-00618854**

**<https://theses.hal.science/tel-00618854>**

Submitted on 3 Sep 2011

**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.

# Thèse

Pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I

*Discipline* : Chimie – Cristallographie

Soutenue par

Vincent FAVRE-NICOLIN

le 25 octobre 1999

*Développement de la Diffraction Anomale Dispersive,  
Application à l'étude de Structures Modulées Inorganiques  
et de Macromolécules Biologiques*

Jury :

*G. Ferey*

*Président*

*R. Fourme*

*Rapporteur*

*A. Meerschaut*

*Rapporteur*

*P. Bordet*

*R. Currat*

*J. Vicat*

*J.L. Hodeau*

*Directeur de thèse*

*Thèse préparée au Laboratoire de Cristallographie  
Centre National de la Recherche Scientifique-Grenoble  
BP166 – 38042 GRENOBLE Cedex 9 - FRANCE*

<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
<b>I Rappels sur la détermination de structure par diffraction des rayons X.....</b>	<b>3</b>
<b>I.A. Diffraction des rayons X .....</b>	<b>6</b>
I.A.1. Intensités diffractées par un cristal périodique .....	6
I.A.2. Conditions de diffraction, sphère d'Ewald .....	11
<b>I.B. Détermination de structure "classique" .....</b>	<b>12</b>
I.B.1. Problème de la phase.....	12
I.B.2. Structure par la méthode des moindres carrés .....	13
I.B.3. Méthodes " mathématiques " de détermination de structure.....	14
<b>I.C. Diffraction anormale .....</b>	<b>16</b>
I.C.1. Diffusion anormale .....	17
I.C.2. Diffraction anormale et DAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure) .....	22
I.C.3. Phasage par diffraction anormale.....	23
<b>I.D. Applications de la diffraction anormale pour la détermination de structures "complexes" .....</b>	<b>25</b>
I.D.1. Molécules biologiques : la méthode MAD (Multiwavelength Anomalous Diffraction).....	25
I.D.2. Structures modulées .....	26
<b>I.E. Autres méthodes de détermination de la phase .....</b>	<b>29</b>
<b>I.F. Conclusion.....</b>	<b>30</b>
<b>II Diffraction Dispersive.....</b>	<b>33</b>
<b>II.A. Dispositif expérimental.....</b>	<b>36</b>
II.A.1. Principes de l'optique dispersive en énergie .....	36
II.A.2. Dispositif expérimental complémentaire pour la diffraction dispersive.....	42
<b>II.B. Application pour les études de diffraction anormale : exemple de <math>(TaSe_4)_2I</math>.....</b>	<b>47</b>
II.B.1. Réglage du point focal .....	47
II.B.2. DDAFS : ligne continue en énergie.....	48
II.B.3. SMAD : mode discret en énergie .....	53
<b>II.C. Stratégie pour le phasage : DDAFS ou SMAD ?.....</b>	<b>56</b>
<b>II.D. Exemple de phasage sur <math>(TaSe_4)_2I</math> à température ambiante.....</b>	<b>57</b>
II.D.1. Détermination des paramètres $f'$ et du $f''$ du tantale dans $(TaSe_4)_2I$ .....	57
II.D.2. Protocole de phasage.....	59
II.D.3. Résultats.....	60
<b>II.E. Conclusion.....</b>	<b>62</b>
<b>III Réduction de données en diffraction monochromatique et dispersive sur un détecteur 2D... 65</b>	<b>65</b>
<b>III.A. Présentation.....</b>	<b>69</b>
III.A.1. Principe de l'analyse des images.....	69
III.A.2. Corrections des images enregistrées sur des détecteurs bidimensionnels .....	70
<b>III.B. Diffraction monochromatique .....</b>	<b>70</b>
III.B.1. Paramètres expérimentaux .....	70
III.B.2. Prédiction des positions de diffraction .....	72
III.B.3. Intégration.....	76
III.B.4. Corrections.....	80
<b>III.C. Diffraction monochromatique sur un cristal incommensurable .....</b>	<b>81</b>
III.C.1. Indexation .....	81
III.C.2. Méthode d'intégration .....	81
III.C.3. Intégration des réflexions (principale et satellites).....	84
III.C.4. Test de la forme de la réflexion .....	92
<b>III.D. Diffraction dispersive .....</b>	<b>94</b>
III.D.1. Géométrie de l'expérience.....	94
III.D.2. Prédiction des positions de diffraction sur le détecteur.....	94
III.D.3. Intégration en mode SMAD (MAD simultané) .....	95
III.D.4. Intégration en mode DDAFS .....	97
III.D.5. Corrections aux intensités .....	99
III.D.6. Calibrage en énergie.....	102

## Sommaire

III.D.7. Cas particulier des structures modulées .....	103
<b>III.E. Correction d'absorption.....</b>	<b>105</b>
III.E.1. Coefficient d'absorption .....	105
III.E.2. Correction d'absorption en diffraction sur une plaquette .....	106
<b>III.F. Le programme DAD .....</b>	<b>107</b>
III.F.1. Objectifs.....	107
III.F.2. Langage et style de programmation .....	108
III.F.3. Fonctionnalités générales et interface .....	111
III.F.4. Indexation des images.....	112
III.F.5. Calibrage en énergie en mode DDAFS .....	114
<b>III.G. Conclusions .....</b>	<b>115</b>
<b>IV Application de la Diffraction Anomale Dispersive aux cristaux biologiques.....</b>	<b>121</b>
<b>IV.A. Méthodes de détermination de structure en biologie .....</b>	<b>124</b>
IV.A.1. Phasage par remplacement isomorphe .....	124
IV.A.2. Utilisation de la diffraction anomale (MAD – Multiwavelength Anomalous Diffraction).....	127
IV.A.3. Intérêt des expériences SMAD (MAD simultané).....	132
<b>IV.B. Expérience préliminaire .....</b>	<b>134</b>
IV.B.1. Montage expérimental.....	134
IV.B.2. Collectes réalisées .....	137
IV.B.3. Analyse qualitative.....	139
IV.B.4. Intégration des images .....	143
IV.B.5. Traitement des données MAD pour le cytochrome c7.....	144
<b>IV.C. Expérience SMAD avec cryogénie et meilleure résolution .....</b>	<b>147</b>
IV.C.1. Mesures réalisées.....	148
IV.C.2. Intégration des images .....	150
IV.C.3. Traitement des données.....	152
<b>IV.D. Conclusion et perspectives de la méthode SMAD pour les cristaux biologiques.....</b>	<b>156</b>
IV.D.1. Qualité des données obtenues.....	156
IV.D.2. Comparaison de la rapidité de la collecte avec une expérience MAD "classique".....	156
IV.D.3. Evolutions possibles du montage expérimental.....	157
IV.D.4. Développement d'un programme dédié.....	157
<b>IV.D.5. Conclusion.....</b>	<b>159</b>
<b>V Étude de <math>(\text{TaSe}_4)_2\text{I}</math>.....</b>	<b>163</b>
<b>V.A. Structure à température ambiante.....</b>	<b>168</b>
V.A.1. Les chalcogénures de Nb et Ta.....	168
V.A.2. Structure de $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ .....	169
V.A.3. Les cristaux de $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ .....	170
V.A.4. Affinement de la structure au laboratoire et défauts d'iode.....	172
<b>V.B. Transition de phase et structure à basse température .....</b>	<b>181</b>
V.B.1. La transition de Peierls.....	181
V.B.2. Transition observée sur $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ .....	183
V.B.3. Interprétation de la transition observée .....	183
V.B.4. Bilan des connaissances : quid de la tétramérisation des atomes de tantale ?.....	185
<b>V.C. Structure en domaine et modulation acoustique.....</b>	<b>186</b>
V.C.1. Domaines .....	186
V.C.2. Analyse quantitative du modèle acoustique (étude de la 1ère approximation).....	194
<b>V.D. Modèles de tétramérisation .....</b>	<b>200</b>
V.D.1. Contraintes du modèle physique.....	200
V.D.2. Simulations .....	204
<b>V.E. Quantification de la tétramérisation .....</b>	<b>211</b>
V.E.1. En diffraction monochromatique au laboratoire .....	211
V.E.2. Étude en diffraction anomale dispersive, au seuil $L_{III}$ du tantale .....	213
V.E.3. Étude en diffraction anomale monochromatique.....	215
<b>V.F. Conclusion et perspectives .....</b>	<b>226</b>
<b>Conclusion et Perspectives.....</b>	<b>229</b>

---

## *Introduction générale*

Les premières structures cristallines résolues par diffraction des rayons X furent celles de NaCl, KCl, KBr : à partir des clichés de diffraction, W. L. Bragg et M. von Laue déterminèrent les arrangements atomiques des atomes dans la maille. Depuis, la diffraction des rayons X a continué à progresser comme méthode de détermination de structure pour les phases condensées et tout particulièrement les cristaux. Des structures de complexités croissantes furent ainsi déterminées. Mais il a fallu attendre la fin des années 50 pour déterminer les premières structures d'une macromolécule : hémoglobine et myoglobine.

Cela n'est pas seulement dû à la complexité de ces structures, mais également à l'information incomplète donnée par une expérience de diffraction "classique". Effectivement la mesure donne une intensité alors que le facteur de structure caractérisant une réflexion est, lui, complexe. L'information de phase manquante est ainsi restée un problème majeur pour les cristallographes.

Une des solutions à ce problème de la phase est l'utilisation de la diffraction anormale, ou diffraction résonante : cette technique consiste à faire diffracter un cristal à plusieurs longueurs d'onde au voisinage du seuil d'absorption d'un des éléments du cristal, et donne alors une information sur la phase. De manière générale, cette technique de diffraction anormale permet de sonder spécifiquement une espèce atomique dans une structure, ce qui permet soit de le localiser, soit d'étudier son environnement. Il s'agit donc d'une méthode très spécifique, rendue possible grâce au développement du rayonnement synchrotron.

Dans cette optique, il est intéressant de considérer le montage de diffraction dispersive, qui permet de collecter une gamme entière d'intensités autour d'un seuil d'absorption, apportant ainsi en une seule mesure une information anormale, et donc structurale, substantielle. Cette méthode a déjà été testée au sein du groupe synchrotron du Laboratoire de Cristallographie, sur des matériaux inorganiques, montrant des potentialités importantes de la méthode pour les études structurales spécifiques.

L'objectif de cette thèse a été le développement quantitatif de cette méthode, afin de contribuer à la détermination de structure pour des structures compliquées : composés inorganiques incommensurables et macromolécules biologiques.

Ce travail méthodologique a bien sûr inclus un développement du montage et du protocole expérimental. Des lignes de lumière utilisant cette optique dispersive existent déjà depuis de nombreuses années pour les études d'absorption, et nous verrons quels sont les instruments nécessaires sur ces montages pour une expérience de diffraction.

Un point important de cette thèse est le développement des outils informatiques nécessaires à l'analyse des données. Les expériences réalisées aujourd'hui en sciences donnent accès à une quantité toujours croissante et toujours plus complexe de données. C'est le cas pour la diffraction dispersive. Dans ce cadre, il est extrêmement important de développer les programmes d'analyse de données qui permettent d'extraire avec la meilleure précision possible les informations collectées. Ainsi la complexité de nos expériences nous a amenés à écrire un programme spécifique d'analyse des images de diffraction enregistrées.

Dans ce manuscrit, nous commencerons par donner quelques *rappels élémentaires sur la diffraction des rayons X*, de la diffusion d'un atome au problème de la phase, puis à l'application de la diffraction anormale pour les structures complexes.

Le second chapitre sera consacré à la *description d'une expérience de diffraction dispersive*, pour laquelle nous décrirons l'optique de la ligne, puis les instruments nécessaires à la diffraction. Enfin, nous présenterons les deux modes de diffraction dispersive possibles, continu (DDAFS) ou discret (SMAD) en énergie.

Le troisième chapitre nous permettra de décrire le programme écrit pour *l'analyse des données de diffraction*. Cela ne se limitera pas aux données de diffraction dispersive, mais concernera également les images obtenues en diffraction monochromatique, particulièrement pour celles obtenues sur des cristaux incommensurables.

Le quatrième chapitre sera consacré entièrement au *molécules biologiques*, pour lesquelles nous avons testé cette méthode de diffraction dispersive. La diffraction multi-longueurs d'onde (MAD) étant déjà une méthode majeure de détermination de structure pour les cristaux de protéines, la possibilité d'effectuer cette collecte simultanément aux différentes longueurs d'onde est très intéressante.

Enfin dans le cinquième chapitre nous étudierons en détail la *structure de  $(TaSe_4)_2I$*  : ce composé présente une structure incommensurable à basse température, et nous verrons comment la diffraction anormale peut apporter une information substantielle, spécifique sur les déplacements des atomes métalliques.

## **CHAPITRE I**

### **Rappels sur la détermination de structure par diffraction des rayons X**

<b>I.A. Diffraction des rayons X</b> .....	<b>6</b>
I.A.1. Intensités diffractées par un cristal périodique.....	6
I.A.1.a. Facteur de diffusion atomique.....	6
I.A.1.b. Le facteur de structure.....	8
I.A.1.c. Le facteur de température.....	9
I.A.1.d. Le facteur de forme.....	9
I.A.1.e. Expression de l'intensité diffractée.....	10
I.A.2. Conditions de diffraction, sphère d'Ewald.....	11
<b>I.B. Détermination de structure « classique »</b> .....	<b>12</b>
I.B.1. Problème de la phase.....	12
I.B.2. Structure par la méthode des moindres carrés.....	13
I.B.3. Méthodes “ mathématiques ” de détermination de structure.....	14
I.B.3.a. La fonction de Patterson et la méthode de l'atome lourd.....	14
I.B.3.b. Les méthodes directes.....	15
<b>I.C. Diffraction anormale</b> .....	<b>16</b>
I.C.1. Diffusion anormale.....	17
I.C.1.a. Origine de $f'$ , $f''$ .....	17
I.C.1.b. Signification physique de $f'$ et $f''$ et relation de Kramers-Krönig.....	18
I.C.1.c. Structure fine.....	19
I.C.2. Diffraction anormale et DAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure).....	22
I.C.2.a. Principe.....	22
I.C.2.b. Applications.....	23
I.C.3. Phasage par diffraction anormale.....	23
<b>I.D. Applications de la diffraction anormale pour la détermination de structures "complexes"</b> ..	<b>25</b>
I.D.1. Molécules biologiques : la méthode MAD (Multiwavelength Anomalous Diffraction)...	25
I.D.2. Structures modulées.....	27
I.D.2.a. Présentation.....	27
I.D.2.b. Diffraction par une structure modulée “displacive”.....	27
I.D.2.c. Utilisation de la diffraction anormale.....	29
<b>I.E. Autres méthodes de détermination de la phase</b> .....	<b>30</b>
<b>I.F. Conclusion</b> .....	<b>30</b>



---

## Introduction

Lors d'une expérience de diffraction des rayons X, c'est l'interaction entre photons incidents et électrons du matériau qui créent la diffusion des rayons X et, via des interférences destructives et constructives, le phénomène de diffraction. Dans ce chapitre, nous rappellerons les bases de ces interactions, tout d'abord avec un atome isolé puis avec un cristal périodique. Cette présentation sera limitée au cadre de la théorie cinématique de la diffraction.

Ces rappels sur la théorie de la diffraction des rayons X permettront d'introduire les méthodes de détermination de structure les plus couramment utilisées. Nous rappellerons tout d'abord le problème fondamental de la phase du facteur de structure en diffraction, et ensuite nous présenterons les différentes méthodes utilisées pour remédier à ce défaut d'information. Hormis la possibilité d'affiner directement les intensités observées par la méthode des moindres carrés, nous rappellerons le principe des méthodes de Patterson et des méthodes directes qui permettent dans une certaine mesure de s'affranchir de l'information sur la phase des réflexions.

Nous introduirons ensuite les méthodes expérimentales de détermination de la phase : en tout premier lieu nous décrirons les principes de la diffusion anormale des rayons X, qui intervient lorsque l'énergie des photons incidents est voisine de celle d'un seuil d'absorption d'un atome du matériau. Après un bref aperçu des applications en absorption des rayons X, nous verrons quels sont les développements expérimentaux qui contribuent à la détermination de structure en utilisant la diffraction anormale : les méthodes DAFS et MAD, cette dernière étant la principale méthode de détermination expérimentale de la phase.

Enfin, nous présenterons les matériaux pour lesquels la détermination expérimentale de la phase permet d'apporter des informations substantielles pour la résolution de la structure. Tout d'abord nous présenterons le cas des structures modulées displacives, qui sont un des types de matériaux étudiés dans cette thèse, puis le cas des matériaux biologiques sera brièvement présenté.

Pour une bibliographie sur la diffraction des rayons X, le lecteur pourra se reporter aux livres de de Giacovazzo (1992), James (1965) et aux tables internationales de Cristallographie (Brown *et al.* (1992)).

## I.A. Diffraction des rayons X

### I.A.1. Intensités diffractées par un cristal périodique

#### I.A.1.a. Facteur de diffusion atomique

L'interaction des photons avec la matière se fait essentiellement avec les électrons : ainsi, pour une intensité incidente  $I_i$ , l'intensité diffusée  $I_{diff}$  par un électron par unité d'angle solide peut s'écrire<sup>1</sup> (figure 1) :

$$I_{diff} = I_i r_0^2 P \quad (\text{I. 1})$$

Où  $r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$  est le rayon classique de l'électron<sup>2</sup>,  $m$  et  $e$  étant la masse et la charge de

l'électron, et  $c$  la vitesse de la lumière.  $P$  est un facteur de polarisation dépendant de la polarisation de l'onde incidente et de la direction de diffusion, relativement à la polarisation. Ce dernier facteur sera discuté plus en détail dans le chapitre III.

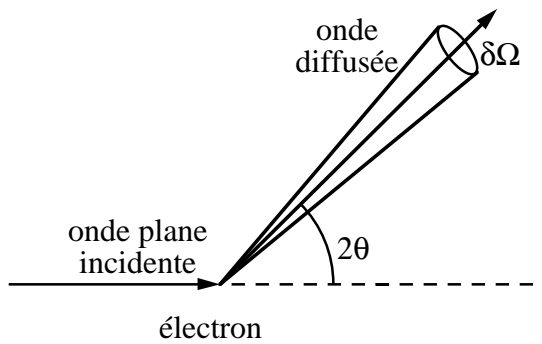


figure 1 : diffusion d'une onde plane par un électron isolé. L'angle entre l'onde plane incidente et la direction de diffusion envisagée est noté  $2\theta$

<sup>1</sup> On ne tient compte ici que de la diffusion Thomson, ou élastique. Les diffusion inélastiques sont négligées.

<sup>2</sup> Dans les unités du Système International. La littérature utilise encore souvent l'expression en unités CGS :

$$r_0 = \frac{e^2}{mc^2}.$$

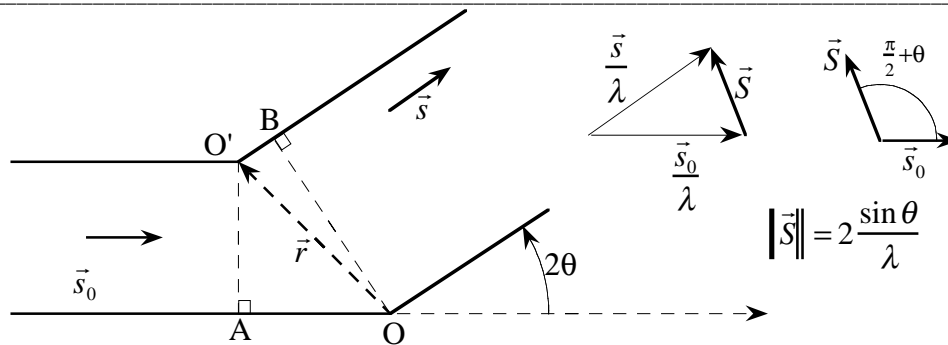


figure 2 : interférence entre deux ondes diffusées en  $O$  et en  $O'$ . Les vecteurs  $\vec{s}$  et  $\vec{s}_0$  sont respectivement les vecteurs unitaires définissant les ondes incidentes et diffusées.  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X.

Pour calculer la diffusion en provenance d'un atome, il faut tenir compte des interférences entre les ondes diffusées par tous les électrons. Lorsque deux diffuseurs interfèrent, la différence de phase entre les deux intensités diffusées s'écrit (figure 2):

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda}(O'B - OA) = \frac{2\pi}{\lambda}(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r} \quad (\text{I. 2})$$

Le vecteur de diffusion, qui indique dans l'espace réciproque la direction de diffusion, est alors défini par  $\vec{S} = \frac{1}{\lambda}(\vec{s} - \vec{s}_0)$ , et nous pouvons donc écrire :

$$\delta = 2\pi\vec{S} \cdot \vec{r} \quad (\text{I. 3})$$

L'intensité totale diffusée dans la direction  $\vec{s}$  peut donc s'écrire sous la forme d'une intégrale sur l'ensemble des électrons, i.e. sur la densité électronique :

$$I_{diff} = I_0 r_0^2 P \int \rho(\vec{r}) e^{i\delta} d\vec{r} = I_0 r_0^2 P \int \rho(\vec{r}) e^{2i\pi\vec{S} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} \quad (\text{I. 4})$$

Cette expression est générale, donc valable aussi bien pour un solide macroscopique que pour un simple atome. Mathématiquement parlant, elle exprime que l'intensité diffusée est proportionnelle à la transformée de Fourier de la densité électronique, en fonction du vecteur  $\vec{S}$  de l'espace réciproque considérée.

Dans le cas d'un atome, la densité électronique possède en première approximation une symétrie sphérique, et l'intensité diffusée par un atome est appelée facteur de diffusion atomique  $f$ , et ne dépend que de  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ . La figure 3 donne quelques exemples de facteurs de diffusion atomique.

Les atomes les plus lourds ont une décroissance du facteur de diffusion moins rapide, à cause de la plus grande densité électronique (relative) au centre de l'atome.

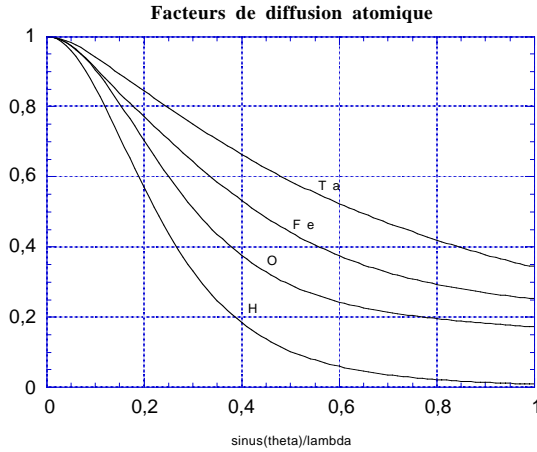


figure 3 : facteurs de diffusion atomique pour quelques atomes (normalisés par rapport au nombre total d'électrons).

### I.A.1.b. Le facteur de structure

Soit un cristal : celui-ci est décrit comme étant la répétition d'une maille, dans laquelle se trouvent des atomes  $i$  aux positions  $\vec{r}_i$ . La contribution à l'amplitude diffusée par cette maille est donc proportionnelle à la somme  $F(\vec{S})$  des contributions de chacun des atomes :

$$F(\vec{S}) = \sum_{\text{atomes } i} f_i \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_i} \quad (\text{I. 5})$$

Cette somme des contributions de chaque atome peut se représenter dans le plan complexe par des vecteurs, comme le montre la figure 4.

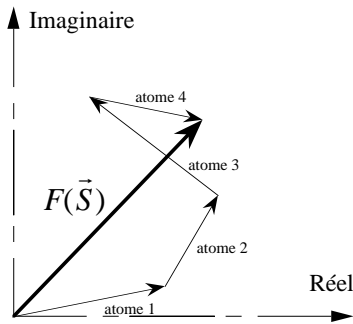


figure 4 : représentation du facteur de structure dans le plan complexe, somme des contributions de chacun des atomes.

Le module de la contribution de chaque atome est directement proportionnel à son facteur de diffusion atomique. Par contre, la phase de cette contribution est *a priori* quelconque, et dépend de la position des atomes. Il est néanmoins possible, et même fréquent, d'avoir des restrictions sur cette phase en tenant compte des symétries de la maille. Ainsi pour une maille centrosymétrique, la somme des deux contributions  $e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_i}$  et  $e^{-2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_i}$  des deux atomes symétriques est égale à  $\cos(2\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_i)$ , donc réelle. Ainsi la phase des facteurs de structures de cristaux centrosymétriques est donc toujours 0 ou  $\pi$ .

Nous n'avons jusqu'ici envisagé que des atomes immobiles : en fait, si l'on tient compte de leurs vibrations, il faut tenir compte d'un facteur de température. Ce facteur permet également de tenir compte du désordre statique pouvant exister dans le matériau.

*I.A.1.c. Le facteur de température*

Ce facteur de température est un terme d'amortissement de l'intensité diffusée modélisant une distribution gaussienne de la position de l'atome autour de sa position d'équilibre  $\vec{r}_i$ . Le **facteur de structure** du cristal est alors défini par:

$$F(\vec{S}) = \sum_{\text{atomes } i} f_i \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_i} e^{-B_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (\text{I. 6})$$

Où  $B_i$  est le facteur de température isotrope de l'atome  $i$ . Pour une distribution générale, anisotrope, de l'atome autour de sa position d'équilibre, il faut 6 coefficients pour définir dans l'espace l'ellipsoïde de vibration de l'atome. Le facteur de structure s'exprime alors (Willis et Pryor (1975)) :

$$F(\vec{S}) = \sum_{\text{atomes } i} f_i \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_i} e^{-2\pi^2 \vec{S} \underline{B}_i \vec{S}} \quad (\text{I. 7})$$

la matrice  $\underline{B}_i$  étant définie pour l'atome  $i$  par : 
$$\underline{B}_i = \begin{bmatrix} u_{11} & u_{12} & u_{13} \\ u_{12} & u_{22} & u_{23} \\ u_{13} & u_{23} & u_{33} \end{bmatrix}$$

*I.A.1.d. Le facteur de forme*

Pour tenir compte de l'ensemble du cristal, il faut rajouter une somme sur l'ensemble des mailles du cristal, et l'amplitude diffusée dans la direction  $\vec{S}$  devient proportionnelle à :

$$A(\vec{S}) = \sum_{\text{mailles } j} \sum_{\text{atomes } i} f_i \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) e^{2i\pi \vec{S} \cdot (\vec{r}_i + \vec{R}_j)} e^{-B_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (\text{I. 8})$$

Soit :

$$A(\vec{S}) = \left( \sum_{\text{mailles } j} e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{R}_j} \right) \left( \sum_{\text{atomes } i} f_i \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_i} e^{-B_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \right) = F(\vec{S}) \sum_{\text{mailles } j} e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{R}_j} \quad (\text{I. 9})$$

L'amplitude diffusée est donc le produit du facteur de structure  $F(\vec{S})$  et du **facteur de forme**  $D = \sum_{\text{mailles } j} e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{R}_j}$ . Ce dernier facteur tend, pour un cristal "infini", vers une fonction peigne de Dirac,

i.e. une fonction qui est non nulle uniquement pour tous les points où  $\vec{k}$  est tel que :

$$\vec{S} \cdot \vec{a} = h \quad \text{et} \quad \vec{S} \cdot \vec{b} = k \quad \text{et} \quad \vec{S} \cdot \vec{c} = l$$

où  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  sont les vecteurs définissant le réseau du cristal, et  $h$ ,  $k$  et  $l$  des nombres entiers. La diffusion se produit alors dans des directions discrètes de l'espace : c'est la diffraction. Le vecteur de diffusion  $\vec{S}$  est alors noté  $\vec{h}$ , vecteur de diffraction du cristal. Les indices  $h$ ,  $k$  et  $l$  représentent les coordonnées de  $\vec{h}$  dans le réseau réciproque :  $\vec{h} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$  (I. 10). Le facteur de forme est alors égal au nombre total de mailles du cristal  $N_{\text{mailles}}$ , pour tous les points de diffraction.

En fait cette expression de  $\vec{h}$  ( $h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ ), pour laquelle il y a diffraction, correspond à une condition de **réflexion du faisceau incident sur un plan dense** du cristal, le vecteur  $\vec{h}$  étant perpendiculaire à ce plan dense. Un exemple est présenté pour un réseau orthorhombique dans la figure 5.

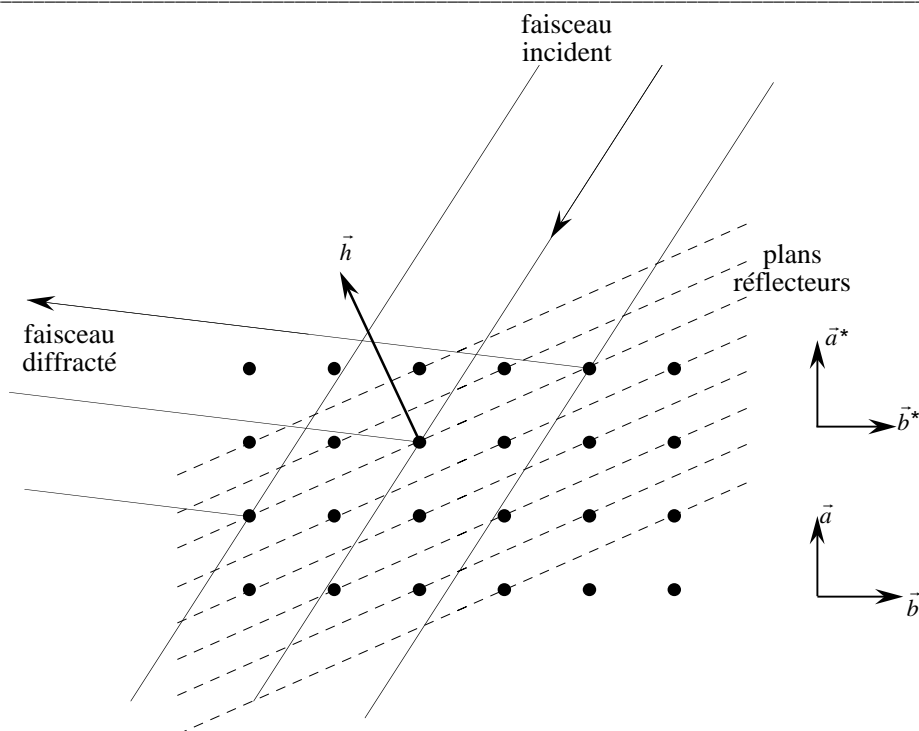


figure 5 : la diffraction d'un faisceau de rayons X correspond à une réflexion de l'onde incidente sur des plans atomiques denses. Ici le plan présenté correspond à la réflexion  $[hkl]=[2 - 1 0]$ . Les réflexions du faisceau sur les atomes d'un des plans dense sont indiquées ici.

Ce schéma, ainsi que la norme du vecteur de diffraction décrite dans la figure 2, mène à la loi de Bragg, qui s'écrit :

$$2d \sin\theta = \lambda \quad (\text{I. 11})$$

où  $\theta$  est l'angle de la réflexion,  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement incident, et  $d$  la distance interréticulaire (entre plan denses), qui s'exprime pour un réseau orthorhombique par :

$$d^2 = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{I. 12})$$

### I.A.1.e. Expression de l'intensité diffractée

Finalement, en tenant compte de l'ensemble des facteurs intervenant en diffraction, l'intensité diffractée est, en un nœud  $(hkl)$  donné du réseau réciproque, égale à :

$$I = \frac{\lambda^3 e^4}{m^2 c^4} N_{\text{mailles}} L P T E F(\vec{h}) \quad (\text{I. 13})$$

où :

- L est le facteur de Lorentz (voir chapitre III) (McIntyre et Stansfield (1988))
- P le facteur de polarisation (voir chapitre III) (Kahn *et al.* (1982)).
- T est le facteur de transmission qui reflète la faculté qu'a le cristal à absorber les rayons X. (voir chapitre III).

- E est le facteur d'extinction, qui dépend de la qualité du cristal et de l'intensité de la réflexion considérée. Ce facteur exprime l'écart de la diffraction à une interaction purement cinématique. Il y a deux composantes d'extinction :
  - l'extinction secondaire : c'est la composante la plus importante. Lorsque le faisceau pénètre dans le cristal, une partie est diffusée<sup>3</sup> par les premiers atomes rencontrés, et les plans atomiques les plus profonds vont diffracter une partie moins importante du faisceau direct. Cela s'observe tout particulièrement pour des **réflexions très fortes**, et dont l'intensité peut être significativement réduite.
  - l'extinction primaire : celle-ci est liée à la diffraction multiple. Lorsqu'une onde est diffractée dans le cristal, la théorie cinématique suppose que le faisceau ressort sans interagir avec le réseau cristallin<sup>4</sup>, alors qu'il peut être à nouveau diffracté. Il en résulte une atténuation de l'intensité diffractée.

### I.A.2. Conditions de diffraction, sphère d'Ewald

Nous avons vu (figure 2) que la diffraction était caractérisée par un vecteur  $\vec{S}$ , faisant un angle  $\frac{\pi}{2} + \theta$  avec le faisceau incident, et pouvant se mettre sous la forme  $h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ . Afin de décrire l'ensemble de la diffraction par un cristal, on construit donc l'ensemble des points  $h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ , avec  $h, k$  et  $l$  entiers : ces points constituent le *réseau réciproque du cristal*. Chaque point sera en condition de diffraction lorsqu'il fera un angle  $\frac{\pi}{2} + \theta$  avec le faisceau incident, l'angle  $\theta$  étant défini par la loi de Bragg.

Cette condition de diffraction peut s'exprimer graphiquement grâce à la sphère d'Ewald (figure 6) : considérant une sphère, de rayon  $\lambda^{-1}$  et de centre 0, où se situe le cristal, on fixe l'origine du réseau réciproque en un point E de la sphère tel que  $\vec{OE}$  soit parallèle et de même sens que le faisceau incident. Alors un vecteur du réseau réciproque sera en condition de diffraction si et seulement si il est situé en un point P de la sphère d'Ewald. La direction de diffraction est alors donnée par le vecteur  $\vec{OP}$ .

---

<sup>3</sup> L'atténuation du faisceau incident à prendre en compte est uniquement celle liée à la diffusion, et pas celle liée à l'absorption. Cette dernière est prise entièrement en compte dans le facteur de transmission T. Ce dernier ne dépend que de la géométrie de diffraction et de la morphologie du cristal, alors que le coefficient d'extinction dépend de l'intensité de la raie considérée.

<sup>4</sup> Hormis l'atténuation correspondant à l'absorption.

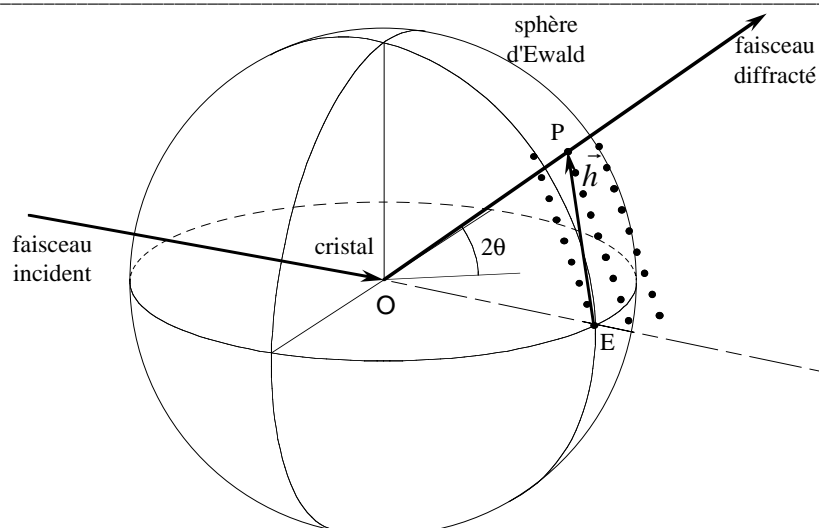


figure 6 : la sphère d'Ewald permet une représentation simple de la condition de diffraction. Le cristal est situé en O, et l'origine du réseau réciproque est en E. Chaque nœud du réseau réciproque ne diffracte que lorsqu'il est situé sur la sphère d'Ewald.

## I.B. Détermination de structure « classique »

### I.B.1. Problème de la phase

Nous avons vu que l'amplitude diffractée était la transformée de Fourier de la densité électronique du matériau considéré. Par conséquent, le moyen le plus simple de déterminer la structure serait de calculer la transformée de Fourier inverse sur les amplitudes diffusées, i.e. la transformée de Fourier inverse sur l'ensemble des  $F(h, k, l)$ . La densité électronique obtenue permettrait de localiser directement les positions atomiques du cristal. Malheureusement, seules les intensités, i.e. des scalaires, sont collectées et donc la phase du nombre complexe qu'est le facteur de structure n'est pas mesurée lors d'une simple expérience de diffraction. C'est l'un des problèmes les plus anciens de la cristallographie, et différentes méthodes sont utilisées pour compenser la non-mesure de cette phase.

Une illustration classique de cette indétermination sur la phase est donné dans la figure 7 : les deux réflexions symétriques ont des phases opposées, mais des modules égaux. Par conséquent ces deux réflexions seront équivalentes du point de vue de la diffraction : c'est la loi de Friedel, que l'on peut exprimer en disant que la diffraction rajoute un centre de symétrie<sup>5</sup>. Cette loi est brisée en prenant en compte de la diffraction anormale (cf. §I.C).

<sup>5</sup> Pour un matériau centrosymétrique, le facteur de structure est réel et donc  $F(hkl)=F(-h,-k,-l)$ .



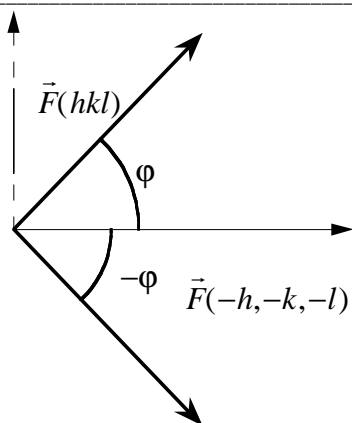


figure 7 : facteurs de structure dans le plan complexe de deux paires de Friedel (réflexions symétriques)

### I.B.2. Structure par la méthode des moindres carrés

Bien qu'il ne soit pas possible de mesurer directement  $F(hkl)$ , la connaissance de l'intensité  $|F(hkl)|^2$  peut permettre la détermination de la structure. Ainsi, si l'on connaît un modèle de la structure, il est possible de calculer le facteur de structure correspondant, et de le comparer à celui observé. La fonction suivante peut être utilisée :

$$Q = \sum_{hkl} w_{hkl} (|F_{obs}| - |F_{calc}|)^2 \quad (\text{I. 14})$$

où  $F_{obs}$  et  $F_{calc}$  sont les facteurs de structure observé et calculé (à partir du modèle), et  $w_{hkl}$  le poids affecté à la réflexion  $hkl$ . La minimisation de cette fonction<sup>6</sup>  $Q$  est effectuée par la méthode des moindres carrés non-linéaires, et le minimum est atteint lorsque le modèle est aussi proche de la réalité que possible<sup>7</sup>. Le poids affecté à chacune des réflexions permet que des réflexions plus faibles contribuent aussi à l'affinement. Un poids souvent utilisé est par exemple  $w = \sigma^{-1}$ , où  $\sigma$  est l'incertitude sur la réflexion mesurée.

La convergence du modèle est testé à l'aide du résidu  $R_w$  :

$$R_w = \frac{\sum_{h,k,l} w_{hkl} (|F_{obs}| - |F_{calc}|)^2}{\sum_{h,k,l} w_{hkl} F_{obs}^2} \quad (\text{I. 15})$$

Cette méthode très largement utilisée, notamment pour les structures de matériaux inorganiques ou de petites molécules organiques. Les structures plus complexes font appel à des méthodes plus sophistiquées que nous allons maintenant présenter brièvement.

<sup>6</sup> il est également possible d'affiner une structure en utilisant non pas les facteurs de structures mais leurs carrés, i.e. les intensités observées. L'intérêt de ce choix est qu'ayant été mesurés directement, les  $\sigma(I_{obs})$  sont plus fiables et significatifs que les  $\sigma(F_{calc})$ .

<sup>7</sup> Les facteurs limitant de cette méthode sont par ordre d'importance : les incertitudes et erreurs sur les intensités mesurées, la précision des corrections aux intensités mesurées (absorption notamment), et éventuellement l'extinction dans le cristal (pour les raies les plus intenses)

### I.B.3. Méthodes “ mathématiques ” de détermination de structure

Bien que les modules des facteurs de structure mesurés ne soient pas une image directe de la densité électronique du matériau, ils leur sont étroitement liés et il est possible de faire apparaître des relations à l'aide d'outils mathématiques.

#### I.B.3.a. La fonction de Patterson et la méthode de l'atome lourd

La fonction de Patterson, ou fonction d'auto-corrélation de la densité électronique, est définie de la manière suivante :

$$P(\vec{u}) = \int \rho(\vec{r})\rho(\vec{r} + \vec{u})d\vec{r} \quad (\text{I. 16})$$

où  $\rho$  est la densité électronique en un point du matériau. Le facteur de structure étant la transformée de Fourier de la densité électronique, on peut montrer que :

$$P(\vec{u}) = \int |F(\vec{h})|^2 e^{-2i\pi\vec{h}\cdot\vec{u}} d^3\vec{h} \quad (\text{I. 17})$$

En fait, si l'on tient compte du caractère discret de la distribution des intensités dans l'espace réciproque, cela s'écrit :

$$P(\vec{u}) = \frac{1}{V} \sum |F(\vec{h})|^2 e^{-2i\pi\vec{h}\cdot\vec{u}} \quad (\text{I. 18})$$

Comme en outre  $|F(\vec{h})| = |F(-\vec{h})|$ , la fonction de Patterson peut être simplement calculée à partir des intensités  $|F(\vec{h})|^2$  observées par la relation :

$$P(\vec{u}) = \frac{1}{V} \sum |F(\vec{h})|^2 \cos(2\pi\vec{h}\cdot\vec{u}) \quad (\text{I. 19})$$

où V est le volume d'une maille élémentaire.

De même la fonction de Patterson peut être calculée de manière discrète, en assimilant les atomes à des points, et cela mène à la relation :

$$P(\vec{u}) = \sum_{\text{atomes } i} \rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_i + \vec{u}) \quad (\text{I. 20})$$

Cette dernière expression de la fonction de Patterson est très intéressante car elle permet de bien comprendre son rôle : la valeur de la fonction de Patterson ne sera importante que lorsque le vecteur  $\vec{u}$  correspondra à une distance interatomique  $\vec{r}_i - \vec{r}_j$ . En un tel point, sa valeur sera alors le produit des nombres d'électrons des deux atomes. Sur une carte de Patterson, seuls les pics correspondants aux positions relatives des atomes les plus lourds seront nettement visibles, les atomes les plus légers ne générant que de faibles pics. Comme la fonction de Patterson peut être calculée directement à partir des intensités mesurées, il est possible d'obtenir une carte expérimentale, et sur la base de cette carte, il est possible de créer un modèle<sup>8</sup> de la structure, puis de l'affiner par la méthode des moindres carrés. Un exemple de carte est présenté en figure 8 pour  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$  à température ambiante (voir le chapitre IV pour une présentation de la structure). Les

<sup>8</sup> En fait plusieurs modèles sont en général possibles, parce que la fonction de Patterson rajoute un centre de symétrie qui n'est pas nécessairement présent dans la structure. Il faut donc tester les différents modèles avant de trouver le bon.

seuls pics visibles correspondent aux vecteurs Ta-Ta et, beaucoup plus faiblement, aux vecteurs Ta-I.

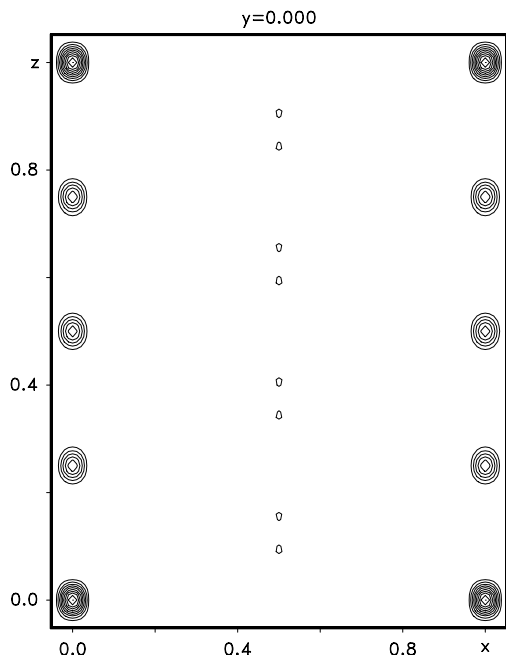


figure 8 : carte de Patterson pour  $(TaSe_4)_2I$  Les intensités visibles correspondent aux vecteurs liants entre eux les atomes les plus lourds : atomes Ta-Ta en  $x=0, z=(0;.25, etc...)$ , et Ta-I en  $x=0.5$  et  $z=(.0946; .1554, etc...)$

### I.B.3.b. Les méthodes directes

Contrairement à la méthode de Patterson qui vise à déterminer un modèle structural sans passer par l'information de phase, les méthodes directes cherchent à retrouver la phase, ou plus exactement des restrictions sur les valeurs possibles de la phase, à partir des intensités mesurées. Nous ne ferons qu'aborder ici les principes généraux de ces méthodes. Elles reposent sur deux propriétés importantes de la densité électronique :

- La densité électronique est positive en tous points (**positivité**)
- La structure est composée d'atomes discrets (**atomicité**)

Pour donner un exemple simple d'information dérivée de l'atomicité, étudions les deux fonctions suivantes dans le cas d'un réseau monoatomique<sup>9</sup> ([Sayre, 1952 #72]) : F (transformée de Fourier de la densité électronique  $\rho$ ), et G (transformée de Fourier de  $\rho^2$ ). La distribution des atomes étant discrète, la transformée de Fourier l'est aussi :

$$F(\vec{h}) = \sum_{\text{atomes } j} e^{2i\pi\vec{h}\cdot\vec{r}_j} \rho = f(\vec{h}) \sum_{\text{atomes } j} e^{2i\pi\vec{h}\cdot\vec{r}_j} \quad (\text{I. 21})$$

et :

$$G(\vec{h}) = \sum_{\text{atomes } j} e^{2i\pi\vec{h}\cdot\vec{r}_j} \rho^2 = g(\vec{h}) \sum_{\text{atomes } j} e^{2i\pi\vec{h}\cdot\vec{r}_j} \quad (\text{I. 22})$$

où  $f(\vec{h})$  représente le facteur de structure de l'atome constituant le matériau, et  $g(\vec{h})$  le facteur de structure de l'atome "au carré". Le cristal étant supposé monoatomique, ces deux facteurs de diffusion peut être sortis de la somme.

<sup>9</sup> i.e. un réseau avec une seule espèce atomique.

En outre, nous avons la relation ( $V$  étant le volume du cristal et  $\otimes$  l'opérateur de convolution) :

$$\frac{1}{V}G(\vec{h}) = \text{TF}(\rho^2) = \frac{1}{V}F(\vec{h}) \otimes \frac{1}{V}F(\vec{h}) \quad (\text{I. 23})$$

D'où :

$$G(\vec{h}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} F(\vec{k})F(\vec{h} - \vec{k}) \quad (\text{I. 24})$$

Il en découle, d'après (I.21) et (I.22), que le rapport entre  $F(\vec{h})$  et  $G(\vec{h})$  est une constante  $\Theta(\vec{h})$ . Donc (I.24) peut s'écrire sous la forme :

$$F(\vec{h}) = \Theta(\vec{h})G(\vec{h}) = \frac{\Theta(\vec{h})}{V} \sum_{\vec{k}} F(\vec{k})F(\vec{h} - \vec{k}) \quad (\text{I. 25})$$

Cette dernière expression est appelée équation de Sayre, et si nous la multiplions par  $F(-\vec{h})$ , nous obtenons :

$$|F(\vec{h})|^2 = \frac{\Theta(\vec{h})}{V} \sum_{\vec{k}} F(-\vec{h})F(\vec{k})F(\vec{h} - \vec{k}) \quad (\text{I. 26})$$

Pour de grandes valeurs de  $|F(\vec{h})|$  le membre de gauche de l'équation est grand, réel et positif. Par conséquent, si nous supposons qu'un des termes de la somme du membre de droite est prépondérant, alors il en résulte que ce terme est lui aussi réel et positif. Cela mène à une relation entre les phases des 3 réflexions correspondant à ce terme majoritaire :

$$\varphi(-\vec{h}) + \varphi(\vec{k}) + \varphi(\vec{h} - \vec{k}) \approx 0 \quad (\text{I. 27})$$

Nous pouvons donc déduire de ces équations que la somme des phases des trois termes principaux est "probablement" nulle. Ce résultat est exemplaire, car nous pouvons y retrouver quelques-uns des fondements des méthodes directes : l'utilisation de *triplets de réflexions*  $F(\vec{h})F(\vec{k})F(\vec{h} - \vec{k})$  et la nature *probabiliste* des informations obtenues sur la phase.

Aujourd'hui la détermination de structure pour des cristaux organiques utilise très souvent une méthode directe qui est dans la plupart des cas suffisante pour obtenir la structure. Dans le cas des matériaux inorganiques, la méthode des moindres carrés est en général la méthode préférée, les symétries existant à l'échelle de la maille permettant de s'affranchir de l'information de phase pour bâtir un modèle structural. Quant aux cristaux biologiques, ils présentent en général trop d'atomes par maille pour l'utilisation des méthodes directes.

### I.C. Diffraction anormale

Nous nous sommes jusqu'ici intéressés aux méthodes de détermination de structure qui utilisaient la diffraction "classique" en laboratoire, à une seule longueur d'onde. Pour les matériaux les plus complexes (voir §I.D), il arrive que l'absence d'information sur la phase rende la structure insoluble. Il est donc nécessaire de déterminer expérimentalement cette phase : c'est l'une des utilités de la diffraction anormale, ou diffraction résonante, que nous allons maintenant développer.

## I.C.1. Diffusion anormale

### I.C.1.a. Origine de $f'$ , $f''$

Au début de ce chapitre, la diffusion des rayons X a été décrite à partir de leur interaction avec un électron libre. En fait, les électrons de la structure ne sont pas libres mais liés aux noyaux des atomes et, dans l'approximation classique, correspondent à des oscillateurs ayant des fréquences propres. Ainsi, lorsque la fréquence du rayonnement incident est voisine de l'une de ces fréquences propres, il se produit une résonance et la diffusion devient "anormale". Le facteur de diffusion atomique prend alors une forme complexe :

$$f(\theta, \lambda) = f_0 \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) + f'(\lambda) + if''(\lambda) \quad (\text{I. 28})$$

Le terme  $f_0$  est le terme vu précédemment (diffusion de Thomson),  $f'$  et  $f''$  sont les termes dispersifs ne dépendant que de la longueur d'onde<sup>10</sup> des photons incidents. Une explication simple de ces deux termes peut être faite en utilisant un formalisme classique : pour une particule de masse  $m$  et de charge  $-e$  (l'électron) dans un champ alternatif  $E_{0i} e^{i\omega t}$  (l'onde incidente), l'équation différentielle décrivant son mouvement s'écrit :

$$\frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + g \frac{d\vec{x}}{dt} + \omega_0^2 \vec{x} = \frac{e \vec{E}_{0i}}{m} e^{i\omega t} \quad (\text{I. 29})$$

$\omega$  étant la pulsation du faisceau incident,  $\omega_0$  la pulsation propre de l'électron autour du noyau atomique, et  $g$  est un facteur d'amortissement du mouvement de la particule. Une solution non-transitoire de cette équation est :

$$\vec{x}(t) = \vec{X}_0 e^{i\omega t} \quad \text{avec} \quad X_0 = \frac{e \vec{E}_{0i}}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + ig\omega)} \quad (\text{I. 30})$$

Le moment dipolaire est obtenu en multipliant le déplacement  $x(t)$  par la charge  $e$  de la particule. Le dipôle oscillant émet une onde de même fréquence que l'onde incidente, et dont l'amplitude  $A$ , à une distance  $r$  du dipôle, est égale à<sup>11</sup> :

$$A = \frac{r_0 \omega^2 E_{0i}}{r(\omega_0^2 - \omega^2 + ig\omega)} \quad (\text{I. 31})$$

$r_0$  étant le rayon classique de l'électron.

Le facteur de diffusion d'un électron est défini comme étant le rapport de cette diffusion avec celle d'un électron libre dans les mêmes conditions, i.e.  $A_0 = \frac{-r_0}{r} E_{0i}$ . D'où le facteur de diffusion de l'électron :

$$f_e = \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_0^2 - ig\omega} = 1 + f' + if'' \quad (\text{I. 32})$$

<sup>10</sup> Il existe une dépendance de  $f'$  et  $f''$  avec  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ , mais celle-ci reste très faible, comme montré par Bergstrom *et al.* (1997).

<sup>11</sup> Cette amplitude ne tient pas compte du terme de polarisation. Elle est en fait valable dans le plan perpendiculaire au plan du champ électrique de l'onde incidente.

avec :

$$f'(\omega) = \frac{\omega_0^2(\omega^2 - \omega_0^2) - g^2\omega^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + g^2\omega^2} \quad (\text{I. 33})$$

et :

$$f''(\omega) = \frac{g\omega^3}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + g^2\omega^2} \quad (\text{I. 34})$$

Un exemple de variations de  $f'$  et de  $f''$  en fonction de la longueur d'onde est présenté en figure 9.

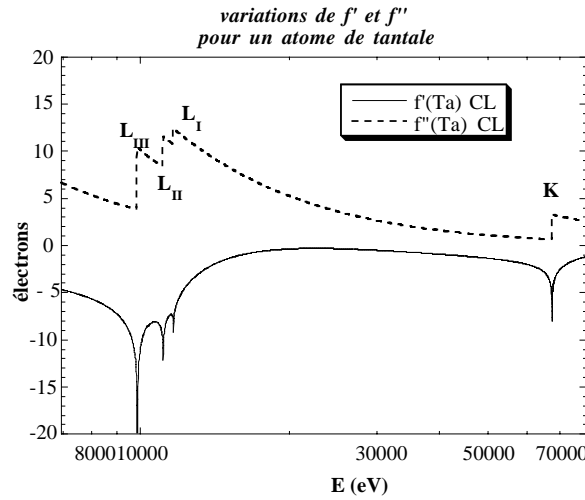


figure 9 : exemple de variations de  $f'$  et  $f''$  pour un atome de tantale, d'après Cromer et Liberman (1970). Sur la gamme d'énergie présentée, il y a plusieurs seuils d'absorption : seuil K, seuils  $L_{I, II \text{ et } III}$ .

**Nota bene** : bien que les *variations* de  $f'$  et  $f''$  ne soient importantes *qu'au voisinage d'un seuil d'absorption*, il y a toujours des termes  $f'$  et  $f''$  quel que soit l'atome considéré, et ceux-ci ne sont en général pas négligeables. Néanmoins, afin de simplifier les équations, les termes  $f'$  et  $f''$  des atomes “non anomaux”, i.e. qui ne correspondent pas au seuil d'absorption considéré, seront systématiquement omis dans les équations présentées dans cette thèse. Ils sont par contre systématiquement pris en compte dans les calculs et affinements de structure.

### I.C.1.b. Signification physique de $f'$ et $f''$ et relation de Kramers-Krönig

Le terme  $f''$  est lié à l'absorption dans le matériau : effectivement la puissance moyenne consommée lors de l'interaction s'écrit  $\langle P \rangle = \left\langle \vec{F} \cdot \dot{\vec{x}} \right\rangle$ , avec :

$$\vec{F} = e\vec{E}_{0i} \cos(\omega t) \quad (\text{I. 35})$$

et :

$$\dot{\vec{x}} = \text{Re} \left( \frac{i\omega e}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + ig\omega)} \vec{E}_{0i} e^{i\omega t} \right) = \text{Re} \left( \frac{ie}{m\omega} (1 + f' + if'') \vec{E}_{0i} e^{i\omega t} \right) = \frac{-e\vec{E}_{0i}}{m\omega} [(1 + f') \sin \omega t + f'' \cos \omega t]$$

d'où : 
$$\langle P \rangle = \frac{e^2 E_{0i}^2}{2m\omega} f'' \tag{I. 36}$$

Le terme  $f'$  est un terme de dispersion qui peut être calculé à partir du  $f''$ , via une relation de Kramers-Krönig. Cette relation entre dispersion et absorption est liée au principe de causalité, comme montré dans la figure 10 (Toll (1956)) : si on suppose qu'il est possible d'absorber une seule longueur d'onde, sans modifier les autres composantes, alors on constate que cela créerait une composante non nulle pour  $t < 0$ , i.e. avant que le paquet d'onde ne soit arrivé. Cela violerait le principe de causalité et par conséquent toute absorption d'une longueur d'onde doit s'accompagner d'un décalage des autres longueurs d'onde, donc d'un phénomène de dispersion.

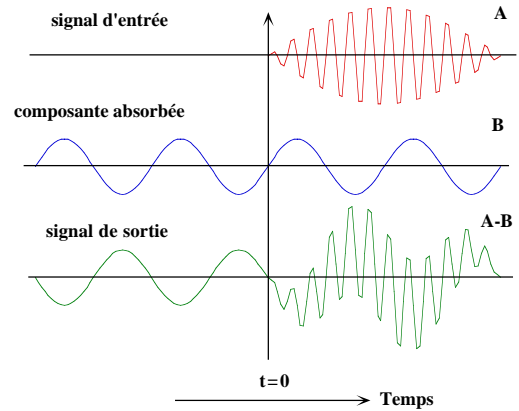


figure 10 : illustration du principe de causalité lors d'un phénomène d'absorption. (A) Soit un paquet d'onde, qui n'a pas de composante pour  $t < 0$  : si il y a absorption d'une longueur d'onde (B), alors le signal obtenu est (A-B).

Mathématiquement parlant, les relations de Kramers-Krönig s'écrivent<sup>12</sup> :

$$f'(\omega_0) = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega f''(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \tag{I. 37}$$

et :

$$f''(\omega_0) = \frac{-2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{f'(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \tag{I. 38}$$

### I.C.1.c. Structure fine

Les différents termes ( $f_0$ ,  $f'$ ,  $f''$ ) qui contribuent au facteur de diffusion atomique n'ont pour l'instant été présentés que dans le cas d'un atome isolé. Dans un matériau, ce facteur de diffusion (en fait les termes anomaux) est modifié par la présence des atomes voisins. En particulier, lorsque les photons ont une énergie supérieure à celle d'un seuil d'absorption, il peut y avoir éjection d'un photoélectron à partir d'un niveau de cœur. L'onde du photoélectron est rétrodiffusée par les atomes voisins et revient interférer avec l'onde diffusée. Cette interférence crée une modulation des sections efficaces d'absorption et de diffusion, et donc modifie les termes  $f'$  et  $f''$  en fonction de la longueur d'onde.

<sup>12</sup> P désigne la partie principale de Cauchy de l'intégrale, i.e. l'intégrale est calculée en deux parties autour de la singularité  $\omega = \omega_0$ .

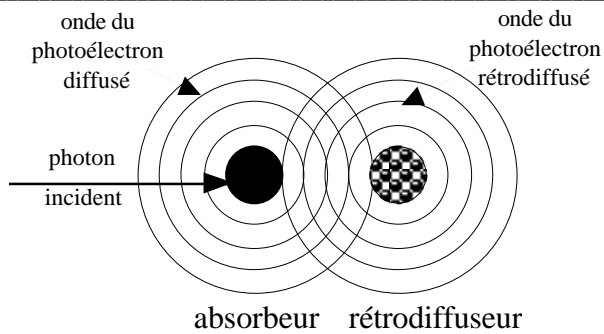


figure 11 : lors d'une absorption, le photoélectron émis est rétrodiffusé par les atomes voisins<sup>13</sup>, et l'onde rétrodiffusée vient interférer avec la densité électronique de l'atome absorbeur en modifiant l'absorption et la diffusion de cet atome.

La mesure la plus simple de cette structure fine est obtenue en absorption (voir figure 12). Le spectre d'absorption se décompose en plusieurs zones avant et après le seuil d'absorption : tout d'abord le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure, de  $-10$  à  $+50$  eV autour du seuil), qui contient une information sur la structure électronique, l'état de valence de l'atome considéré et l'influence des atomes voisins sur sa structure électronique. Plus loin (de  $50$  à  $1000$  eV après le seuil) se trouve l'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), qui permet de déterminer la distance, la nature et le nombre des atomes 1<sup>er</sup> ou 2<sup>nd</sup> voisins.

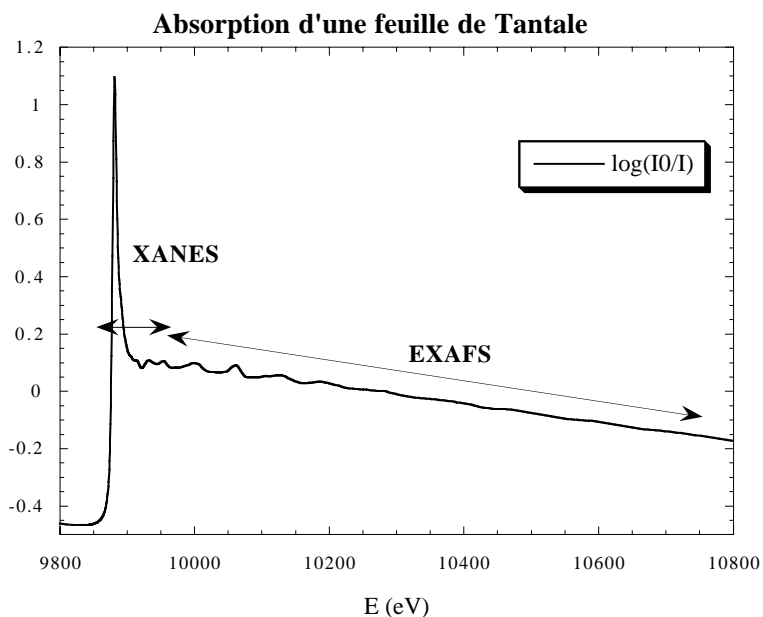


figure 12 : spectre d'absorption d'une feuille de tantale, au voisinage du seuil  $L_{III}$ . L'environnement de l'atome crée une structure fine dans le spectre, avec deux parties : XANES (près du seuil), et EXAFS (oscillations loin du seuil)

L'analyse d'un tel spectre d'absorption se fait en plusieurs étapes :

- Pour la partie XANES : détermination du décalage en énergie du seuil d'absorption (lié à la valence de l'atome considéré, la référence étant l'atome métallique), présence de structures avant seuil (pour les métaux de la première série de transition, cela peut correspondre à des transitions  $1s \rightarrow 3d$  pour un seuil K), forme de la raie blanche. Une interprétation plus complète de la partie XANES est assez complexe et demande notamment des travaux de simulation tenant compte des voisins et de la structure

<sup>13</sup> Sur cette figure seule une rétrodiffusion directe est présentée, mais l'onde peut être diffusée par plusieurs atomes voisins (diffusion multiple) avant de revenir interférer avec l'atome absorbeur.



électronique des atomes considérés. Il n'y a pas d'analyse "directe" de l'ensemble du spectre XANES, contrairement à la partie EXAFS. Un exemple de l'influence de l'environnement de l'atome sur le spectre XANES est présenté pour le vanadium dans un article de Wong *et al.* (1984).

- Pour la partie EXAFS, il est possible de faire une analyse plus directe : après extraction des oscillations EXAFS du spectre d'absorption, et normalisation par la hauteur du seuil d'absorption, le signal obtenu, appelé  $\chi$ , peut être analysé en utilisant la relation<sup>14</sup> :

$$k\chi(k) = -S_0^2 \sum_i \frac{N_i}{R_i^2} e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{\frac{-2R_i}{\lambda(k)}} |f_i(\pi, k)| \sin((2kR_i + 2\delta_{i(k)} + \varphi_{i(k)}) \quad (\text{I. 39})$$

où :

- $k$  est le nombre d'onde du photoélectron, proportionnel à la racine carrée de son énergie cinétique, donc à la racine carrée de la différence entre l'énergie du rayonnement considéré et l'énergie du seuil (énergie de liaison) :  $k \propto \sqrt{E - E_{\text{seuil}}}$
- $S_0^2$  est un terme de réduction dû à des effets multiélectroniques,  $\sigma_i^2$  est le facteur thermique qui contribue à l'amortissement du signal.  $\lambda(k)$  est le libre parcours moyen du photoélectron, qui vaut quelques angstrœms
- $\delta_{i(k)}$  et  $\varphi_{i(k)}$  sont des termes de déphasage, respectivement pour la rétrodiffusion et l'éjection du photoélectron.
- $N_i$  est le nombre de rétrodiffuseurs situés à une distance  $R_i$ , et dont l'amplitude de rétrodiffusion est  $f_i(\pi, k)$ .

En simplifiant (beaucoup), le signal EXAFS est la transformée de Fourier du nombre de voisins à la distance  $R_i$  de l'atome absorbeur, avec des termes d'amortissement et de déphasage. En partant de valeurs théoriques ou expérimentales pour les facteurs de rétrodiffusion et de déphasage, il est possible de déterminer la **distribution radiale atomique** autour de l'atome absorbeur.

Il est donc possible d'utiliser l'absorption des rayons X comme **sonde locale** autour d'un type d'atome, pour obtenir à la fois des informations structurales (position des 1<sup>ers</sup> voisins) et chimiques (valence de l'atome absorbeur). Cependant, la principale limitation de l'absorption est qu'elle effectue une mesure moyenne sur tous les atomes de même nature chimique. Donc des atomes dans des sites cristallographiques différents ne peuvent pas être directement différenciés. Cela montre l'intérêt de mesurer ces termes de structure fine non pas seulement en absorption mais également en diffraction.

---

<sup>14</sup> Pour une revue de l'EXAFS, on peut se reporter à la thèse de Michalowicz (1990) et à l'article de Lee *et al.* (1981)

## I.C.2. Diffraction anormale et DAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure)

### I.C.2.a. Principe

En réécrivant le facteur de structure en tenant compte des termes anormaux, nous obtenons :

$$F(\vec{h}) = \sum_{\text{atomes } i} \left[ f_i^0 \left( \frac{\sin\theta}{\lambda} \right) + f_i'(\lambda) + if_i''(\lambda) \right] e^{2i\pi\vec{h}\cdot\vec{r}_i} \quad (\text{I. 40})$$

Par conséquent, la mesure des intensités de diffraction sur une gamme continue de longueurs d'onde autour d'un seuil d'absorption va rendre possible la mesure des contributions de  $f'$  et  $f''$ . Les contributions des structures fine vont donc également être observables en diffraction : c'est la méthode DAFS (Stragier *et al.* (1992) ; Pickering *et al.* (1993b); Pickering *et al.* (1993a) ; Sorensen *et al.* (1994)).

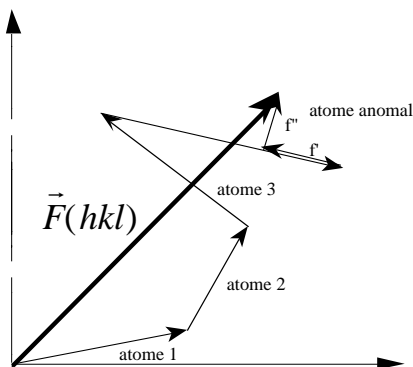


figure 13 : facteur de structure dans le plan complexe, avec un type d'atome anormal et les contributions de  $f'$  et  $f''$  correspondantes.

Supposons maintenant que nous ayons **un** type d'atome anormal, dans **deux sites** cristallographiques I et II **non équivalents**. Le facteur de structure s'écrit alors :

$$F(\vec{h}) = \left[ f_i^0 \left( \frac{\sin\theta}{\lambda} \right) + f_I'(\lambda) + if_I''(\lambda) \right] \sum_{\text{anormaux I}} e^{2i\pi\vec{h}\cdot\vec{r}_i} + \left[ f_i^0 \left( \frac{\sin\theta}{\lambda} \right) + f_{II}'(\lambda) + if_{II}''(\lambda) \right] \sum_{\text{anormaux II}} e^{2i\pi\vec{h}\cdot\vec{r}_i} + \dots \quad (\text{I. 41})$$

Par conséquent, le facteur de structure est une **combinaison linéaire des facteurs de diffusion atomiques**, avec pour pondération la somme  $\sum e^{2i\pi\vec{h}\cdot\vec{r}_i}$  sur l'ensemble des sites cristallographiques équivalents d'un atome. Il est donc possible, en mesurant plusieurs raies de diffraction et en résolvant un système d'équations linéaires, de déterminer les facteurs de diffusion atomiques individuels pour tous les atomes, et donc les termes  $f'$  et  $f''$  pour les sites I et II. Dans les cas les plus favorables, il est possible d'avoir des réflexions pour lesquelles seul un des sites anormaux (I ou II) a une contribution : cela se produit si au moins l'un des sites possède des règles d'extinction spéciales au sens des Tables Internationales de Cristallographie.

Cette méthode DAFS permet donc de combiner la **sélectivité chimique** de la diffusion anormale et la **sélectivité spatiale** de la diffraction. Une seule expérience peut permettre d'obtenir des

informations sur *l'ordre à courte distance* (autour de l'atome absorbeur) ainsi que sur *l'ordre à longue distance* (l'intensité totale de diffraction).

### I.C.2.b. Applications

La diffraction anormale a plusieurs applications : par exemple, sans s'intéresser à la structure fine, les sélectivités spatiale et chimique peuvent être utilisées pour déterminer le nombre d'atomes anormaux qui se trouvent sur différents sites cristallographiques. La méthode est alors particulièrement intéressante si la quantité d'atomes sur un au moins des sites est faible, ou si les atomes ont un nombre d'électrons voisins, car dans ce cas la diffraction seule n'est pas assez précise pour les différencier : c'est la méthode de contraste par diffraction anormale ([Moroney, 1988 #54]).

La méthode DAFS peut permettre d'extraire les termes anormaux d'un même élément sur différents sites cristallographique : par exemple séparer les contributions des atomes de fer au cœur et à l'interface d'une multicouche fer-iridium (Renevier *et al.* (1997)), ou encore séparer les termes  $f'$  et  $f''$  d'atomes de la même espèce, situés dans différents sites d'un monocristal (figure 14).

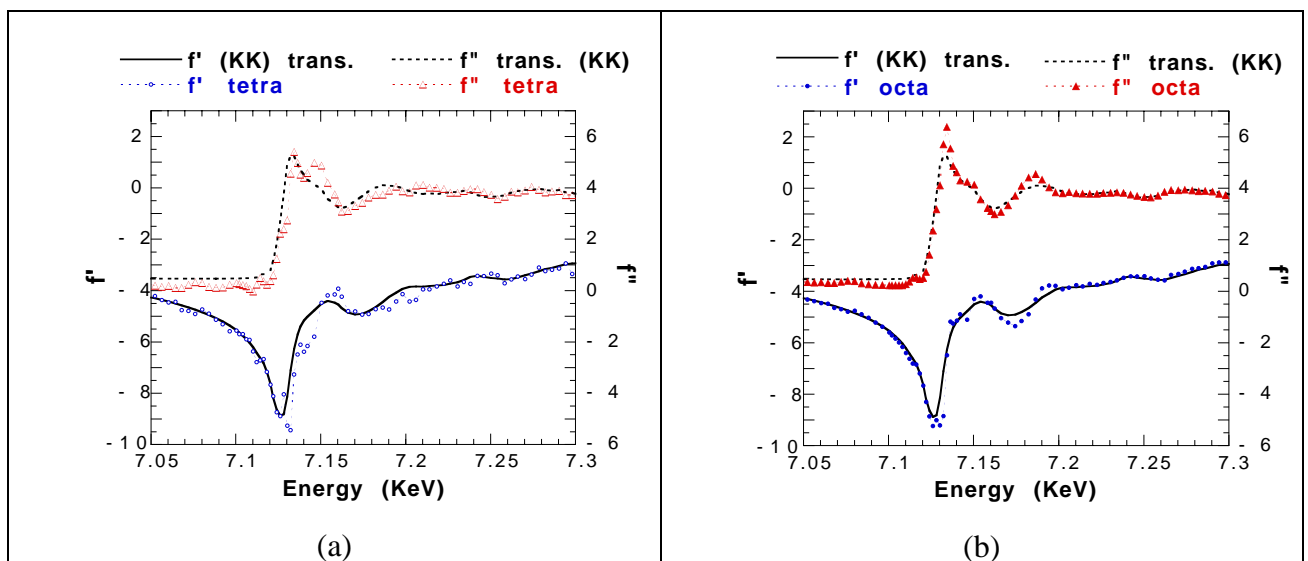


figure 14 : termes anormaux des atomes de fer dans un cristal d'Hexaferrite : les termes  $f'$  et  $f''$  peuvent être séparés par la méthode DAFS pour les sites tétraédriques (a) et les sites octaédriques (b). Sur chaque graphe, en plus du terme anormal du site, est présenté le terme  $f''$  "moyen" des deux sites, mesuré en absorption, et le terme  $f'$  moyen obtenu à partir du précédent par transformée de Kramers-Krönig (Vacinova (1995) ; Vacinova *et al.* (1996)).

### I.C.3. Phasage par diffraction anormale

Reprenons le problème de l'équivalence de paires de Friedel, présenté en figure 7, mais en tenant compte des termes anormaux. Le diagramme correspondant est représenté en figure 15 : les

deux réflexions symétriques ne sont plus équivalentes du fait des contributions anormales  $f'$  et  $f''$ , et notamment leurs intensités sont différentes. Cette différence d'intensités est plus généralement présente sur les *paires de Bijvoet* : ce sont les paires de réflexions symétriques (selon le groupe d'espace du cristal), dont les phases des facteurs de structure sont opposées. Les termes anormaux permettent de différencier ces réflexions symétriques, et apportent ainsi une information sur la phase du facteur de structure  $F(hkl)$ .

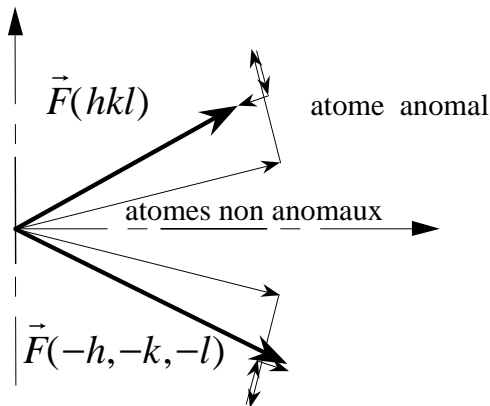


figure 15 : Facteurs de structure de deux paires de Friedel en tenant compte des termes anormaux.

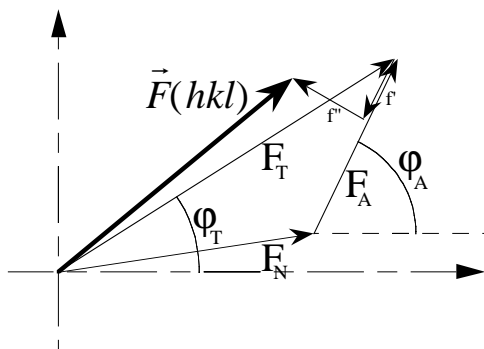


figure 16 : décomposition du facteur de structure pour une expérience de diffraction anormale.

L'utilisation de la diffraction anormale pour la détermination de la phase utilise des mesures d'intensités diffractées à plusieurs longueurs d'onde. Les atomes sont séparés en deux catégories : N (non-anormaux)<sup>15</sup>, et A (anormaux). La décomposition du facteur de structure est celle présentée en figure 16.

Dans cette figure sont représentés :

\*  $F_N$  : facteur de structure total des atomes "normaux"

\*  $F_A$  : contribution "normale" des atomes anormaux

$$\text{(i.e. } F_A = \sum_{\text{atomes anormaux}} f_i^0 \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) e^{2i\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_i} \text{)}$$

\*  $F_T$  : somme de  $F_N$  et de  $F_A$

Le facteur de structure complet peut alors s'écrire :

<sup>15</sup> Au seuil d'absorption du Fer (par exemple), seuls les atomes de fer sont considérés comme anormaux, bien que les autres atomes du matériau aient aussi des contributions anormales.

$$\bar{F}(hkl) = |F_T| e^{i\varphi_T} + \frac{|F_A|}{f_A^0} (f' + if'') e^{i\varphi_A} \quad (\text{I. 42})$$

Et l'intensité diffractée est donc proportionnelle à :

$$I \propto |F_T|^2 + \left(\frac{|F_A|}{f_A^0}\right)^2 (f'^2 + f''^2) + 2 \frac{|F_T F_A|}{f_A^0} (f' \cos(\varphi_T - \varphi_A) + f'' \sin(\varphi_T - \varphi_A)) \quad (\text{I. 43})$$

Cette formule implique qu'en fonction de la différence de phase<sup>16</sup>  $\Delta\varphi = \varphi_T - \varphi_A$ , les variations d'intensité en fonction de la longueur d'onde vont soit suivre les variations de  $f'$  ( $\Delta\varphi \approx 0$  ou  $\pi$ ), ou suivre les variations de  $f''$  ( $\Delta\varphi \approx \pm \frac{\pi}{2}$ ). Plus généralement, si les valeurs de  $f'$  et de  $f''$  en fonction de la longueur d'onde sont connues, nous pouvons déterminer les valeurs de  $F_T$ ,  $F_A$  et  $\Delta\varphi$ . Il suffit pour cela de mesurer l'intensité diffractée pour chaque réflexion, à au moins trois longueurs d'onde. Le raisonnement est donc inverse par rapport à la méthode DAFS : dans cette dernière la composition du facteur de structure est supposée connue, et nous cherchons à déterminer les structures fines de  $f'$  et  $f''$ .

## ***I.D. Applications de la diffraction anormale pour la détermination de structures "complexes"***

### **I.D.1. Molécules biologiques : la méthode MAD<sup>17</sup> (Multiwavelength Anomalous Diffraction)**

Les molécules biologiques sont des édifices complexes, dont les dimensions vont de quelques dizaines à plusieurs milliers d'angströms, comprenant de quelques centaines à des centaines de milliers d'atomes. En plus du nombre d'atomes, les molécules cristallisées présentent généralement moins de symétrie que les cristaux inorganiques, et la densité électronique y est peu contrastée, car les atomes constituant la très grande majorité de la structure sont les atomes d'hydrogène, de carbone, d'azote et d'oxygène, avec éventuellement des atomes de phosphore, de soufre, et de métaux pour les métalloprotéines.

Des méthodes spécifiques aux molécules biologiques ont été développées pour la détermination de leurs structures (voir le chapitre IV pour une présentation rapide de ces méthodes). Aujourd'hui, une des méthodes importantes utilisées pour la détermination de structure de ces cristaux est la diffraction anormale, appliquée avec la méthode MAD.

Cette méthode consiste à mesurer, pour un cristal comprenant un atome ayant un seuil d'absorption dans le domaine des rayons X, l'intensité diffractée à plusieurs longueurs d'onde autour

---

<sup>16</sup> Les termes anormaux  $f'$  et  $f''$  étant en général inférieur à 10% de  $f^0$ , le terme  $\left(\frac{|F_A|}{f_A^0}\right)^2 (f'^2 + f''^2)$  est généralement négligeable devant les termes faisant intervenir  $\Delta\varphi$ .

<sup>17</sup> Seule une description sommaire de la méthode MAD est présentée ici. Pour un aperçu moins succinct de la méthode appliquée aux cristaux de protéines, se reporter au chapitre IV.

du seuil de cet atome. Les longueurs d'onde utilisées autour du seuil peuvent être prises parmi : les longueurs d'onde loin avant et après le seuil, ou au maximum de  $f'$  et au maximum de  $f''$ .

Une approche algébrique a été développée par [Karle, 1980 #75] pour l'analyse des données multi-longueurs d'onde. La décomposition du facteur de structure au carré (donc de l'intensité) peut s'écrire, en utilisant le formalisme usuel proposé par Hendrickson (1985) :

$$\left| {}^\lambda F(\vec{h}) \right|^2 = \left| {}^0 F_T \right|^2 + a(\lambda) \left| {}^0 F_A \right|^2 + b(\lambda) \left| {}^0 F_T \right| \left| {}^0 F_A \right| \cos({}^0 \varphi_T - {}^0 \varphi_A) + c(\lambda) \left| {}^0 F_T \right| \left| {}^0 F_A \right| \sin({}^0 \varphi_T - {}^0 \varphi_A) \quad (\text{I. 44})$$

les termes avec un "0" en exposant gauche étant les termes indépendants de la longueur d'onde, et :

$$b(\lambda) = 2 \frac{{}^\lambda f'}{f^0(\vec{h})} \quad c(\lambda) = 2 \frac{{}^\lambda f''}{f^0(\vec{h})}$$

$$a(\lambda) = \frac{1}{4} (b^2(\lambda) + c^2(\lambda))$$

La différence de Bijvoet (différence entre les intensités des deux réflexions constituant la paire de Bijvoet) s'écrit :

$$\left| {}^\lambda F(+\vec{h}) \right|^2 - \left| {}^\lambda F(-\vec{h}) \right|^2 = 2c(\lambda) \left| {}^0 F_T \right| \left| {}^0 F_A \right| \sin({}^0 \varphi_T - {}^0 \varphi_A) \quad (\text{I. 45})$$

La différence dispersive est la différence des intensités d'une même réflexion à deux longueurs d'onde<sup>18</sup> :

$$\left| {}^{\lambda_1} F(\pm\vec{h}) \right|^2 - \left| {}^{\lambda_2} F(\pm\vec{h}) \right|^2 = 2 \frac{{}^{\lambda_1} f' - {}^{\lambda_2} f'}{f^0(\vec{h})} \left| {}^0 F_T \right| \left| {}^0 F_A \right| \cos({}^0 \varphi_T - {}^0 \varphi_A) \quad (\text{I. 46})$$

où  $F(\pm\vec{h})$  représente la moyenne de  $F(\vec{h})$  et de  $F(-\vec{h})$ . Les deux relations (I-45) et (I-46) permettent d'obtenir une information sur le sinus et le cosinus de  $\Delta\varphi$  respectivement, i.e. des informations orthogonales sur la différence de phase. C'est la combinaison de ces informations qui permet une détermination de la différence de phase avec une bonne précision.

Le calcul de  $F_T$ ,  $F_A$  et  $\Delta\varphi$  est effectué à partir de ces équations, en utilisant les valeurs connues<sup>19</sup> de  $a(\lambda)$ ,  $b(\lambda)$  et  $c(\lambda)$ . Les valeurs obtenues de  $F_A$  permettent alors de déterminer les positions des atomes anomaux, donc de calculer les valeurs de  ${}^0\varphi_A$  et d'en déduire celle de  ${}^0\varphi_T$ . L'amplitude  $F_T$  et la phase  ${}^0\varphi_T$  du facteur de structure étant connue, il est alors possible de calculer la densité électronique du cristal<sup>20</sup>, puis d'en déduire les arrangements moléculaires dans la maille. (se reporter au chapitre IV pour avoir un exemple)

<sup>18</sup> Le terme en  $a(\lambda)$  est négligé ici.

<sup>19</sup> Le facteur de diffusion atomique  $f^0$  est bien sûr connu, et les termes anomaux  $f'$  et  $f''$  doivent être mesurés précisément pour l'atome anormal dans son environnement dans le cristal, par exemple en mesurant un spectre d'absorption du cristal en mode fluorescence.

<sup>20</sup> Les données enregistrées en diffraction laissent en fait une ambiguïté sur la structure, pour laquelle deux énantiomorphes sont possibles. Cela est dû à l'ambiguïté sur l'indexation des réflexions, pour lesquelles il est possible de choisir  $(h, k, l)$  ou  $(-h, -k, -l)$ .

## I.D.2. Structures modulées

### I.D.2.a. Présentation

Bien qu'une grande partie des cristaux connus aient une structure tripériodique, il existe de nombreuses familles de cristaux qui s'écartent de ces lois : parmi les plus connus, nous trouvons les cristaux liquides (périodicité à 1 ou 2 dimensions), les quasicristaux (ordre à longue distance sans périodicité tridimensionnelle), et les cristaux incommensurables. Ce sont des cristaux de cette dernière famille qui ont été étudiés dans cette thèse.

La description des cristaux incommensurables peut se faire en les considérant comme des cristaux tridimensionnels périodiques, auxquels se rajoute une modulation de la structure atomique avec une période qui n'est pas celle du réseau élémentaire. Cette modulation se fait avec une période définie, et dans le cas où celle-ci n'est pas commensurable avec le réseau initial, le cristal est alors incommensurable<sup>21</sup>. On peut distinguer différents types de modulations :

- *Modulation de population* : les atomes restent aux positions définies par le réseau tripériodique, mais les populations d'un ou plusieurs atomes varient en fonction de la maille, avec une nouvelle périodicité.
- *Modulation "displacive"* : ce sont les atomes qui s'écartent (légèrement) de leur position initiale, avec une période différente de la période du réseau. Ce genre de modulation joue un rôle très important en physique du solide. L'archétype de ces modulations est celle qui intervient lors de la transition de Peierls, que nous présenterons dans le chapitre V.

Ces structures sont assez complexes, car bien que le nombre d'atomes soit en général très inférieur à ceux des protéines, la modulation de la structure rend leur caractérisation structurale difficile. C'est pour cela que nous avons essayé de les étudier à l'aide de diffraction anormale. Nous allons tout d'abord décrire les propriétés de diffraction d'un cristal incommensurable, en nous limitant aux modulations displacives.

### I.D.2.b. Diffraction par une structure modulée "displacive"

Soit un cristal présentant une modulation incommensurable. Pour simplifier nous ne ferons pas apparaître les facteurs d'agitation thermique de chacun des atomes, qui sont inchangés par rapport à une structure non modulée<sup>22</sup>. On considère l'atome  $i$  situé dans la maille  $j$ , dont la position non modulée est  $\vec{r}_i^0 + \vec{R}_j$ . En rajoutant une modulation displacive sinusoïdale, sa position devient :

$$\vec{r}_{i,j} = \vec{r}_i^0 + \vec{R}_j + \vec{\mu}_i \sin(2\pi\vec{q} \cdot (\vec{r}_i^0 + \vec{R}_j) - \varphi_i) \quad (\text{I. 47})$$

<sup>21</sup> Dans le cas contraire (phase commensurable), l'étude de la phase modulée peut aussi se faire en utilisant une grande maille qui correspond à la plus petite période commune entre le réseau de base et la modulation.

<sup>22</sup> Si on suppose (première approximation) que les facteurs thermiques ne sont pas, eux, modulés.

où  $\vec{q}$  est la direction de propagation de la modulation incommensurable,  $\vec{\mu}_i$  le vecteur définissant la direction de modulation de l'atome  $i$  (la polarisation de la modulation), et  $\varphi_i$  la phase de modulation de l'atome  $i$ .

L'amplitude diffusée par l'atome  $i$  en un vecteur  $\vec{k}$  du réseau réciproque va donc être proportionnelle à :

$$\sum_{\text{mailles } j} f_i(\vec{k}) \exp\left\{2i\pi\vec{k} \cdot [\vec{r}_i^0 + \vec{R}_j + \vec{\mu}_i \sin(2\pi\vec{q} \cdot (\vec{r}_i^0 + \vec{R}_j) - \varphi_i)]\right\} \quad (\text{I. 48})$$

Soit encore :

$$f_i(\vec{k}) e^{2i\pi\vec{k} \cdot \vec{r}_i^0} \sum_{\text{mailles } j} e^{2i\pi\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \exp\left\{2i\pi\vec{k} \cdot \vec{\mu}_i \sin(2\pi\vec{q} \cdot (\vec{r}_i^0 + \vec{R}_j) - \varphi_i)\right\} \quad (\text{I. 49})$$

Or :

$$e^{iz \sin \alpha} = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} e^{-im\alpha} J_{-m}(z) \quad (\text{I. 50})$$

D'où finalement la contribution à la diffusion de l'atome  $i$  :

$$f_i(\vec{k}) e^{2i\pi\vec{k} \cdot \vec{r}_i^0} \sum_m J_{-m}(2\pi\vec{k} \cdot \vec{\mu}_i) e^{im(\varphi_i - 2\pi\vec{q} \cdot \vec{r}_i^0)} \sum_{\text{mailles } j} e^{2i\pi(\vec{k} - m\vec{q}) \cdot \vec{R}_j} \quad (\text{I. 51})$$

où  $J_m$  est la fonction de Bessel de premier type et d'ordre  $m$ . La somme sur l'ensemble des mailles  $j$  mène à un peigne de Dirac, qui est non nul et égal au nombre total de mailles du cristal aux seuls points  $\vec{k}$  de l'espace réciproque tels que :

$$\vec{k} = \vec{h} + m\vec{q}$$

où  $\vec{h}$  est un nœud du réseau réciproque tel que  $\vec{h} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$  avec  $h, k, l$  et  $m$  entiers. Le réseau réciproque présente donc des réflexions satellites supplémentaires autour des réflexions principales (figure 17).

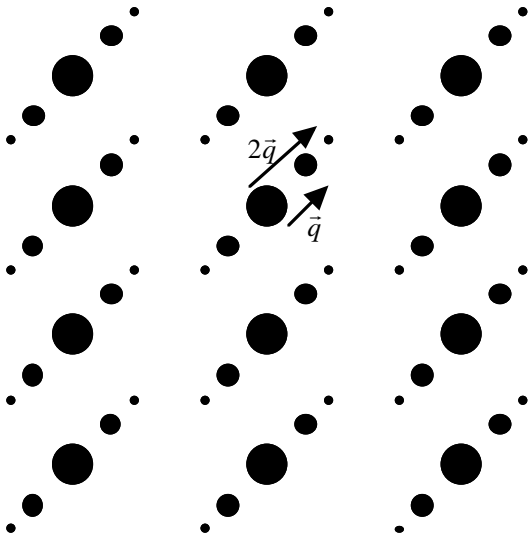


figure 17 : réseau réciproque d'une structure modulée, avec raies principales et satellites (ici 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> ordre)

Le facteur de structure résultant, en tenant compte de l'ensemble des atomes vaut alors<sup>23</sup> :

<sup>23</sup> Le facteur  $(-1)^m$  vient du fait que  $J_{-m}(x) = (-1)^m J_m(x)$



$$F(\vec{h} + m\vec{q}) = \sum_{\text{atomes } i} f_i(\vec{h} + m\vec{q}) e^{2i\pi\vec{h} \cdot \vec{r}_i^0} J_m(2\pi(\vec{h} + m\vec{q}) \cdot \vec{\mu}_i) (-1)^m e^{im\varphi_i} \quad (\text{I. 52})$$

En particulier, si la modulation est **acoustique**, i.e. avec des mouvements identiques pour des atomes proches (soit pour tous les atomes  $\vec{\mu}_i = \vec{\mu}$  et  $\varphi_i = \varphi$ ), alors le facteur de structure devient :

$$F(\vec{h} + m\vec{q}) = (-1)^m J_m(2\pi(\vec{h} + m\vec{q}) \cdot \vec{\mu}) e^{im\varphi} \sum_{\text{atomes } i} f_i(\vec{h} + m\vec{q}) e^{2i\pi\vec{h} \cdot \vec{r}_i^0} \quad (\text{I. 53})$$

Dans ce dernier cas, le facteur de structure d'une réflexion satellite ou principale est directement proportionnel au facteur de structure du cristal non modulé :

$$F_{\text{modulée}}(\vec{h} + m\vec{q}) = \left[ (-1)^m J_m(2\pi(\vec{h} + m\vec{q}) \cdot \vec{\mu}) e^{im\varphi} \right] F_{\text{non modulée}}(\vec{h})$$

### I.D.2.c. Utilisation de la diffraction anormale

L'utilisation de la diffraction anormale dans le cas des structures modulées est légèrement différente de celle pour les composés biologiques : en général, la structure dans la phase non modulée (à haute température), ou du moins un modèle assez proche de la réalité, est connu. Par conséquent, l'information recherchée concerne essentiellement la modulation de la structure. Or nous avons vu (§I.D.2.b) que les structures modulées étaient caractérisées par l'apparition en diffraction de **réflexions satellites** caractéristiques de la modulation. Ces réflexions sont une source d'information spécifique sur la modulation, et une analyse des déplacements atomiques peut donc être effectuée en rassemblant toutes les informations sur ces réflexions, i.e. à la fois sur leur **phase et leur intensité**. Les réflexions principales sont *également* une source d'information sur la modulation, mais le facteur de structure des réflexions principales reste très proche de ce qu'il est dans la phase non modulée.

Le phasage sur une structure modulée va donc reposer essentiellement sur les réflexions satellites. Contrairement à l'approche pour les cristaux biologiques, où une collecte complète est réalisée, il est plus intéressant faire ici une *collecte spécifique sur les réflexions les plus sensibles*. Afin d'obtenir une meilleure sensibilité anormale, et dans la mesure où les structures inorganiques supportent en général sans dommage le flux des rayons X, la collecte peut s'effectuer à des longueurs d'onde multiples au voisinage du seuil d'absorption, voire à plusieurs seuils d'absorption.

Une fois les réflexions collectées, intégrées et corrigées<sup>24</sup>, l'exploitation des données diffère de celui d'une expérience MAD classique. Une collecte complète n'est en général pas réalisée, et il n'est donc pas possible de calculer une carte de densité électronique du cristal (d'autant que cela mélangerait les données non modulées et modulées, et la spécificité de la méthode serait perdue). L'analyse des données s'effectue plutôt en affinant les paramètres de la modulation, i.e. la direction

<sup>24</sup> La correction d'absorption notamment est plus cruciale que lors d'une expérience sur des cristaux biologiques, du fait de la plus forte absorption du matériau et de la proportion plus grande de diffuseurs anormaux.

et l'amplitude de déplacement des atomes, en fonction des intensités multi-longueurs d'onde des réflexions satellites.

### ***I.E. Autres méthodes de détermination de la phase***

Nous n'avons abordé ici que la diffraction anormale multi-longueurs d'onde au voisinage d'un seuil comme outil pour la détermination de la phase. Il existe néanmoins d'autres approches : ainsi il est possible de mesurer les intensités à plusieurs longueurs d'onde, mais en utilisant des sources conventionnelles de rayons X (Chapuis (1985)). Il est également possible d'utiliser l'information de diffraction anormale enregistrée à une seule longueur d'onde (Karle (1991)), combinée avec un remplacement isomorphe.

Enfin, il est possible de mesurer les différences de phase entre réflexions distinctes, en utilisant le phénomène de diffraction multiple où plusieurs réflexions interfèrent différemment suivant leur phases respectives (voir l'article de Weckert et Hümmel (1997)).

### ***I.F. Conclusion***

Dans ce chapitre nous avons présenté la diffraction des rayons X dans ses grandes lignes, en tant que principale méthode de détermination de structure pour les phases cristallines. En particulier, nous avons vu que les méthodes classiques de détermination de structure, par affinement "classique" des intensités ou par l'utilisation des méthodes directes, ne permettaient pas toujours la détermination de structure. Cela peut être pallié par une détermination expérimentale de la phase en utilisant la diffraction anormale. Cette méthode requiert de mesurer des intensités diffractées à plusieurs longueurs d'onde, deux ou plus pour les études MAD sur des cristaux biologique, et plusieurs centaines (variation continue) pour les études DAFS. Dans ce dernier cas, l'information obtenue ne se limite pas à une information de phase, mais permet une information sélective sur la valence et l'environnement des différents atomes anomaux.

Un des inconvénients de ces méthodes est qu'elles requièrent des mesures à plusieurs longueurs d'onde, au voisinage du seuil d'absorption d'un élément du cristal. Ce type d'expérience ne peut donc se faire qu'en utilisant le rayonnement synchrotron, où la longueur d'onde peut être sélectionnée à volonté dans un large domaine pour se placer au voisinage des seuils d'absorption de différents éléments (de 0.1 à quelques Å). Or les mesures de diffraction à de multiples longueurs d'onde prennent du temps, et ce temps de faisceau sur synchrotron est limité. En outre, les mesures pour chaque longueur d'onde ne sont pas mesurées simultanément, plusieurs erreurs peuvent donc s'introduire dans les données collectées : le cristal peut se dégrader (cas des cristaux biologiques), ou les conditions de mesure peuvent avoir changé (cas des transitions de phase). C'est pour ces raisons qu'il est intéressant de considérer la méthode de diffraction dispersive, qui permet

---

d'enregistrer des intensités diffractées simultanément sur une petite bande passante de longueurs d'onde. Le chapitre suivant présente cette technique.

## Bibliographie

- Bergstrom, P. M. J., Lynn Kissel, R. H., Pratt, R. H. et Costecu, A. (1997), *Investigation of the angle dependence of the photon-atom anomalous scattering factors*, Acta Cryst. **A53**, 7-14.
- Brown, P. J., Fox, A. G., Maslen, E. N., O'Keefe, M. A., Sabine, T. M. et Willis, B. T. M., in *International Tables for Crystallography; Vol. B*, édité par A.J.C. Wilson (Kluwer Academic Publishers, 1992).
- Chapuis, G. (1985), *Solving crystal structures using several wavelengths from conventionnal sources. Anomalous scattering by Holmium*, Acta Cryst. **A41**, 274-278.
- Cromer, D. T. et Liberman, D. A. (1970), *Relativistic Calculations of Anomalous Scattering Factors for X Rays*, The Journal of Chemical Physics **53**, 1891-1898.
- Giacovazzo, C., in *Fundamentals of Crystallography*; , édité par C. Giacovazzo (Oxford University Press, 1992).
- Hendrickson, W. A. (1985), Trans. Am. Crystallogr. Assoc. **21**, 11.
- James, R. J. (1965), *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays.*, Cornell University Press.
- Kahn, R., Fourme, R., Gadet, A., Janin, J., Dumas, C. et André, D. (1982), *Macromolecular Crystallography with Synchrotron Radiation : Photographic Data Collection and Polarization Correction*, J. Appl. Cryst. **15**, 330-337.
- Karle, J. (1991), *Some additional features of one-wavelength anomalous dispersion*, Acta Cryst. **A47**, 537-543.
- Lee, P. A., Citrin, P. H., Eisenberger, P. et Kincaid, B. M. (1981), *Extended X-ray absorption fine structure. Its strength and limitations as a structural tool*, Rev. Mod. Physics **53**, 769-805.
- McIntyre, G. J. et Stansfield, R. F. D. (1988), *A General Lorentz Correction for Single-Crystal Diffractometers*, Acta Cryst. **A44**, 257-262.
- Michalowicz, A., Thèse de l'Université de Paris Val de Marne (1990).
- Pickering, I. J., Sansone, M., Marsch, J. et George, G. N. (1993a), *Site-Specific X-ray Absorption Spectroscopy using DIFFRAXAFS.*, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 206-208.
- Pickering, I. J., Sansone, M., Marsch, J. et George, G. N. (1993b), *Diffraction Anomalous Fine Structure: A New Technique for Probing Local Atomic Environment.*, J. Am. Chem. Soc. **115**, 6302-6311.
- Renevier, H., Hodeau, J. L., Wolfers, P., Andrieu, S., Weigelt, J. et Frahm, R. (1997), *Selective Study of Fe Atoms at the Interfaces of an Fe/Ir(100) Superlattice by Means of Diffraction Anomalous Fine Structure*, Physical Review Letters **78(14)**, 2775-2778.
- Sorensen, L. B., Cross, J. O., Newville, M., Ravel, B., Rehr, J. J., Stragier, H., Bouldin, C. E. et Woicik, J. C., in *Resonant Anomalous X-ray Scattering. Theory and applications.*; , édité par C.J. Sparks G. Materlik, K. Fisher (Eds.) (1994), p. 389-420.
- Stragier, H., Cross, J. O., Rehr, J. J. et Sorensen, L. B. (1992), *DAFS : a new X-ray structural technique*, Phys. Rev. Lett. **21**, 3064-3067.
- Toll, J. S. (1956), *Causality and the dispersion relation : logical foundations*, Phys. Rev. **104**, 1760.
- Vacinova, J., *Etudes Structurales des Oxydes de Platine par les Méthodes de Diffusion Anomale et de DAFS.*, Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I (1995).
- Vacinova, J., Hodeau, J. L., Wolfers, P., Lauriat, J. P. et Elkaïm, E. (1996), *Use of Anomalous Diffraction, DAFS and DANES Techniques for Site-Selective Spectroscopy of Complex Oxides*, J. Synchrotron Rad. **2**, 236-244.
- Weckert, E. et Hümmel, K. (1997), *Multiple-beam X-ray diffraction for physical determination of reflection phases and its applications*, Acta Cryst. **A53**, 108-143.
- Willis, B. T. M. et Pryor, A. W. (1975), *Thermal Vibrations in Crystallography*, Cambridge University Press,
- Wong, J., Lytle, F. W., Messmer, R. P. et Maylotte, D. H. (1984), *K-edge absorption spectra of selected vanadium compounds*, Phys.

R e v .

B

3

0,

5 5 9 6 - 5 6 1 0 .



## **Chapitre II**

### **Diffraction dispersive**

<b>II.A. Dispositif expérimental .....</b>	<b>38</b>
II.A.1. Principes de l'optique dispersive en énergie .....	38
II.A.1.a. Monochromateur .....	38
II.A.1.b. Géométrie de Bragg.....	39
II.A.1.c. Géométrie de Laue.....	41
II.A.1.d. La ligne ID24 de l'ESRF.....	41
II.A.1.e. Utilisation en diffraction .....	43
II.A.2. Dispositif expérimental complémentaire pour la diffraction dispersive.....	44
II.A.2.a. Goniomètre .....	44
II.A.2.b. Détecteur bidimensionnel.....	45
Plaque imageante (imaging plate ou IP).....	45
Détecteur CCD (Charge Coupled Device) .....	46
II.A.2.c. Système de fentes en "peigne" .....	47
II.A.2.d. Dispositif expérimentaux.....	48
<b>II.B. Application pour les études de diffraction anormale : exemple de <math>(\text{TaSe}_4)_2\text{I}</math>.....</b>	<b>49</b>
II.B.1. Réglage du point focal.....	49
II.B.2. DDAFS : ligne continue en énergie .....	50
II.B.2.a. Mode opératoire .....	50
II.B.2.b. Exemple d'intégration.....	53
II.B.2.c. Qualité des données DDAFS.....	54
II.B.2.d. Résolution en énergie .....	55
II.B.3. SMAD : mode discret en énergie .....	55
II.B.3.a. Mode opératoire .....	55
II.B.3.b. Exemple d'intégration.....	57
II.B.3.c. Résolution en énergie .....	58
<b>II.C. Stratégie pour le phasage : DDAFS ou SMAD ? .....</b>	<b>58</b>
<b>II.D. Exemple de phasage sur <math>(\text{TaSe}_4)_2\text{I}</math> à température ambiante .....</b>	<b>59</b>
II.D.1. Détermination des paramètres $f'$ et du $f''$ du tantale dans $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ .....	59
II.D.2. Protocole de phasage.....	61
II.D.3. Résultats .....	62
<b>II.E. Conclusion.....</b>	<b>64</b>

## Introduction

Dans le premier chapitre, nous avons évoqué rapidement les techniques d'absorption des rayons X que sont le XANES et l'EXAFS. Ces techniques permettent l'étude sélective d'un élément d'un cristal, avec une information sur la valence de l'atome et sur la position de ses voisins. Afin de pouvoir utiliser cette technique d'analyse structurale pour des études dépendantes du temps (cinétique), une optique dispersive en énergie a été mise au point il y a vingt ans (Lemonnier *et al.* (1978)), permettant une mesure simultanée de l'absorption sur une bande d'énergie.

L'idée d'utiliser cette optique en diffraction a été donnée pour des matériaux biologiques (Arndt *et al.* (1982)) mais ce n'est que récemment qu'une étude comparative avec des méthodes classiques a été menée (Hodeau *et al.* (1995) ; Finkelstein et Sutton (1994)). Ces études ont montré les possibilités d'utilisation de la diffraction dispersive, notamment pour la diminution des erreurs systématiques de mesures multi-énergie, et pour l'étude de transition de phases. Un des objectifs de cette thèse était d'affiner la technique dans un but plus quantitatif.

Dans ce chapitre, nous commencerons par présenter les dispositifs optiques qui permettent d'obtenir le faisceau dispersif sur une ligne synchrotron, en particulier sur la ligne ID24 de l'ESRF sur laquelle toutes les expériences dispersives de cette thèse ont été effectuées. L'utilisation d'une telle ligne pour une expérience de diffraction nécessite un dispositif expérimental spécifique, que nous avons développé au laboratoire. Nous présenterons les différents éléments du montage utilisé lors de nos expériences.

Nous présenterons ensuite un exemple d'application de cette méthode en développant les deux modes de mesure que nous avons mis au point : le premier (DDAFS) permet de collecter les intensités diffractées sur une gamme continue de longueurs d'onde, alors que le second (SMAD) permet de collecter les intensités à quelques longueurs d'onde. Cette thèse s'intéressant à la détermination de structure, nous comparerons ces deux protocoles expérimentaux par rapport à la diffraction anormale, quel que soit le type de matériau envisagé. Enfin, en utilisant comme exemple l'étude de  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$  à température ambiante, nous donnerons un exemple de détermination de phase par diffraction dispersive.



## II.A. Dispositif expérimental

### II.A.1. Principes de l'optique dispersive en énergie

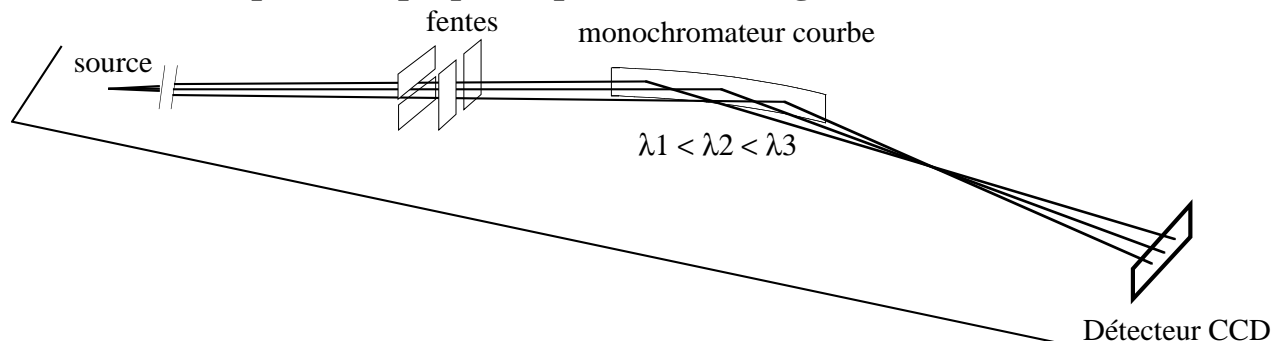


figure 1 : schéma d'une ligne d'absorption avec optique dispersive.

#### II.A.1.a. Monochromateur

L'élément essentiel sur une ligne avec optique dispersive (figure 1) est bien sûr le monochromateur courbe<sup>1</sup>, qui permet de faire diffracter simultanément une bande continue d'énergie et de focaliser le faisceau sur l'échantillon. Une telle optique sépare et disperse les énergies pour les focaliser sur un échantillon et permettre ainsi des études de type absorption, en parallèle sur toutes les énergies. Il est impératif pour ces études que tous les points de l'échantillon reçoivent un faisceau avec une distribution homogène d'énergies. En outre, le point focal doit être petit, dans la mesure où les échantillons peuvent être inhomogènes (poudres) ou petits (expérience en haute pression). D'un point de vue purement géométrique, en supposant que la source du rayonnement synchrotron (S) est ponctuelle, il est possible de focaliser toutes les énergies du faisceau incident en un même point (F) si les plans réflecteurs<sup>2</sup> du cristal monochromateur sont tangents à une ellipse de foyers (S) et (F) (voir figure 2).

<sup>1</sup> Les monochromateurs utilisés pour des expériences monochromatiques sont également courbés, afin de focaliser le faisceau sur l'échantillon avec un flux important. Dans le cas de l'optique dispersive, ce monochromateur est "surcourbé", afin d'obtenir la diffraction sur une bande continue de longueurs d'onde.

<sup>2</sup> Suivant l'angle de coupe choisi pour la découpe du monochromateur, les plans réflecteurs ne sont pas toujours parallèles à la surface du monochromateur.

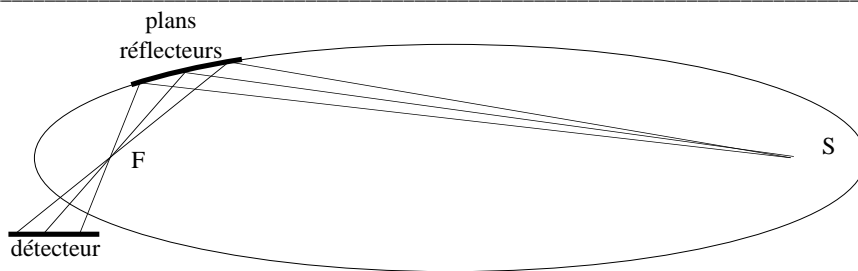


figure 2 : schéma idéal pour la focalisation ponctuelle de toutes les énergies du faisceau dispersif : la source du rayonnement synchrotron S et le point focal F de convergence du faisceau sont les deux foyers d'une ellipse tangente aux plans réflecteurs du monochromateur.

L'obtention, pour la courbure du cristal monochromateur, de cette géométrie elliptique idéale est complexe. La configuration la plus simple, utilisant un cristal triangulaire courbé par une pression à son apex (pointe), donne une courbure circulaire au cristal (Lemonnier *et al.* (1978)). L'approximation à l'ellipse est assez bonne car la taille du cristal (typiquement 15 cm) est petite devant les distances monochromateur-point focal (1.5 à 3 m) et source-monochromateur (30 m). Le cercle osculateur du monochromateur, de rayon R, est appelé cercle de Rowland.

Il est possible d'améliorer cette géométrie afin d'obtenir une courbure elliptique. Au moins deux méthodes ont été utilisées pour cela : la première consiste à modifier légèrement la coupe du cristal monochromateur triangulaire (Tolentino et Baudalet (1990)) afin d'éliminer les aberrations chromatiques. La deuxième méthode utilise un cristal monochromateur de forme rectangulaire, qui est incurvé en deux points par quatre courbeurs (Allen *et al.* (1993)) ; afin de réduire les défauts de focalisation, la forme rectangulaire du cristal peut être légèrement modifiée (Pellicer-Porres *et al.* (1998)) ; le point focal obtenu peut alors avoir une largeur totale de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$ .

II.A.1.b. Géométrie de Bragg

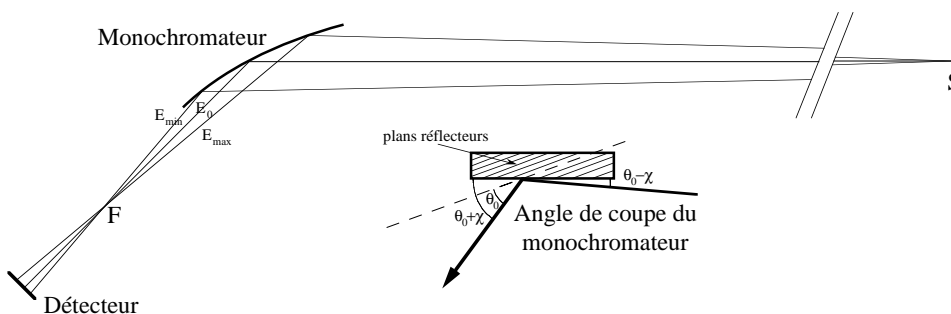


figure 3: Monochromateur en géométrie de Bragg

La configuration la plus simple pour le monochromateur est la géométrie de Bragg : le faisceau incident est réfléchi sur la surface du monochromateur (figure 3). La diffraction peut être

asymétrique du fait de l'angle de coupe du monochromateur. Cet angle de coupe sert à ajuster la bande passante en énergie fournie par le cristal.

Cette bande passante est obtenue en dérivant la loi de Bragg :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta E}{E} = \Delta\theta \cot\theta \quad (\text{II- 1})$$

et l'ouverture angulaire  $\Delta\theta$  est relié à la géométrie de l'expérience par la relation :

$$\Delta\theta = \frac{L}{R} - \frac{L \sin(\theta_0 - \chi)}{p} = \frac{L \sin(\theta_0 + \chi)}{q} - \frac{L}{R} \quad (\text{II- 2})$$

avec :

- R rayon de courbure du cristal
- L longueur du cristal illuminé (définie par les fentes avant le monochromateur)
- $\theta_0$  angle de Bragg moyen du faisceau
- p distance entre la source et le monochromateur
- q distance entre le monochromateur et le point focal
- $\chi$  angle de coupe du cristal (angle entre les plans réflecteurs et la surface du cristal)

Selon Matsushita et Hashizume (1983), le rayon de courbure R du cristal s'exprime en fonction des mêmes paramètres par :

$$\frac{2}{R} = \frac{\sin(\theta_0 + \chi)}{q} + \frac{\sin(\theta_0 - \chi)}{p} \quad (\text{II- 3})$$

D'où :

$$\Delta\theta = L \left( \frac{\sin(\theta_0 + \chi)}{2q} - \frac{\sin(\theta_0 - \chi)}{2p} \right) \quad (\text{II- 4})$$

Comme<sup>3</sup>  $p \gg q$ , cette équation devient :

$$\Delta\theta \approx \frac{L \sin(\theta_0 + \chi)}{2q} = \frac{L}{R} \quad (\text{II- 5})$$

La bande passante en énergie s'exprime donc *approximativement* par :

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx \frac{L}{2q} \cotan(\theta_0) \sin(\theta_0 + \chi) \quad (\text{II- 6})$$

<sup>3</sup> Sur la ligne ID24 :  $p \approx 30\text{m}$ , et  $1.5 < q < 3 \text{ m}$ .

## II.A.1.c. Géométrie de Laue

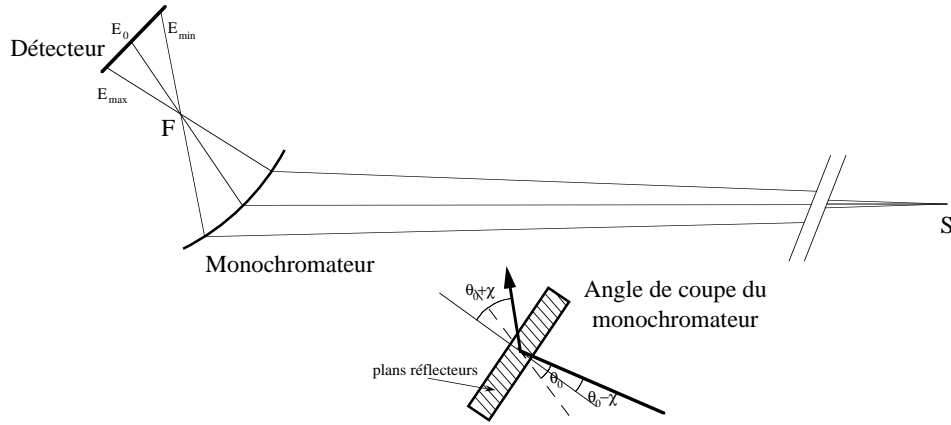


figure 4 : Monochromateur en géométrie de Laue

Dans la géométrie de Laue, le faisceau diffracté est transmis par le cristal (figure 4). Selon Suortti et Thomlinson (1988), le rayon de courbure du cristal s'exprime alors par :

$$\frac{2}{R} = \frac{\cos(\theta_0 + \chi)}{q} - \frac{\cos(\theta_0 - \chi)}{p} \quad (\text{II- 7})$$

R, q et p ayant les mêmes définitions qu'en géométrie de Bragg. Toutes les grandeurs sont définies positives. L'ouverture angulaire du monochromateur est donnée par la relation :

$$\Delta\theta = \frac{L \cos(\theta_0 - \chi)}{p} + \frac{L}{R} \quad (\text{II- 8})$$

Ce qui peut être réécrit sous la forme :

$$\Delta\theta = L \left( \frac{\cos(\theta_0 - \chi)}{2p} + \frac{\cos(\theta_0 + \chi)}{2q} \right) \quad (\text{II- 9})$$

Comme  $p \gg q$ , la bande passante en énergie s'exprime approximativement par :

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx \frac{L}{2q} \cotan(\theta_0) \cos(\theta_0 + \chi) \quad (\text{II- 10})$$

En comparant (II-6) et (II-10), et comme en général  $\theta_0 + \chi < \frac{\pi}{4}$ , il apparaît que cette géométrie procure, pour une longueur du cristal L donnée, une plus grande bande passante en énergie que la géométrie de Bragg. Comme les aberrations observées au point focal sont proportionnelles à  $L^2$  (Ice et Sparks (1984)), la taille du point focal est donc plus petite (pour une bande passante donnée) avec une géométrie de Laue. Notons que dans cette géométrie, il faut travailler à une longueur d'onde suffisamment petite pour que le monochromateur absorbe peu le rayonnement. Cette géométrie n'est donc adoptée que pour des énergies supérieures à 15 keV environ (Hagelstein *et al.* (1995)).

## II.A.1.d. La ligne ID24 de l'ESRF

Toutes les expériences de diffraction dispersive présentées dans cette thèse ont été effectuées sur la ligne ID24 "dispersive XAFS" de l'ESRF (Hagelstein *et al.* (1997) ; ID24 (1999)). Le schéma de cette ligne est présenté sur la figure 5.

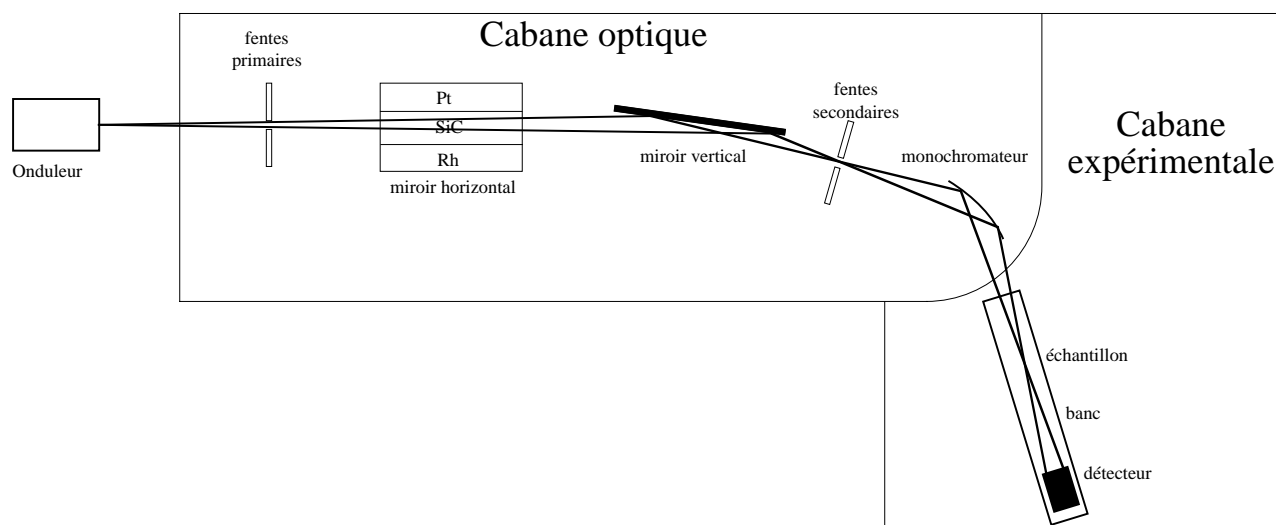


figure 5 : schéma de la ligne ID24

Deux miroirs sont utilisés : le premier, horizontal, sert à assurer la focalisation du faisceau dans le plan vertical. Le deuxième, vertical, est utilisé pour augmenter la divergence horizontale du faisceau afin d'illuminer le monochromateur sur toute sa longueur. Outre ce rôle de focalisation, ces miroirs servent également à rejeter les harmoniques supérieures (hautes énergies). Pour cela, différentes bandes sur chacun des miroirs (SiC, Rh et Pt) peuvent être utilisées en fonction de l'énergie utilisée lors de l'expérience. Un système de fentes horizontales et verticales est également disposé avant et après les miroirs, ainsi qu'avant le monochromateur : cela permet d'éliminer la diffusion provenant de l'amont de la ligne et de limiter les tailles horizontale et verticale du faisceau arrivant sur le monochromateur.

Le monochromateur, refroidi par un bain indium-gallium, peut être orienté en rotation ( $\theta$ ), en distorsion ("twist" dans le plan vertical, pour modifier de manière asymétrique l'inclinaison du monochromateur). Il est incurvé par 4 courbeurs comme indiqué dans le §II.A.1.a. Dans la cabane expérimentale, les instruments de mesures et les échantillons sont disposés sur un banc de marbre mobile disposé en bras  $2\theta$  par rapport au monochromateur. Lorsqu'elle est utilisée en ligne d'absorption, ce banc est utilisé pour mettre en place les échantillons (avec les instruments nécessaires à l'expérience : haute pression, XMCD, cinétique,...). Le détecteur CCD est disposé à l'extrémité du banc.

## II.A.1.e. Utilisation en diffraction

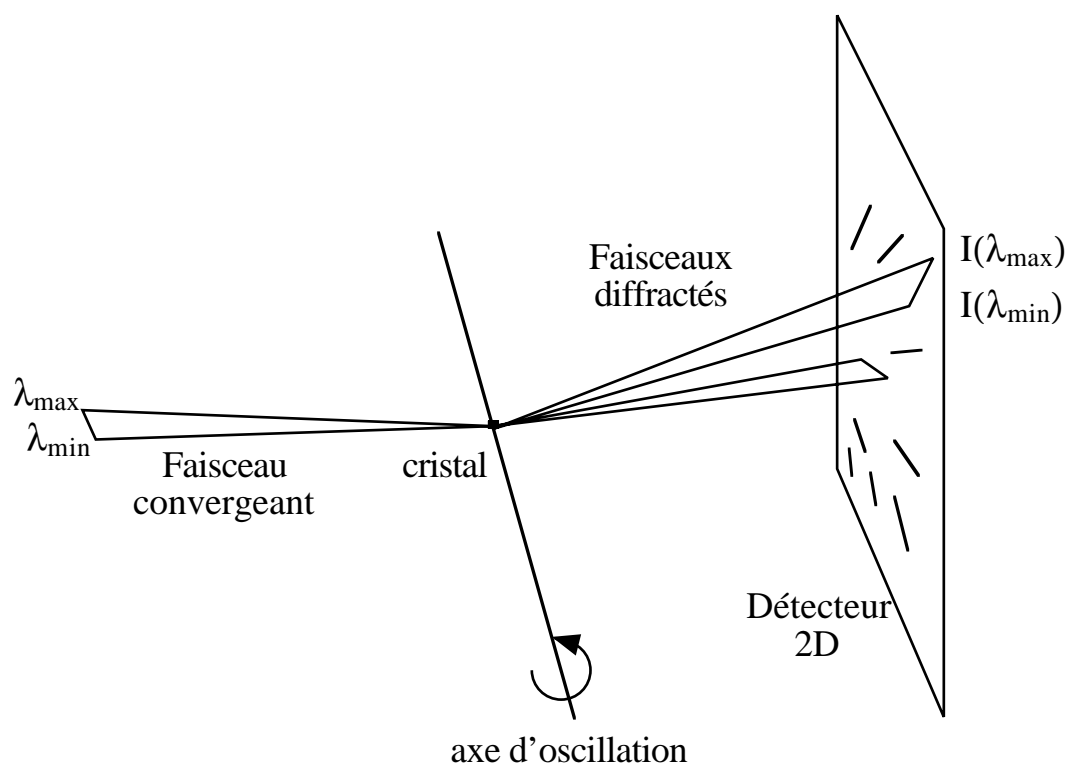


figure 6 : principe de l'utilisation du faisceau dispersif pour la diffraction : un cristal est placé au point focal du faisceau. L'oscillation du cristal permet la diffraction des différentes réflexions. Du fait de la géométrie dispersive, les réflexions ne sont pas ponctuelles mais présentes sous formes de segments sur le détecteur.

Bien l'optique dispersive soit conçue pour une utilisation en absorption, il est possible de l'utiliser pour des expériences de diffraction (figure 6). Les premiers tests furent réalisés par Arndt *et al.* (1982), mais sans qu'une application quantitative soit proposée. Ce n'est que plus récemment (Finkelstein et Sutton (1994) ; Vacinova (1995) ; Hodeau *et al.* (1995)), que des tests furent effectués, montrant les difficultés de l'expérience. Les premières expérience dans notre équipe de recherche furent ainsi menées sur la ligne D11 du LURE, en utilisant un seul axe d'oscillation et un détecteur de type plaque imageante. Les réflexions étaient alors mesurées une par une. Ces premiers tests ayant montré des possibilités intéressantes pour ce type d'expérience, nous avons continué le développement de la diffraction dispersive sur la ligne ID24 de l'ESRF, afin de définir un protocole systématique pour la collecte et l'analyse des données à des fins quantitatives.

## II.A.2. Dispositif expérimental complémentaire pour la diffraction dispersive

### II.A.2.a. Goniomètre

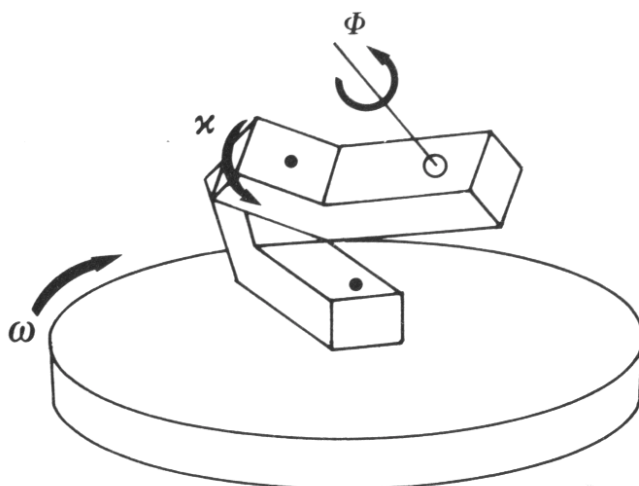


figure 7: goniomètre avec une géométrie “Kappa”

Nous avons utilisé deux configurations pour osciller et éventuellement orienter le cristal : (i) goniomètre en géométrie Kappa (figure 7), permettant d'orienter le cristal de manière quelconque, et ce avec un encombrement moins important que celui d'un goniomètre 3-cercles classique, et (ii) un goniomètre avec un seul axe d'oscillation horizontal, intégré à un système de détection MarResearch.

Dans la première configuration, le détecteur est placé sur un bras  $2\theta$ . La réflexion à mesurer est amenée dans le plan vertical de diffraction et le cristal est animé d'une rotation. Bien que cette possibilité d'orienter le cristal à volonté soit importante en diffraction classique, nos expériences ont montré qu'il y a deux facteurs à prendre en compte :

- *L'orientation de l'axe d'oscillation* : sur une ligne synchrotron, **le plan de diffraction est en général choisi vertical**, afin de minimiser les pertes d'intensité dues à la polarisation linéaire horizontale du faisceau. Par conséquent, l'axe d'oscillation doit être dans le plan horizontal. Le goniomètre Kappa à notre disposition est effectivement conçu pour être utilisé en diffraction dans le plan horizontal, avec un axe d'oscillation  $\omega$  vertical. L'axe d'oscillation à utiliser pour le balayage des raies est donc l'axe  $\phi$ , placé en position horizontale. Il est aussi possible d'obtenir la diffraction dans le plan horizontal en oscillant selon l'axe  $\omega$ , mais avec une perte d'intensité due à la polarisation. Il est théoriquement envisageable d'utiliser une orientation quelconque pour l'axe d'oscillation (pourvu que la réflexion traverse bien les sphères d'Ewald), mais la géométrie complexe rend les corrections aux intensités mesurées plus difficiles, pour le coefficient cinématique (Lorentz) et surtout pour l'absorption.

- *La correction d'absorption* : celle-ci est évidemment critique dans une expérience de diffraction anormale, car il faut séparer la contribution de l'absorption (qui est une moyenne de l'absorption de tous les atomes) de la contribution de la diffraction, qui contient l'information intéressante. Cette correction est d'autant plus importante dans le cas de cristaux inorganiques, où l'absorption varie de manière très importante au voisinage du seuil. Pour chaque réflexion, la connaissance de la géométrie des faisceaux incidents et diffractés par rapport au cristal est donc nécessaire. Il est préférable, pour des raisons de simplicité, de ne pas travailler sur une orientation quelconque du cristal et de l'axe d'oscillation. Dans le cas de cristaux inorganiques, nous avons toujours fait diffracter le faisceau sur une face bien définie du cristal.

Il s'avère donc plus pratique d'utiliser un goniomètre à un seul axe d'oscillation. Dans cette géométrie, les réflexions peuvent être mesurées dans différentes zones de l'espace réciproque en déplaçant le détecteur.

### II.A.2.b. Détecteur bidimensionnel

Le détecteur CCD utilisé sur la ligne ID24 n'est pas mobile du fait de son poids. Nous l'avons utilisé pour focaliser le faisceau, et pour mesurer des spectres "standards" d'absorption afin de calibrer en énergie le faisceau incident. Mais nous ne pouvions pas l'utiliser pour mesurer des raies de diffractions. En effet nous devons mesurer des réflexions dans des directions a priori quelconques, et comme nous ne travaillons pas en faisceau monochromatique, nous devons mesurer non pas des raies mais des **lignes de diffraction**. Nous avons donc envisagé deux types de détecteurs bidimensionnels pour nos expériences :

#### *Plaque imageante (imaging plate ou IP)*

Ce détecteur est constitué d'une plaque photosensible contenant des microcristaux de BaFBr:Eu<sup>2+</sup>. Les ions Eu<sup>2+</sup> peuvent absorber un photon et se transformer en Eu<sup>3+</sup>, libérant un électron qui est piégé dans un centre coloré. Cet électron est métastable<sup>4</sup>, et se désactive sous l'action de lumière visible. Ainsi, la lecture est effectuée par balayage de la plaque avec un faisceau laser, un photomultiplicateur captant la lumière bleue émise. L'intensité de la lumière réémise est proportionnelle au nombre de photons reçus lors de l'expérience. Les centres colorés résiduels sont

---

<sup>4</sup> En fait il y a une décroissance radioactive de ces centres colorés : ainsi si on attend avant de développer une image, on observe pour l'intensité une loi de décroissance du type :  $I(t) = I_0 \left( \alpha e^{-\frac{t}{\tau_1}} + (1 - \alpha) e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right)$ , avec  $\alpha \approx 10$  à

20 %,  $\tau_1$  de l'ordre de quelques minutes, et  $\tau_2$  de l'ordre de quelques heures. Si l'oscillation du cristal n'est pas rapide par rapport aux deux constantes de décroissance, il est nécessaire de corriger les intensités mesurées, car toutes les réflexions ne diffractent pas en même temps. Un moyen simple de contourner ce problème est de faire plusieurs oscillations (allers-retours) pendant l'exposition : l'effet de décroissance est alors moyenné pour toutes les réflexions.



“effacés” en exposant la plaque à une lumière UV-Visible intense durant quelques secondes à quelques minutes.

Les caractéristiques des plaques imageantes que nous avons utilisées sont les suivantes :

- Résolution & surface de détection : résolution de 50 à 200  $\mu\text{m}$ , avec des tailles de détecteur pouvant atteindre jusqu'à 350x430  $\text{mm}^2$ . Le nombre de pixels obtenus peut ainsi aller jusqu'à 3500x5000, soit des images de 35 Mo.
- Dynamique : la réponse de la plaque est linéaire sur au moins 6 décades. En raison du photomultiplicateur, les intensités sont mesurées sur 5 décades
- Dépendance avec l'énergie : sur des bandes passantes de 100 à 200 eV, la réponse peut être considérée comme constante.
- Niveau de bruit : le bruit intrinsèque est de quelques coups par pixel.

Deux type d'IP ont été utilisées :

- Avec lecture “off-line” : l'IP, collée sur une plaque d'aluminium, doit être transportée jusqu'au lecteur pour être lue. Le temps de balayage varie alors de 5 à 25 mn, suivant la taille de l'image et la résolution choisie. Cette plaque peut être disposée facilement dans une orientation quelconque autour de l'échantillon, afin d'atteindre des orientations différentes dans l'espace réciproque.
- Avec lecture “on-line” : l'IP est intégrée à un boîtier comprenant le dispositif de lecture et d'effacement de l'image. La lecture est alors plus rapide, de 30s à 5 mn suivant le dispositif. L'inconvénient de ces systèmes intégrés est qu'il sont encombrants et lourds, donc difficiles à utiliser pour enregistrer différentes zones de l'espace réciproque. Dans la pratique, il n'est guère possible de les disposer autrement que verticalement, sur un support rigide fixe. Pour nos expériences nous avons utilisé deux dispositifs de lecture “on-line” : d'une part le système “FastScan” développé par M. Thoms à l'ESRF, et d'autre part les systèmes intégrés MarResearch (300 et 345).

### ***Détecteur CCD (Charge Coupled Device)***

Dans les caméras CCD que nous avons utilisées, les rayons X interagissent avec un écran fluorescent : après avoir absorbé les rayons X, l'écran réémet des photons dans le domaine visible, et c'est cette image visible qui est captée par le CCD proprement dit. Ce détecteur bidimensionnel est constitué d'un matériau semi-conducteur : lorsqu'un photon arrive sur un pixel du CCD, il crée des paires électron-trou en proportion de l'énergie du photon absorbé. Lors de la lecture, ces paires se séparent et produisent une charge électrique proportionnelle à l'énergie des photons incidents.

Les caractéristiques des détecteur CCD sont les suivantes :

- Résolution & surface de détection : résolution de 10 à 50  $\mu\text{m}$ , avec des tailles de détection (phosphore) allant de 10x10 à 60x60  $\text{mm}^2$ . Le nombre de pixels obtenus est souvent 1024x1024, ou maintenant 2048x2048.
- Dynamique : dans la pratique les intensités sont mesurées sur 5 décades.
- Dépendance avec l'énergie : faible, si le domaine énergétique considéré est loin du seuil d'absorption d'un élément constituant le phosphore..
- Niveau de bruit : le bruit intrinsèque (électronique) est assez élevé (plusieurs dizaines de coups par pixel), et augmente rapidement avec le temps d'exposition. Les mesures longues (quelques minutes) sont ainsi très bruitées. Le détecteur est en général refroidit à  $-60^\circ\text{C}$  par effet Peltier pour limiter ce bruit.
- Appareillage : les détecteurs CCD sont d'encombrement moyen, et en général utilisés sur un bras détecteur mobile.

### II.A.2.c. Système de fentes en “peigne”

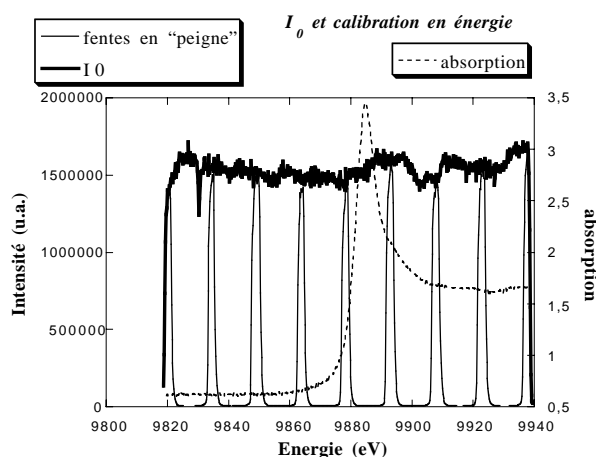


figure 8 : pour calibrer en énergie le faisceau dispersif, 3 spectres sont mesurés : un spectre  $I_0(E)$  du faisceau incident, un spectre transmis au travers d'un échantillon standard, et un spectre mesuré avec les fentes en “peigne”. Les deux premiers spectres permettent de calculer l'absorption du standard et de calibrer le faisceau en énergie, et donc d'attribuer à chaque pic. Le seuil présenté ici est le seuil  $L_{III}$  du tantale, mesuré en utilisant une feuille métallique de tantale.

Comme le monochromateur fournit une bande continue d'énergie, il est nécessaire de calibrer en énergie le faisceau dispersif. Cela est relativement aisé pour des expériences d'absorption : il suffit d'enregistrer un spectre d'absorption dont le calibrage en énergie est connu, et une relation pixel/énergie est alors obtenue. Comme tous les spectres d'absorption sont mesurés sans déplacement du détecteur et du trajet du faisceau, ce calibrage est valable pour l'ensemble des spectres enregistrés (figure 8).

Dans le cas de la diffraction, les réflexions sont réparties sur l'ensemble du détecteur, et il n'y a donc pas de relation énergie/pixel simple. Il faut calibrer séparément chaque réflexion : cela est effectué en identifiant certaines énergies diffractées. Nous avons obtenu ce calibrage en intercalant des fentes en “peigne” dans le faisceau : elles sont constituées de barres de carbure de tungstène (“fingers”) espacées régulièrement, qui ne laissent passer que quelques énergies (figure 8). Ce procédé de calibrage a été développé par Sandra Bos au laboratoire (Bos (1999)), et son utilisation lors de l'intégration des images de diffraction dispersive sera présentée plus en détail dans le chapitre III.

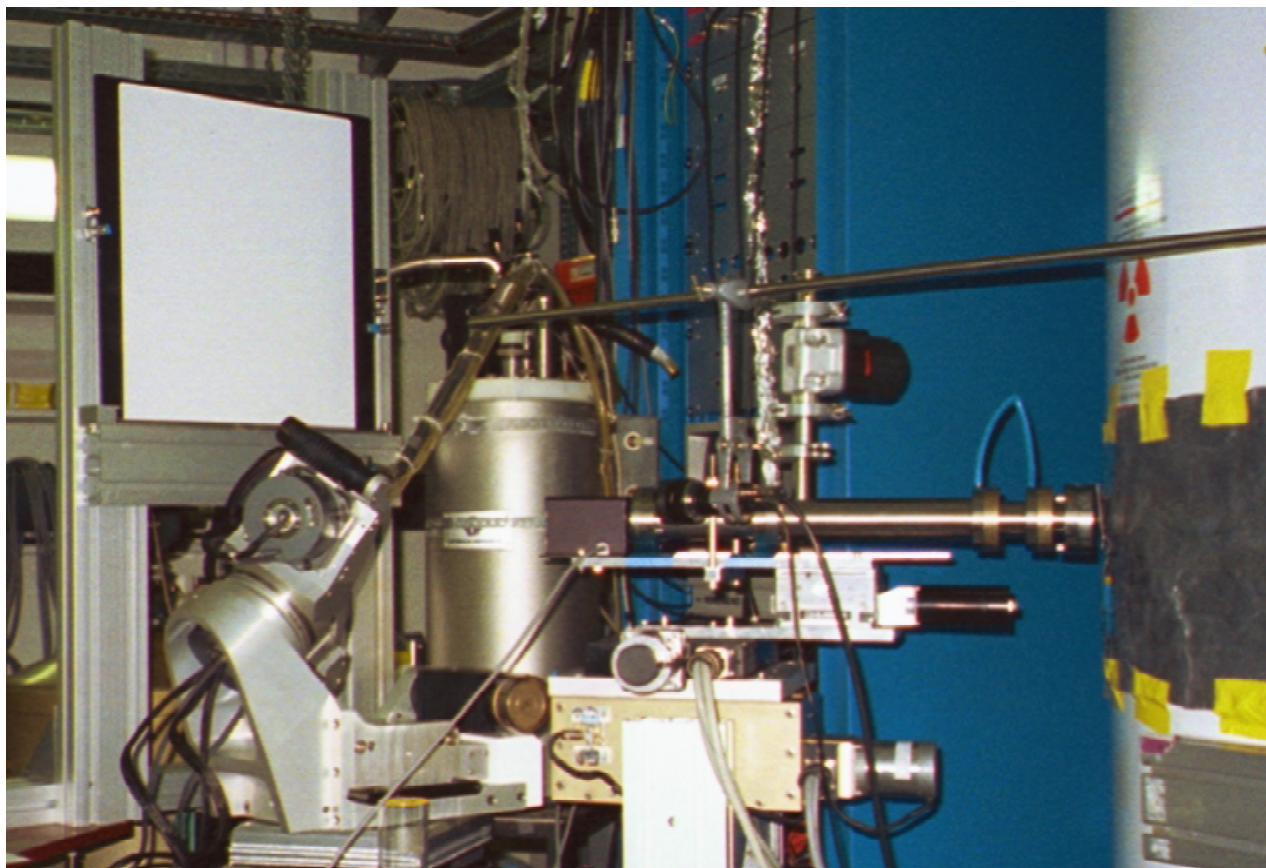
Ces fentes en “peigne” permettent aussi de réaliser, à des fins quantitatives, des expériences de diffraction où l'on ne mesure que quelques énergies : c'est la méthode SMAD (Simultaneous MAD, introduite par Lee et Ogata (1995)). Cette méthode permet (pour une orientation donnée) de mesurer toutes les énergies d'une expérience MAD en une seule image. Nous avons utilisé cette méthode pour l'étude d'un composé inorganique  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$  et pour l'étude de cristaux biologiques, en collaboration avec W. Shepard (LURE) et R. Kahn (IBS).

#### II.A.2.d. Dispositif expérimentaux

Nous avons vu dans le chapitre I que deux principaux types d'expériences (DAFS et MAD) peuvent être faites en diffraction anormale :

- Les mesures DAFS : pour celles-ci, il est nécessaire d'obtenir la meilleure résolution possible en énergie et un grand nombre d'énergies différentes (100 ou plus) doivent être mesurées. Il est donc nécessaire d'éloigner le plus possible le détecteur afin de conserver un bon rapport  $\frac{\text{nombre de pixels}}{\Delta E}$ , et de faire une mesure raie par raie afin de limiter le bruit en n'utilisant que de petites oscillations. Le système expérimental doit ainsi permettre une lecture rapide des images, un déplacement rapide du détecteur, et une orientation facile du cristal pour changer de réflexion. Ceci est réalisé grâce à un goniomètre 3-cercles, avec un détecteur CCD sur un bras mobile disposé loin de l'échantillon. Un tel dispositif a été développé par Sandra BOS et Alain PRAT (Bos (1999)), et a été testé en DAFS dispersif à l'ESRF. Ne nous intéressant pas à la structure fine dans cette thèse, nous ne détaillerons pas ce dispositif.
- Les mesure de type phasage : pour ces expériences, il n'est pas nécessaire d'avoir un très grand nombre de longueurs d'onde (voir par exemple les différentes stratégies de phasage explorées par Peterson *et al.* (1996)). Dans une expérience multi-monochromatique, seules 2 à 4 longueurs d'onde sont généralement utilisées pour la méthode MAD sur des cristaux biologiques, et jusqu'à quelques dizaines de longueurs d'onde pour les cristaux inorganiques. Par contre, la résolution d'une

structure nécessite de connaître un nombre élevé de réflexions. Par conséquent, un détecteur de grande surface, relativement proche du monocristal, est nécessaire (figure 9). Un goniomètre uniaxe est généralement suffisant. De tels dispositifs existent dans le commerce, et nous avons à plusieurs reprises utilisé un système MarResearch.



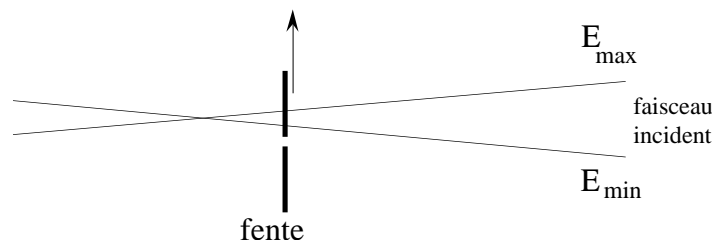
*figure 9 : montage expérimental pour une expérience de type SMAD. Le faisceau arrive de la cabane optique (à droite), et est focalisé sur l'échantillon placé sur l'axe du goniomètre kappa (en bas à gauche). Un grand détecteur (ici une plaque imageante "off-line", en haut à gauche) est utilisé pour enregistrer les réflexions.*

## ***II.B. Application pour les études de diffraction anormale : exemple de $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$***

### **II.B.1. Réglage du point focal**

Pour toutes les expériences utilisant un faisceau dispersif (absorption et diffraction), il est nécessaire de focaliser le faisceau sur l'échantillon. A cette fin, une fente très étroite est disposée à la place de l'échantillon, avec une motorisation dans le plan horizontal, perpendiculairement au

faisceau incident (figure 8). Le réglage est effectué en balayant (toujours dans la même direction) la fente perpendiculairement au faisceau, en observant sur le détecteur CCD en ligne dans quel ordre les énergies défilent. Si (comme sur la figure 8), les basses énergies sont transmises en premier, cela indique que le faisceau n'est pas assez focalisé. Dans le cas contraire, il faut défocaliser le faisceau. Ce type de réglage permet également de détecter des aberrations liées à une courbure asymétrique du monochromateur courbe.



*figure 10 : principe du réglage de la focalisation du faisceau dispersif. Une fente étroite est placée à la position future de l'échantillon, et est balayée perpendiculairement au faisceau. Sur la figure le faisceau n'est pas assez focalisé.*

## II.B.2. DDAFS : ligne continue en énergie

### II.B.2.a. Mode opératoire

Afin de permettre une correction d'absorption précise, nous avons toujours travaillé en réflexion sur une face plane des cristaux. Cette face étant sélectionnée, elle est orientée parallèlement à l'axe d'oscillation du goniomètre, et ce dernier est ajusté pour que le point focal soit lui aussi sur l'axe d'oscillation. Une simple rotation du cristal permet alors à de nombreuses réflexions de diffracter. L'amplitude de rotation est choisie en fonction de la maille du cristal et de la longueur d'onde, pour éviter tout chevauchement entre les réflexions, tout en conservant un rapport signal sur bruit raisonnable. Un exemple d'image obtenue est présenté sur la figure 11. Le monocristal de  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$  présentait de larges faces naturelles, et l'image présentée en exemple a été mesurée pour une amplitude de rotation de  $30^\circ$  sur une face de dimensions  $2 \times 10 \text{ mm}^2$ .

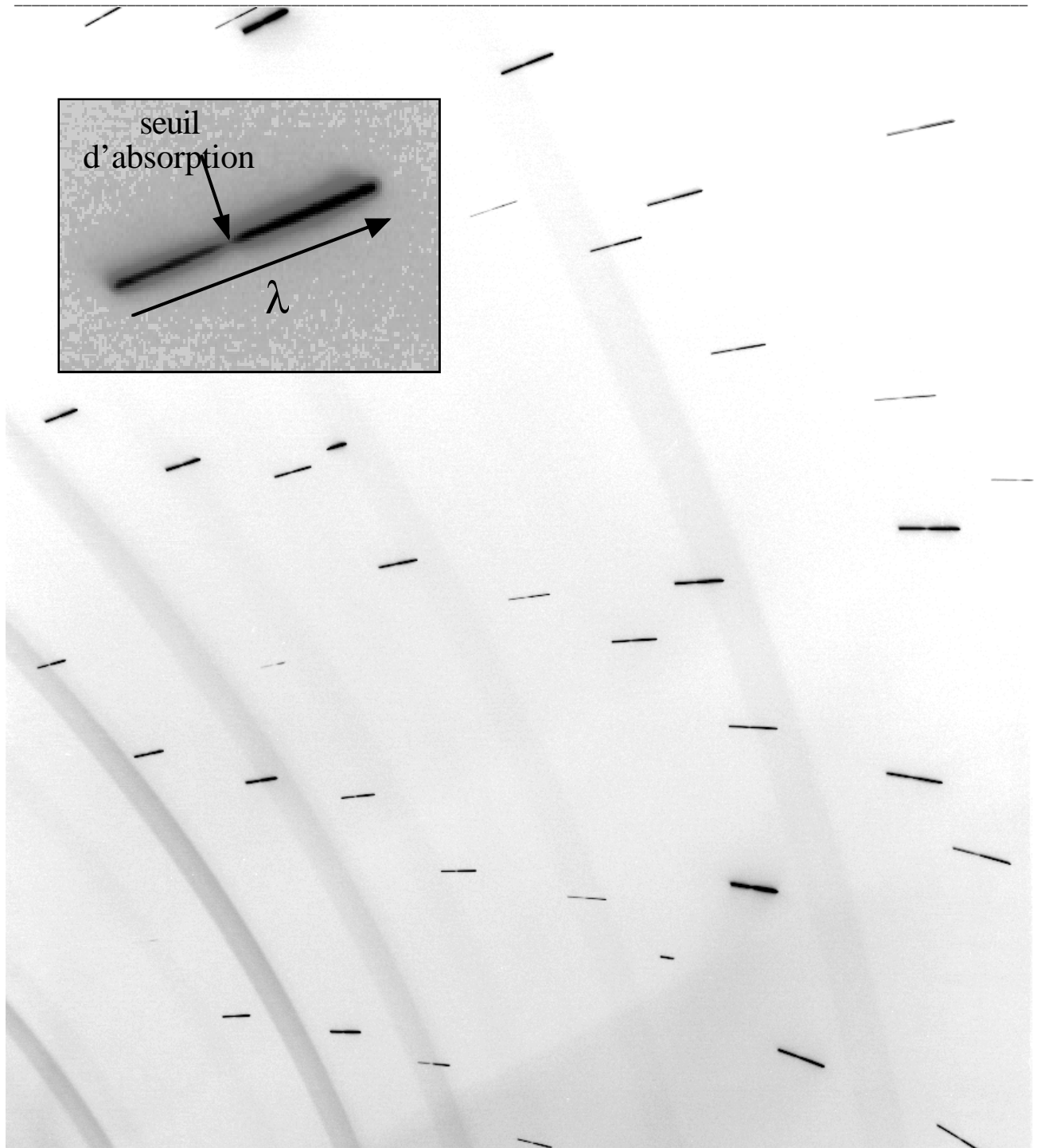


figure 11 : image obtenue en mode DDAFS. L'image a été obtenue pour une oscillation de  $30^\circ$  du cristal, en 20 min d'exposition. Chaque réflexion produit une ligne de diffraction, correspondant à un spectre continu  $I(\lambda)$ . Sur le détail agrandi, on aperçoit le seuil d'absorption (minimum d'intensité).

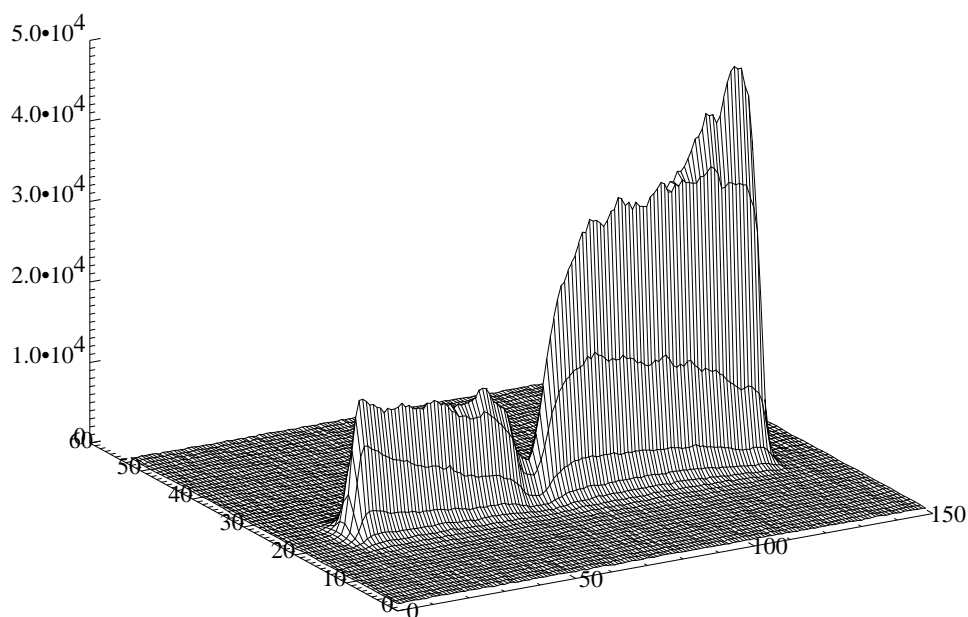


figure 12 : réflexion vue en perspective. Les hautes énergies sont à gauche, avec un minimum d'absorption correspondant à la raie blanche du tantale.

Chaque réflexion donne lieu à un segment de diffraction, représentant un spectre complet d'intensité en fonction de la longueur d'onde. Une représentation 3D d'une de ces réflexions est présentée sur la figure 12. La longueur des réflexions varie en fonction de l'ouverture angulaire  $\Delta\varepsilon$  du faisceau incident, de la variation d'angle de diffraction  $\Delta\theta$ , et de la position de la réflexion dans l'espace réciproque. Un schéma expliquant simplement les longueurs des différentes réflexions est donné en figure 13<sup>5</sup>.

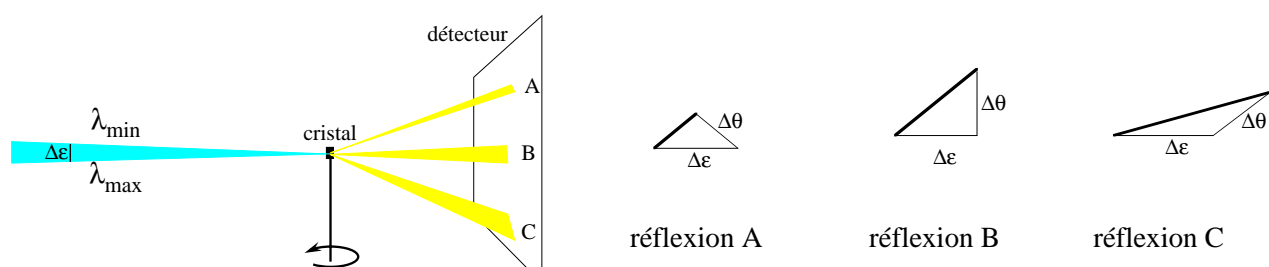


figure 13 : Vue de dessus d'une expérience de diffraction dispersive. Les réflexions présentent des longueurs différentes, dues à la composition de l'ouverture angulaire du faisceau  $\Delta\varepsilon$  et de la dispersion liée à la variation d'angle de Bragg  $\Delta\theta$ .

<sup>5</sup> Ce schéma n'explique pas complètement les variations de longueurs : pour une explication plus approfondie, voir le chapitre III, où l'explication sera donnée en considérant les deux sphères d'Ewald correspondant aux longueurs d'onde extrêmes.

### II.B.2.b. Exemple d'intégration

La procédure d'intégration pour cette nouvelle méthode est relativement complexe, et inclut des *corrections* différentes pour *chaque réflexion* et pour *chaque énergie*. Cela fait l'objet d'une grande partie du chapitre III. Après correction et calibrage en énergie, les réflexions sont obtenues sous la forme  $I_{hkl}=f(\lambda)$ , comme présenté en figure 14.

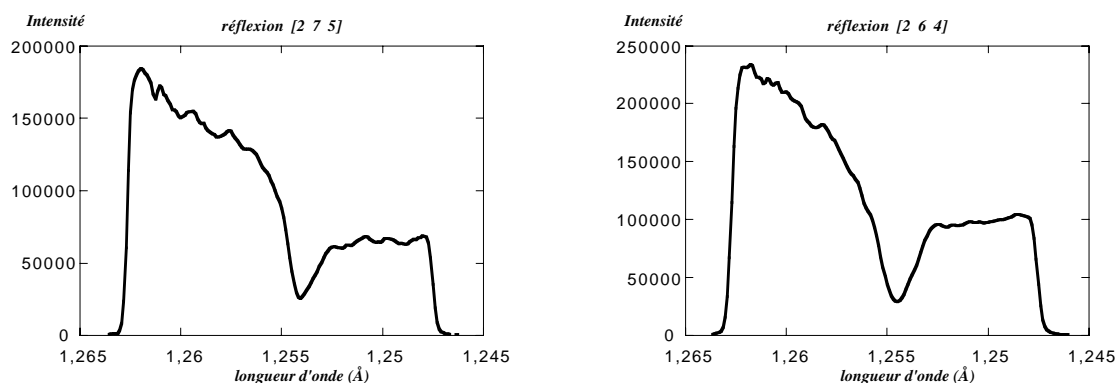


figure 14 : deux réflexions intégrées pour  $(TaSe_4)_2I$ , non normalisées par l'intensité incidente  $I_0(\lambda)$ .

Sur les deux réflexions présentées, nous pouvons voir le seuil d'absorption, correspondant ici au minimum d'intensité (absorption maximale). En fait la réflexion [2 7 5] ne présente aucune contribution des atomes de tantale au facteur de structure, car ces atomes sont en position spéciale dans la maille du cristal. Par conséquent la dépendance en fonction de l'énergie est uniquement due<sup>6</sup> à l'absorption globale du cristal (proportionnelle<sup>7</sup> à  $\frac{1}{\mu}$ , où  $\mu$  est le coefficient d'absorption) et à l'intensité incidente  $I_0(\lambda)$ . Cette réflexion ne présente donc aucune information de diffraction anormale, et montre l'importance d'une correction précise d'absorption. De ce fait elle est très intéressante, car elle permet de corriger les autres réflexions à la fois pour l'absorption et pour la variation de l'intensité incidente  $I_0(\lambda)$ . Après normalisation de la réflexion [2 6 4] par la réflexion [2 7 5], on obtient le graphe présenté en figure 15. Pour cette réflexion, les variations anormales correspondent très majoritairement à une contribution du terme  $f'$  du tantale.

<sup>6</sup> Elle est également due, mais dans une bien moindre mesure, au facteur  $\lambda^3$  intervenant dans le calcul de l'intensité diffractée. La normalisation par une autre réflexion corrige également de ce facteur. Les facteurs de Lorentz et de polarisation ont été corrigés lors de l'intégration des réflexions (cf. chapitre III).

<sup>7</sup> La correction d'absorption pour une réflexion sur une face d'un cristal infini s'écrit en fait :  $ABS^{-1} = \mu \left( 1 + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \right)$ , où  $\alpha$  et  $\beta$  sont respectivement les angles de pénétration et d'émergence du faisceau par rapport à la face du cristal. Voir le chapitre III pour une explication plus détaillée. Les dépendances des angles  $\alpha$  et  $\beta$  avec la longueur d'onde peuvent être négligées en première approximation (sauf si l'un des deux est faible ( $<5^\circ$ )).



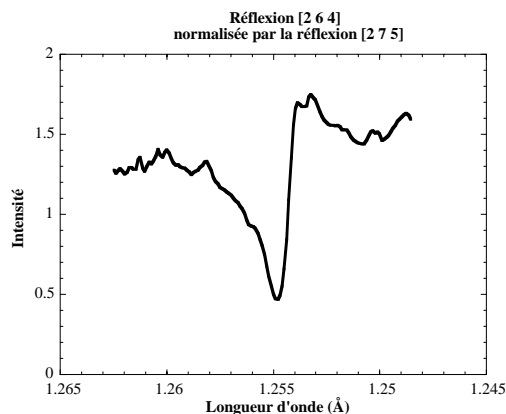


figure 15 : réflexion [2 6 4] après correction d'absorption et de  $I_0$ , par normalisation avec une autre réflexion sans contribution anormale.

### II.B.2.c. Qualité des données DDAFS

Comme le montre la figure 15, les données obtenues en mode continu en énergie sont relativement bruitées : le DANES (Diffraction Anomalous Near Edge Structure) pourrait expliquer les structures de l'intensité diffractée à petite longueur d'onde, mais cela est exclu à grande longueur d'onde, car il n'y a pas de structure *avant* le seuil d'absorption (il n'y a pas de préseuil sur ce composé). En fait, ces structures sont dues au faisceau incident : comme nous pouvons le constater en figure 8, celui-ci est très structuré. Il existe différentes raisons à ces structures :

- a) La structure intrinsèque de la source provenant d'un onduleur sur un anneau de 3<sup>ème</sup> génération, qui produit un faisceau cohérent.
- b) Les structures produites par l'optique de la ligne, notamment les imperfections des miroirs et des fenêtres en béryllium.
- c) Les déplacements et instabilités de la source qui entraîne une fluctuation des structures décrites en b)

Ces structures nous ont d'autant plus gênés (voir annexe sur la chronologie des expériences synchrotron) qu'elles sont à la fois *spatiales* et *temporelles*. Suite aux problèmes que nous avons rencontrés, les responsables de la ligne ID24 ont mené une étude approfondie (Pascarelli *et al.* (1999)) afin de déterminer les origines de ces instabilités. En 1996-1997, celles-ci pouvaient représenter des amplitudes allant jusqu'à 10% de l'intensité totale, avec des fréquences propres allant de quelques Hz à quelques dizaines de Hz. Une petite partie de ces instabilités ont été éliminées en réduisant les sources de vibrations des éléments optiques. Depuis la fin de l'année 1998, l'amplitude des instabilités a été réduite à 1% par un asservissement de la position du faisceau d'électrons au niveau de la source de la ligne ID24.

Malgré cette stabilité temporelle aujourd'hui satisfaisante, les structures en fonction de l'énergie restent assez marquées du fait de l'utilisation d'un onduleur associé à une géométrie dispersive (figure 8). Cela n'est pas très gênant dans le cas de mesures d'absorption, car la résolution

des spectres  $I_0(\lambda)$  et  $I_{\text{abs}}(\lambda)$  sont les mêmes, et de ce fait les structures de  $I_0(\lambda)$  sont bien corrigées. Par contre, dans le cas de la diffraction, les structures du  $I_0(\lambda)$  sont convoluées par la mosaïque du cristal et la fonction d'étalement de point (ou "point-spread-function", PSF) du détecteur, produisant une *résolution différente pour chacune des réflexions*. Par conséquent, l'analyse complète des intensités diffractées oblige à analyser les intensités en tenant compte de cette convolution, ce qui est assez complexe dans la pratique. Aucun programme de cristallographie ne permet à ce jour de faire une analyse du type "intensité en fonction de la longueur d'onde avec convolution en fonction de l'énergie".

### II.B.2.d. Résolution en énergie

Différents paramètres limitent cette résolution :

- La largeur de Darwin du cristal monochromateur : celle-ci est de l'ordre de quelques dizaines de  $\mu\text{rad}$  pour un cristal de silicium (111 ou 311).
- La taille de la source : elle est de l'ordre de 200 ou 300  $\mu\text{m}$ <sup>8</sup>, à 30 m du monochromateur, ce qui correspond, vu de ce dernier, à un angle d'environ 10  $\mu\text{rad}$ .
- La mosaïcité de l'échantillon : elle est de l'ordre, au mieux, d'un centième de degré, soit environ 200  $\mu\text{rad}$ .
- La résolution spatiale du détecteur : celle-ci dépend évidemment de la distance à laquelle il est placé. Dans toutes les expériences de phasage, nous avons systématiquement plusieurs réflexions par image. Du fait de la taille du détecteur 2D, la longueur maximale d'une réflexion lors de ces expériences a été de 200 pixels, avec une PSF que l'on peut estimer à 1 ou 2 pixels.

L'ouverture angulaire totale du faisceau dispersif est voisine de  $1^\circ$  : les facteurs limitant la résolution sont donc essentiellement la résolution du détecteur et la mosaïcité de l'échantillon. Par exemple pour un faisceau d'ouverture angulaire de  $1^\circ$ , avec une bande passante de 100 eV, en supposant que le détecteur soit placé "loin" (500 pixels au moins par réflexion), et pour un échantillon dont les réflexions ont une largeur à mi-hauteur de  $0.02^\circ$ , la résolution sera de 2 eV.

## II.B.3. SMAD : mode discret en énergie

### II.B.3.a. Mode opératoire

L'expérience se déroule exactement de la même façon que dans le mode DDAFS, à ceci près que les fentes en "peigne" sont disposées dans le faisceau, ne laissant passer que quelques longueurs d'onde<sup>9</sup>. Un exemple d'image obtenue est présenté en figure 16, pour la même orientation

<sup>8</sup> Il s'agit de la taille horizontale. La taille verticale est plus petite encore.

<sup>9</sup> En fait de petites bandes passantes, de largeur comprises entre 2 et 10 eV dans nos expériences. Pour plus de simplicité, nous parlerons de longueurs d'onde plutôt que de petites bandes passantes.

et les mêmes paramètres d'oscillation qu'au §II.B.2.a. Une réflexion en perspective est présentée en figure 17.



*figure 16 : cliché de diffraction obtenu en mode SMAD, avec 9 longueurs d'onde. Le cliché équivalent en mode DDAFS est présenté dans la figure 11.*

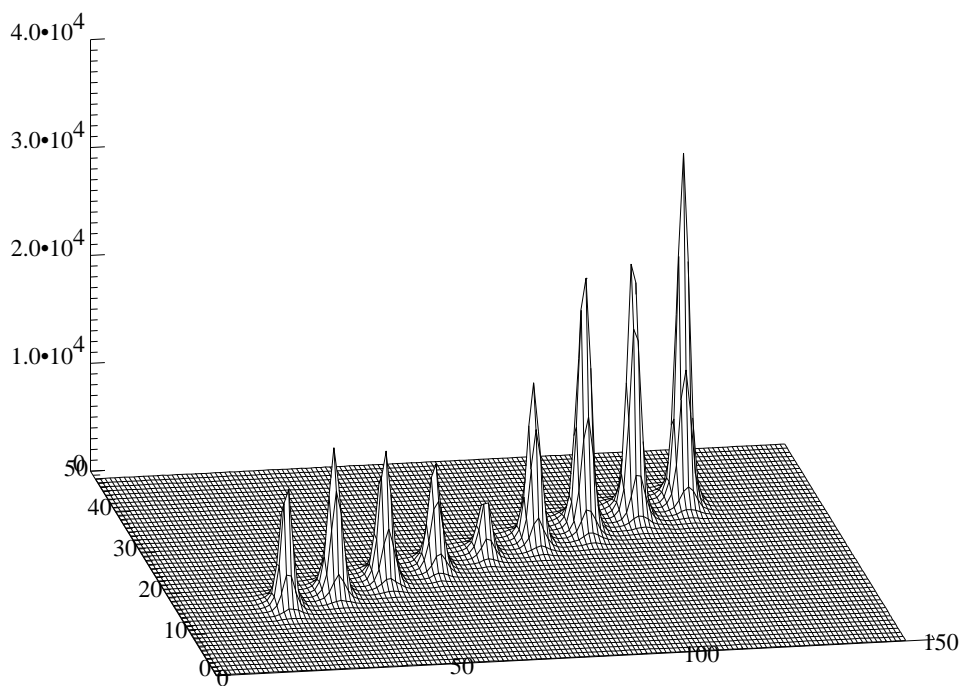


figure 17 : vue en perspective d'une réflexion en mode SMAD

II.B.3.b. Exemple d'intégration

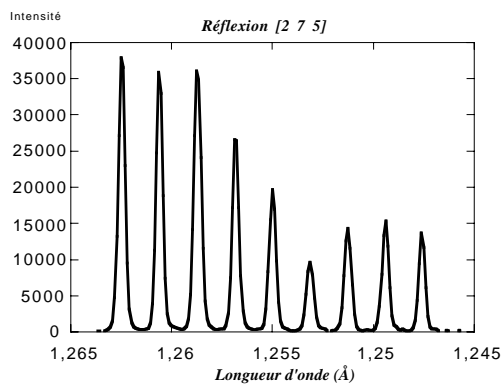


figure 18 : spectre de la réflexion [2 7 5] enregistrée en mode SMAD

Une intégration sous la forme  $I(\lambda)$  est présentée dans la figure 18. Du fait de la convolution par la mosaïcité du cristal et la résolution du détecteur, les pics de diffraction correspondant à une longueur d'onde sont élargis par rapport au spectre mesuré en transmission (figure 8).

### II.B.3.c. Résolution en énergie

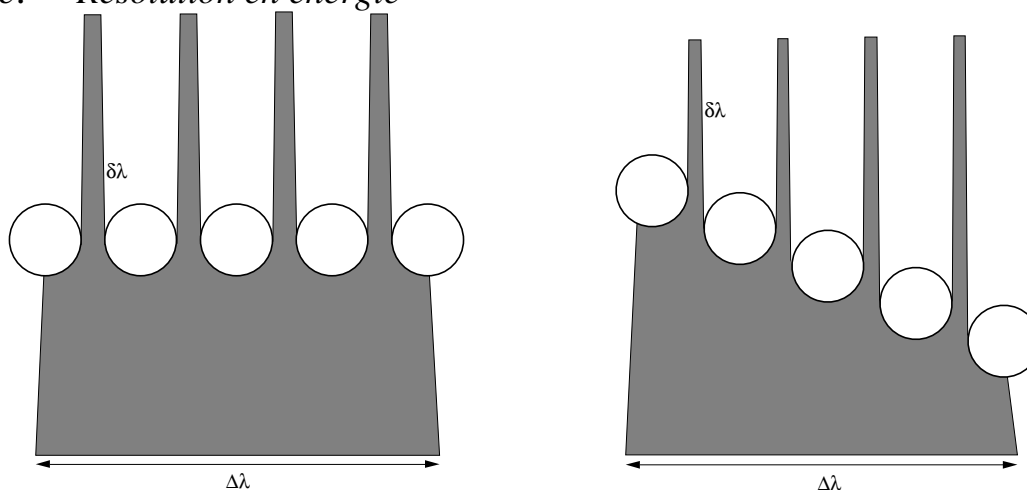


figure 19: résolution d'une expérience SMAD : en tournant les fente en "peigne" autour d'un axe vertical, il est possible de diminuer la bande passante  $\delta\lambda$  de chaque longueur d'onde, sans changer la bande passante totale  $\Delta\lambda$ .

Contrairement au mode DDAFS, en mode SMAD la résolution n'est pas limitée par la mosaïcité du cristal et la distance échantillon-détecteur, car les pics correspondants à chaque faisceau sont séparés. Cette résolution est définie par l'ouverture angulaire entre les fentes en peigne, et peut facilement être ajustée pour chaque expérience. Pour ce faire, il est théoriquement possible de choisir l'écartement entre les barres de tungstène pour obtenir une bonne résolution énergétique, mais pour un écartement inférieur à 0.5 mm, cela devient difficile (les barres font 1mm de diamètre). Il est plus simple, étant donné un assemblage de fingers, de les faire tourner comme présenté en figure 19, de manière à diminuer à volonté la résolution énergétique. Bien sûr, cela met en évidence une limitation importante de la méthode SMAD : une large fraction du faisceau fourni par le monochromateur est rejetée, et ce d'autant plus que la résolution est bonne.

### II.C. Stratégie pour le phasage : DDAFS ou SMAD ?

Par ces deux modes expérimentaux, il est possible d'utiliser la diffraction anormale en mode dispersif pour la détermination de structure, via une information de phase. Ces deux modes de collectes mesurent des intensités et des énergies soit discrètes, soit continues au voisinage d'un seuil d'absorption. Nos premières expériences montrent qu'il existe différents avantages et inconvénients pour chacune des deux méthodes, qui sont résumés dans le tableau suivant :

<i>SMAD</i>	<i>DDAFS</i>
<p><b>avantages</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- faible niveau de bruit</li> <li>- possibilité de choisir la résolution énergétique</li> <li>- intégration simple des images</li> <li>- traitement de données identique (après intégration) à une expérience monochromatique.</li> </ul>	<p><b>avantages</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- utilisation de tout le spectre énergétique (maximum de <math> f' </math> et de <math>f''</math> notamment)</li> </ul>
<p><b>inconvénients</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- perte de flux (jusqu'à 95%)</li> <li>- peu de longueurs d'onde (9 maximum) ; impossibilité de choisir deux longueurs d'onde dans le seuil d'absorption (notamment le minimum de <math>f'</math> et le maximum de <math>f''</math>).</li> </ul>	<p><b>inconvénients</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- haut niveau de bruit</li> <li>- intégration complexe (ligne)</li> <li>- analyse complexe (convolution du spectre)</li> <li>- inutilisable pour un cristal sensible aux rayons X (biocristallographie)</li> </ul>

*tableau 1 : résumé des avantages et inconvénients des modes SMAD et DDAFS, pour le phasage.*

En tenant compte de ces différents points, nous avons décidé, à partir de la deuxième moitié de la thèse, de ne plus utiliser que le mode SMAD<sup>10</sup>. Dans le cas des cristaux biologiques, le choix était imposé par leur sensibilité aux rayons X. Dans le cas de  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ , les réflexions satellites sont assez proches des réflexions principales et l'intégration de pics proches est nettement plus facile que celle de lignes proches.

## ***II.D. Exemple de phasage sur $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ à température ambiante***

Afin d'estimer la précision du phasage pour une expérience de diffraction dispersive, nous avons déterminé les facteurs  $F_T$ ,  $F_A$  et  $\Delta\varphi$  pour des réflexions mesurées pour  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$  à température ambiante, donc sur une structure connue. Ces mesures ont été faites en utilisant le mode SMAD, donc avec des énergies discrètes. Seules les réflexions pour lesquelles l'indice  $l$  est un multiple de 4 ont une contribution anormale du tantale, nous n'avons donc pu phaser qu'un petit nombre de réflexions.

### ***II.D.1. Détermination des paramètres $f'$ et du $f''$ du tantale dans $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$***

Le phasage des réflexions demande la connaissance *a priori* des facteurs de diffusion anormale  $f'$  et  $f''$  de l'atome considéré. Les valeurs de  $f'$  et de  $f''$  en fonction de la longueur d'onde doivent être assez précises et être enregistrées dans le même environnement pour l'atome que celui existant dans le matériau. C'est pourquoi nous avons mesuré un spectre d'absorption en transmission

---

<sup>10</sup> A l'exclusion des mesures de structures fines, qui ne font pas l'objet de cette thèse.

sur une poudre de  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ . Ce spectre, après normalisation du saut d'absorption, correspond à la variation du terme  $f''$  du tantale. La figure 20, regroupe les variations de  $f''$  pour l'atome de tantale dans  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ , dans le tantale métallique, ainsi que le terme  $f''$  théorique de l'atome nu, d'après Cromer et Liberman (1970).

Le terme  $f'$  du tantale dans  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$  peut être obtenu à partir du  $f''$  à l'aide d'une transformée de Kramers-Krönig (KK) (voir chapitre I). Mais le calcul direct de cette transformée est délicat, car s'agissant d'une transformée non locale en énergie, la transformée KK nécessite un spectre étendu en énergie (les bornes d'intégration étant respectivement quelques centaines d'eV et environ 100 keV). Il est plus pratique d'utiliser la linéarité de la transformée KK :  $\text{KK}(f''_1 + f''_2) = \text{KK}(f''_1) + \text{KK}(f''_2)$ . Dans la mesure où le terme  $f'$  n'est différent du terme  $f'$  de l'atome nu qu'au voisinage immédiat du seuil (soit  $\pm 200$  eV autour du seuil, en négligeant l'EXAFS), il est donc intéressant de définir la différence :

$$\Delta f'' = f''[(\text{TaSe}_4)_2\text{I}] - f''[\text{atome nu}]$$

Le terme  $f'$  dans  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$  s'obtient alors sous la forme :

$$f'[(\text{TaSe}_4)_2\text{I}] = \text{KK}(f''[(\text{TaSe}_4)_2\text{I}]) = \text{KK}(\Delta f'' + f''_{\text{atome nu}}) = \text{KK}(\Delta f'') + f'_{\text{atome nu}}$$

Il suffit donc ([Templeton, 1988 #42]) de calculer la transformée KK sur la différence  $\Delta f''$ , sur le petit intervalle autour du seuil où cette différence n'est pas nulle, puis d'ajouter le terme  $f'$  de l'atome nu, pour obtenir le terme  $f'$  du tantale dans  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ . La variation ainsi obtenue est présentée sur la figure 21.

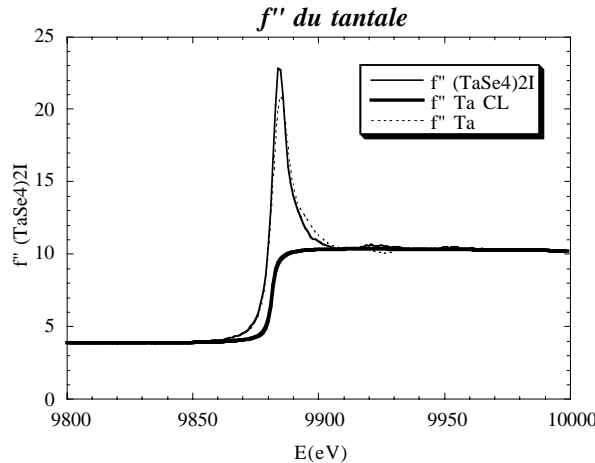


figure 20 : variation du paramètre  $f''$  du tantale au voisinage du seuil  $L_{III}$ , pour l'atome libre (Cromer-Liberman), le tantale métallique et  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$

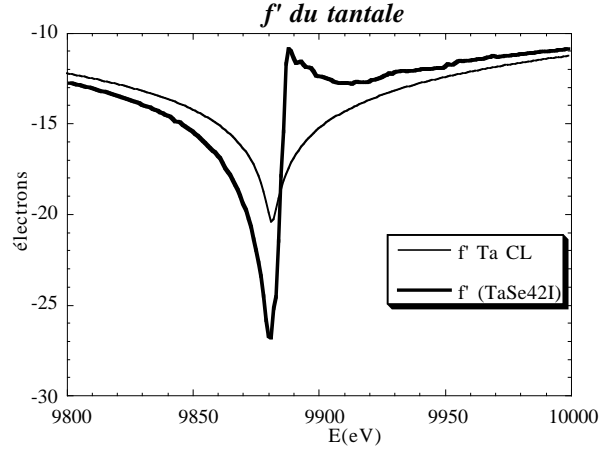


figure 21 : variation du paramètre  $f'$  du tantale au voisinage du seuil  $L_{IIb}$ , pour l'atome libre (Cromer-Libermann) et dans  $(TaSe_4)_2I$ .

## II.D.2. Protocole de phasage

Avant tout affinement des termes anomaux, nous avons corrigé toutes les réflexions de l'absorption et de l'intensité du faisceau incident en les normalisant par la valeur médiane des réflexions ne comportant pas de contributions des atomes de tantale au facteur de structure.

Afin de d'obtenir la meilleure précision possible sur la phase (voir chapitre I), nous avons utilisé les réflexions par paires de Bijvoet, de façon à avoir une information orthogonale sur la différence de phase  $\Delta\phi$ . Les résultats présentés ici sont ceux obtenus sur toutes les paires de Bijvoet mesurées. Pour le groupe d'espace I422, les paires de Bijvoet sont constituées d'une réflexion  $[h\ k\ l]$  et d'une réflexion parmi  $[-h\ k\ l]$ ,  $[h\ -k\ l]$ ,  $[h\ k\ -l]$ ,  $[-h\ -k\ -l]$ ,  $[k\ h\ l]$ ,  $[-k\ -h\ l]$ ,  $[-k\ h\ -l]$  et  $[k\ -h\ -l]$ . Nous avons également affiné les facteurs  $F_T$  et  $F_A$  pour certaines réflexions centriques (pour lesquelles la phase du facteur de structure de chacun des atomes est identique), i.e. des réflexions pour lesquelles  $|h| = |k|$ , ou  $h=0$ , ou  $k=0$ , ou encore  $l=0$ .

Nous avons déjà vu (chapitre I) que l'intensité diffractée est proportionnelle à :

$$\left| {}^\lambda F(\vec{h}) \right|^2 = \left| {}^0 F_T \right|^2 + a(\lambda) \left| {}^0 F_A \right|^2 + b(\lambda) \left| {}^0 F_T \right| \left| {}^0 F_A \right| \cos({}^0 \varphi_T - {}^0 \varphi_A) + c(\lambda) \left| {}^0 F_T \right| \left| {}^0 F_A \right| \sin({}^0 \varphi_T - {}^0 \varphi_A)$$

avec :  $b(\lambda) = 2 \frac{\lambda f''}{f^0(\vec{h})}$        $c(\lambda) = 2 \frac{\lambda f'''}{f^0(\vec{h})}$        $a(\lambda) = \frac{1}{4} (b^2(\lambda) + c^2(\lambda))$

Les facteurs  $a$ ,  $b$  et  $c$  ont été calculés pour chacune des réflexions à l'aide des valeurs expérimentales de  $f'$  et  $f''$  obtenus ci-dessus, et avec la valeur du facteur de diffusion atomique du tantale calculé selon la méthode analytique (Brown *et al.* (1992)).

On pose alors :

$$p_1 = \left| {}^0 F_T \right|^2 \quad p_2 = \left| {}^0 F_T \right| \left| {}^0 F_A \right| \cos({}^0 \varphi_T - {}^0 \varphi_A) \quad \text{et} \quad p_3 = \left| {}^0 F_T \right| \left| {}^0 F_A \right| \sin({}^0 \varphi_T - {}^0 \varphi_A)$$



soit<sup>11</sup> :

$$\left| {}^\lambda F(\pm \vec{k}) \right|^2 = p_1 + a(\lambda) \frac{p_2^2 + p_3^2}{p_1^2} + b(\lambda) p_2 \pm c(\lambda) p_3$$

L'affinement a consisté à minimiser la somme :

$$\sum_i \left[ \left( {}^{\lambda_i} F_{obs}^2(+\vec{k}) - {}^{\lambda_i} F_{calc}^2(+\vec{k}) \right)^2 + \left( \kappa {}^{\lambda_i} F_{obs}^2(-\vec{k}) - {}^{\lambda_i} F_{calc}^2(-\vec{k}) \right)^2 \right]$$

où  $\kappa$  est un facteur d'échelle entre les deux réflexions (situées sur des images différentes).

Cette somme est minimisée par la méthode de Powell<sup>12</sup>, les paramètres de la minimisation étant  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$ , et  $\kappa$ .

Dans le cas des réflexions centriques ( $\Delta\varphi=0$ ), seuls deux paramètres ( $F_T$  et  $F_A$ ) ont été affinés, à partir des intensités d'une seule réflexion.

### II.D.3. Résultats

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2 pour les réflexions non centriques et dans le tableau 3 pour les réflexions centriques, avec les valeurs calculées d'après la structure connue de  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ . Des comparaisons d'intensités sont présentées dans la figure 22. Les différences de phases sont toujours presque nulles, ce qui illustre la prépondérance du facteur de diffusion atomique du tantale dans le facteur de structure  $\vec{F}_T$ . Effectivement, bien que les atomes de tantales ne soient pas majoritaires en nombre d'électrons, ils diffractent systématiquement *en phase* pour les réflexions présentées ( $l=4n$ ), ce qui n'est pas le cas des autres atomes.

Les résultats obtenus montrent un bon accord entre phases et rapports  $F_T/F_A$  affinés et calculés, mais cela est à relativiser dans la mesure où la gamme de différences de phases est très restreinte ( $\pm 10^\circ$  calculés), et où la proportion d'atomes anomaux est très grande. Une systématique apparaît également : il semblerait que les phases soient systématiquement surestimées en valeur absolues, les rapports  $F_T/F_A$  étant eux, sous-estimés. Cette systématique pourrait être due à une erreur sur les facteurs  $f'$  et  $f''$  utilisés pour le tantale. Ces facteurs ont effectivement été déterminés en transmission sur une poudre, donc avec des orientations aléatoires des microcristaux. Or les termes anomaux  $f'$  et  $f''$  sont, de manière générale, anisotropes.  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$  étant un cristal très unidimensionnel, cette anisotropie des termes anomaux peut être assez importante.

<sup>11</sup> L'affinement classique (plus robuste) utilise 4 paramètres  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$ ,  $p_4$  et un multiplicateur indéterminé de Lagrange (Hendrickson *et al.* (1988)), avec une minimisation par la méthode des moindres carrés.

<sup>12</sup> Cette méthode minimise une fonction quelconque sans utiliser de calculs de dérivées, en utilisant des calculs de proche en proche dans des directions optimisées (*Numerical Recipes in C*).

réflexions	$\Delta\varphi_{\text{affiné}}$	$\Delta\varphi_{\text{structure}}$	$\frac{F_A}{F_T}$ affiné	$\frac{F_A}{F_T}$ structure
2 6 4 / -2 6 4	-9,1 -10,0 -7,6 -8,7	-5,6	1,0 1,05 1,01 1,06	1,22
1 5 4 / -1 5 4	-9,8 -9,3 -6,3 -5,7	-5,8	1,32 1,32 1,28 1,28	1,48
-5 -3 4 / -3 -5 4	-12,7	-6,0	1,01	1,06
-3 -5 8 / -3 5 8	-14,2 -19,1	-8,9	0,70 0,75	0,81
-2 6 8 / -2 -6 8	-7,7	-8,7	0,85	0,97

tableau 2 : valeurs affinées (sur les intensités observées) et calculées (d'après la structure connue) de  $\Delta\varphi$  et du rapport de  $F_T$  et  $F_A$ . Les valeurs multiples correspondent à des données redondantes.

réflexions	$\frac{F_A}{F_T}$ affiné	$\frac{F_A}{F_T}$ structure
0 6 0	0,78	0,75
0 6 4	1,15	1,35
-4 4 8	0,71	0,81
-3 3 8	0,75	0,86
-4 -4 4	1,61	1,68
-3 -3 4	0,87	0,99
0 4 8	0,73	0,97
0 6 4	1,15	1,35

tableau 3 : valeurs affinées et calculées du rapport de  $F_T$  et  $F_A$ , pour les réflexions centriques.

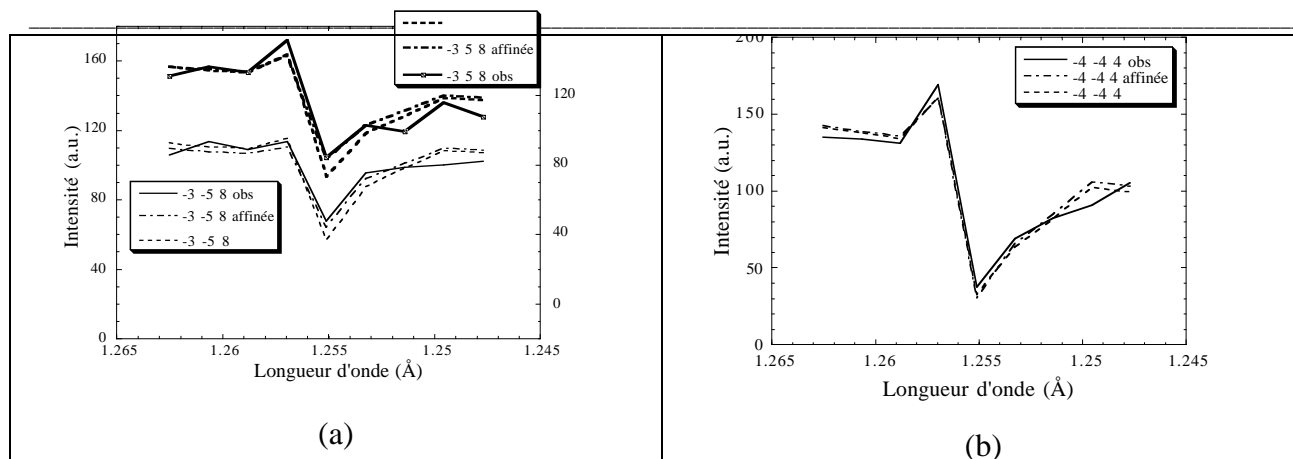


figure 22 : comparaison des intensités observées, affinées, et calculées d'après la structure de  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ , en fonction de la longueur d'onde, pour (a) une paire de Bijvoet et (b) une réflexion centrique.

## II.E. Conclusion

L'optique dispersive a été développée il y a plus de 20 ans pour permettre les mesures de spectres d'absorption simultanément sur l'ensemble des spectres XANES ou EXAFS. Cette optique est réalisée grâce à un monochromateur courbe, qui permet de focaliser le faisceau sur l'échantillon, ce faisceau présentant une dispersion angulaire liée à la dispersion énergétique. Cette dispersion énergétique est liée à la courbure du monochromateur *via* la loi de Bragg. Diverses améliorations ont été effectuées au cours des 10 dernières années, permettant d'obtenir une meilleure focalisation du faisceau, la tache focale polychromatique obtenue pouvant être réduite à une largeur totale de  $20\mu\text{m}$ , permettant des études sur des échantillons petits ou peu homogènes.

Ce dispositif peut être utilisé pour des expériences de diffraction : l'optique utilisée est alors la même que pour les expériences d'absorption. Il est nécessaire de placer le cristal sur un axe d'oscillation pour pouvoir faire diffracter les réflexions. La forme des raies, du fait de la dispersion angulaire en énergie, n'est pas ponctuelle mais consiste en un segment pour chaque réflexion, chaque segment correspondant à un spectre d'intensité en fonction de l'énergie (ou de la longueur d'onde, suivant la description choisie).

Les premières expériences pour notre groupe de recherche ayant été menées au LURE en mesurant les réflexions une par une, il était nécessaire de développer un protocole permettant (i) une collecte d'un plus grand nombre de réflexions, et (ii) une analyse systématique des réflexions. Nous avons ainsi développé deux modes de mesure : le premier permet une mesure de la diffraction sur une petite bande continue d'énergie et donc les études de type structure fine en diffraction anormale (DANES). Ce mode est néanmoins délicat d'utilisation du fait des structures du spectre incident en fonction de l'énergie. Ces structures, liées à l'utilisation d'une optique dispersive et d'un onduleur sur un anneau de 3<sup>ème</sup> génération, sont particulièrement difficiles à analyser pour une expérience de

---

diffraction dispersive car la mosaïcité du cristal convolue les énergies entre elles, et donc convolue ces structures.

Le deuxième mode de collecte (SMAD) utilise un faisceau dispersif, mais avec des énergies discrètes, sélectionnées par un dispositif de fentes en “peigne” (“fingers”). Les énergies sont ainsi définies et séparées par le système de fentes, éliminant de fait la convolution entre énergies voisines. De plus, cette méthode permet d'utiliser le faisceau avec quelques longueurs d'onde seulement, ce qui est suffisant pour des études de type phasage. Le petit nombre de longueur d'onde utilisées, et donc le flux de photons modéré, permet l'utilisation de ce mode pour des cristaux biologiques (chapitre IV).

Les deux modes définis ici permettent chacun l'acquisition rapide d'images de diffraction dispersive sur de nombreuses réflexions. L'analyse quantitative de ces images est relativement complexe, demandant des corrections spécifiques à la géométrie dispersive, différentes pour chacune des réflexions. Cette procédure d'analyse quantitative, ainsi que le programme développé pour l'analyse des images de diffraction dispersive, sont développés dans le chapitre suivant.

---

## Bibliographie

- Allen, P. G., Conradson, S. D. et Penner-Hahn, J. E. (1993), *A four-point crystal bender for dispersive X-Ray absorption spectroscopy*, J. Appl. Cryst. **26**, 172-179.
- Arndt, U. W., Greenough, T. J., Helliwell, J. R., Howard, A. K., Rule, S. A. et Tompson, A. W. (1982), *Optimized anomalous dispersion in crystallography : a synchrotron X-ray polychromatic simultaneous profile method*, Nature **298**, 835.
- Bos, S., *Etudes DANES : méthodologie et applications à des échantillons absorbants*, Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I (1999).
- Brown, P. J., Fox, A. G., Maslen, E. N., O'Keefe, M. A., Sabine, T. M. et Willis, B. T. M., in *International Tables for Crystallography; Vol. B*, édité par A.J.C. Wilson (Kluwer Academic Publishers, 1992).
- Cromer, D. T. et Liberman, D. A. (1970), *Relativistic Calculations of Anomalous Scattering Factors for X Rays*, The Journal of Chemical Physics **53**, 1891-1898.
- Finkelstein, K. D. et Sutton, M. (1994), *On the collection of diffraction data simultaneously over a range of energy*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **A347**, 495-498.
- Hagelstein, M., Ferrero, C., Hatje, U., Ressler, T. et Metz, W. (1995), *Curved crystal transmission optics for energy-dispersive X-ray absorption spectroscopy*, J. Synchrotron Rad. **2**, 174-180.
- Hagelstein, M., San Miguel, A., Fontaine, A. et Goulon, J. (1997), *The beamline ID24 at ESRF for energy dispersive x-ray absorption spectroscopy*, Journal de Physique IV **7**, C2/303-C2/308.
- Hendrickson, W. A., Smith, J. L., Phizackerley, R. P. et Merritt, E. A. (1988), *Crystallographic Structure Analysis of Lamprey Hemoglobin From Anomalous Dispersion of Synchrotron Radiation*, PROTEINS : Structure, Function and Genetics **4**, 77-88.
- Hodeau, J. L., Vacinova, J., Garreau, Y., Fontaine, A., Hagelstein, M., Elkaim, E., Lauriat, J.-P., Prat, A. et Wolfers, P. (1995), *Diffraction anomalous fine structure measurements by using an energy/angular "dispersive diffraction" experimental setup*, Rev. Sci. Instrum. **66**, 1499.
- Ice, G. E. et Sparks, C. J. (1984), *Focusing optics for a synchrotron X-radiation microprobe*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **222**, 121-127.
- ID24 : *"dispersive EXAFS" beamline*, [http://www.esrf.fr/exp\\_facilities/ID24/handbook/handbook.html](http://www.esrf.fr/exp_facilities/ID24/handbook/handbook.html).
- Lee, P. L. et Ogata, C. M. (1995), *Simultaneous Multiwavelength Anomalous Diffraction (SMAD): an Energy-Dispersive Synchrotron Diffraction Method for Macromolecules.*, Journal of Applied Crystallography. **28**, 661-665.
- Lemonnier, M., Fourme, R., Rousseaux, F. et Kahn, R. (1978), *X-ray curved crystal monochromator system at the storage ring DCI*, Nucl. Inst. Meth. **152**, 173.
- Matsushita, T. et Hashizume, H., in *Handbook on Synchrotron Radiation*; , édité (E.E. Koch, North-Holland Publishing Comp., 1983).
- Pascarelli, S., Neisius, T., Lamberti, S., De Panfilis, S., Bonfim, M., Pizzini, S., Mackay, K., David, S., Fontaine, A., San Miguel, A., Itie, J.-P., Gauthier, M. et Polian, A. (1999), *Dispersive XAS at third-generation sources : strengths and limitations*, J. Synchrotron Radiation **6**, 1250-1257.
- Pellicer-Porres, J., San Miguel, A. et Fontaine, A. (1998), *High-focusing Bragg-crystal polychromator design for energy-dispersive X-ray absorption spectroscopy*, J. Synchrotron Rad. **5**, 1250-1257.
- Peterson, M. R., Harrop, S. J., McSweeney, S. M., Leonard, G. A., Thompson, A. W., Hunter, W. N. et Helliwell, J. R. (1996), *MAD Phasing Strategies Explored with a Brominated Oligonucleide Crystal at 1.65 Å Resolution*, J. Synchrotron Rad. **3**, 24-34.
- Suortti, P. et Thomlinson, W. (1988), *A bent Laue monochromator for angiography at the NSLS*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **A269**, 639-648.
- Tolentino, H. et Baudelet, F. (1990), *Aberration-free and harmonic-free optics for time-resolved x-ray absorption spectroscopy using synchrotron radiation*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **A289**, 307-316.
- Vacinova, J., *Etudes Structurales des Oxydes de Platine par les Méthodes de Diffusion Anomale et de DAFS.*, Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I (1995).

## **Chapitre III**

# **Réduction de données de diffraction monochromatique et dispersive sur un détecteur 2D**

<b>III.A. Présentation .....</b>	<b>71</b>
III.A.1. Principe de l'analyse des images .....	71
III.A.2. Corrections des images enregistrées sur des détecteurs bidimensionnels.....	72
<b>III.B. Diffraction monochromatique.....</b>	<b>72</b>
III.B.1. Paramètres expérimentaux.....	72
Choix des repères et des conventions d'axe .....	73
III.B.2. Prédiction des positions de diffraction.....	74
III.B.2.a. Passage des indices [hkl] au repère orthonormé.....	74
III.B.2.b. Calcul des angles de diffraction.....	75
III.B.2.c. Projection sur le détecteur .....	77
III.B.3. Intégration .....	78
III.B.3.a. Méthodes d'intégration.....	78
Intégration dans une boîte prédéfinie : .....	78
Intégration en utilisant un masque dynamique .....	78
Intégration par "profil appris" (profile fitting).....	79
Intégration par la méthode seed-skewness ("graine-distorsion").....	79
III.B.3.b. Implémentation.....	80
III.B.3.c. Note sur la qualité de l'intégration.....	80
III.B.4. Corrections .....	82
III.B.4.a. Lorentz et Polarisation.....	82
<b>III.C. Diffraction monochromatique sur un cristal incommensurable.....</b>	<b>83</b>
III.C.1. Indexation .....	83
III.C.2. Méthode d'intégration .....	83
III.C.2.a. Problème.....	83
III.C.2.b. Méthode de croissance de graine.....	84
Diminution du bruit dans la graine .....	84
Détermination de la graine initiale .....	85
Croissance de la graine .....	85
Calcul final de l'intensité .....	86
III.C.3. Intégration des réflexions (principale et satellites) .....	86
III.C.3.a. Soustraction du bruit de fond et du TDS par filtre médian.....	86
III.C.3.b. Détermination de la position précise des pics de diffraction.....	88
III.C.3.c. Détermination des pixels appartenant au bruit de fond (méthode de croissance de graine).....	88
III.C.3.d. Génération de boîtes d'intégration complémentaires .....	89
III.C.3.e. Croissance de graine pour chaque réflexion.....	90
III.C.3.f. Calcul de l'intensité finale des réflexions.....	91
III.C.4. Test de la forme de la réflexion .....	94
<b>III.D. Diffraction dispersive .....</b>	<b>96</b>
III.D.1. Géométrie de l'expérience .....	96
III.D.2. Prédiction des positions de diffraction sur le détecteur.....	96
III.D.3. Intégration en mode SMAD (MAD simultané) .....	97
III.D.3.a. Intégration.....	97
III.D.3.b. Corrections aux intensités.....	99
III.D.4. Intégration en mode DDAFS .....	99
Note sur l'utilisation d'une rotation pour l'intégration.....	100

---

<b>III.D.5.</b>	<b>Corrections aux intensités .....</b>	<b>101</b>
III.D.5.a.	Lorentz et Polarisation .....	101
III.D.5.b.	Longueur de ligne .....	101
<b>III.D.6.</b>	<b>Calibrage en énergie.....</b>	<b>104</b>
<b>III.D.7.</b>	<b>Cas particulier des structures modulées .....</b>	<b>105</b>
<b>III.E.</b>	<b>Correction d'absorption .....</b>	<b>107</b>
III.E.1.	Coefficient d'absorption .....	107
III.E.2.	Correction d'absorption en diffraction sur une plaquette.....	108
<b>III.F.</b>	<b>Le programme DAD.....</b>	<b>109</b>
III.F.1.	Objectifs.....	109
III.F.2.	Langage et style de programmation.....	110
	Format des données.....	111
III.F.3.	Fonctionnalités générales et interface .....	113
III.F.4.	Indexation des images .....	114
III.F.5.	Calibrage en énergie en mode DDAFS.....	116
<b>III.G.</b>	<b>Conclusions.....</b>	<b>117</b>
	Protocoles d'analyse.....	117
	Perspectives du programme DAD .....	118



---

## Introduction

Nous avons présenté la technique de diffraction dispersive comme une technique permettant l'enregistrement simultané d'intensités diffractées sur une bande continue de longueurs d'onde. Les données brutes (les images) ainsi obtenues sont assez complexes, et il est nécessaire de les intégrer et de les corriger avant de pouvoir affiner des paramètres structuraux. Les premières expériences effectuées dans un but quantitatif (Hodeau *et al.* (1995) ; Vacinova (1995) ; Hodeau et Vacinova (1996)) ont montré les étapes nécessaires à cette analyse : (i) intégration des réflexions, (ii) corrections d'intensités (iii) calibrage en énergie. Les premières intégrations et affinements de données de diffraction anormale en mode dispersif furent ainsi réalisées, en intégrant et corrigeant les réflexions individuellement.

Les développements du montage de diffraction dispersive, présentés au chapitre précédent, permettent une utilisation plus quantitative et systématique de la diffraction dispersive, avec la collecte de nombreuses réflexions sur chaque image. Pour ce type de données, il n'était plus envisageable d'effectuer une analyse individualisée pour chaque réflexion. Nous avons donc défini une *procédure systématique pour l'analyse des réflexions* enregistrées en mode DDAFS et en mode SMAD. Ce protocole d'analyse est délicat car il est nécessaire d'apporter diverses corrections aux intensités mesurées, *ces corrections étant différentes pour chaque réflexion*.

Le nombre de réflexions à traiter, la quantité importante des données, nous ont amenés à écrire un programme pouvant prendre en charge une grande partie du traitement : le programme DAD. Ce programme a été développé au fur et à mesure de nos travaux, et a servi pour l'analyse quantitative de nos expériences de diffraction, monochromatique et dispersive, et sur des cristaux commensurables ou non. Dans ce chapitre, nous présenterons les protocoles d'intégration pour des expériences de complexité croissante : diffraction monochromatique, diffraction monochromatique sur un cristal avec des réflexions satellites, puis diffraction dispersive. Pour ce dernier cas, nous présenterons l'intégration et les corrections nécessaires pour les deux modes SMAD et DDAFS.

### III.A. Présentation

#### III.A.1. Principe de l'analyse des images

La diffraction d'un faisceau de rayons X dispersif, convergeant vers un monocristal, n'est pas fondamentalement différente d'une expérience de diffraction monochromatique : effectivement elle peut se décomposer comme la superposition de faisceaux monochromatiques. *In fine*, si l'on suppose qu'il existe une relation linéaire entre l'angle d'incidence du faisceau dispersif et la longueur d'onde, alors une description complète de la géométrie expérimentale peut être faite en décrivant la diffraction des deux longueurs d'onde extrêmes (figure 1). Dans la mesure où l'ouverture angulaire totale du faisceau (de 0.7 à 1.5°) et la bande passante  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$  (de 1 à 5%) sont suffisamment petits, les trajets correspondant aux longueurs d'onde intermédiaires peuvent alors se déduire par simple interpolation linéaire.

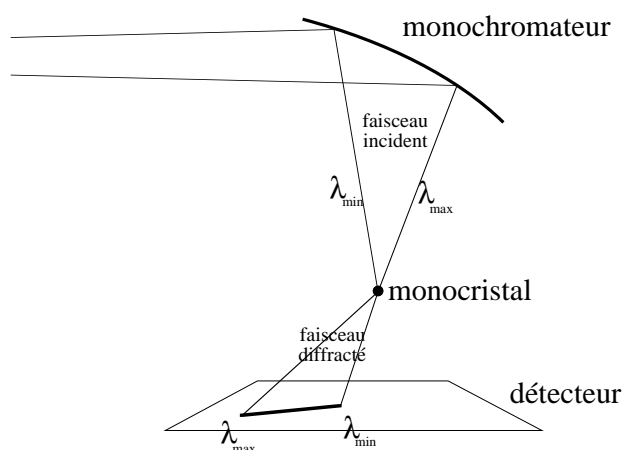


figure 1 : schéma (en vue dessus) d'une expérience de diffraction dispersive. La géométrie de diffraction peut être entièrement décrite en étudiant la diffraction monochromatique des deux longueurs d'onde extrêmes du faisceau,  $\lambda_{min}$  et  $\lambda_{max}$ .

Dans le programme que nous avons écrit au laboratoire de Cristallographie, DAD (Dispersive Anomalous Diffraction) (Favre-Nicolin *et al.* (1999)), le calcul de la géométrie de diffraction utilise donc une **double approche monochromatique**. Nous avons implémenté cette approche monochromatique, non pas simplement pour le calcul des positions de diffraction, mais également pour l'intégration des images monochromatiques. Cela nous a permis de traiter des images obtenues en diffraction monochromatique lors d'expériences à l'ESRF. Plusieurs programmes existent déjà pour l'intégration d'images monochromatiques : Denzo (Otwinowski (1993)), XDS (Kabsch (1993)), MOSFLM (Leslie (1990) ; CCP4 (1994)), etc... Mais ces programmes sont souvent spécialisés et optimisés pour la diffraction sur des cristaux de protéines,

et inadéquats pour des cristaux inorganiques de petite maille. En outre, ces programmes ne permettent pas l'analyse d'images obtenues pour des cristaux incommensurables : nous avons donc introduit dans le programme DAD la possibilité d'intégrer des images avec des réflexions satellites proches de la réflexion principale.

Dans ce chapitre, nous décrirons successivement les différents traitements implémentés dans ce programme DAD pour les analyses d'images, d'abord pour la diffraction monochromatique sur un monocristal, puis sur un monocristal incommensurable, et enfin pour la diffraction dispersive sur des cristaux commensurables ou incommensurables.

### III.A.2. Corrections des images enregistrées sur des détecteurs bidimensionnels

Les images enregistrées sur des détecteurs bidimensionnels (CCD, Plaque Image, Intensificateur d'image) peuvent présenter différentes aberrations :

- des *distorsions spatiales* : en “collant” contre le détecteur une plaque munie d'un réseau carré de trous, l'image obtenue n'est pas d'un réseau carré mais d'un réseau distordu. Ce type de déformation est en général important dans les coins du détecteur.
- Non-uniformité de l'efficacité de détection : les pixels n'ont pas tous la même sensibilité. Il est nécessaire de faire une *correction de champ plat*.

L'ensemble de ces corrections peuvent être faites en utilisant le logiciel Fit2d développé à l'ESRF (Hammersley *et al.* (1994) ; Hammersley *et al.* (1995)). Pour analyser les images avec le programme DAD, les images doivent avoir *au préalable* été corrigées de ces deux aberrations, ce que nous supposons donc dans tout ce chapitre. Les pixels sont supposés de taille carrée.

Des techniques spécifiques de correction de champ plat peuvent également être nécessaires pour les détecteurs à lecture en spirale (White *et al.* (1999)), tels que les détecteurs Mar Research. Lors d'expériences effectuées à courte longueur d'onde ( $< 1 \text{ \AA}$ ), il est également nécessaire de tenir compte de l'absorption partielle des rayons X sur le détecteur (Zalesky *et al.* (1998)).

## III.B. Diffraction monochromatique

### III.B.1. Paramètres expérimentaux

De nombreux paramètres doivent être pris en compte pour décrire une expérience de diffraction monochromatique : ceux-ci sont présentés dans le tableau 1 et dans la figure 1. Ils comprennent l'ensemble des paramètres standards permettant de décrire le cristal, l'oscillation effectuée, et une position quelconque du détecteur. Les seuls paramètres originaux sont les angles  $\varepsilon_v$  et  $\varepsilon_H$ , qui décrivent la non-perpendicularité du faisceau incident par rapport à l'axe d'oscillation. Dans une expérience “normale” de diffraction monochromatique avec un faisceau correctement aligné, ces paramètres ne sont pas nécessaires car le faisceau est perpendiculaire à l'axe

d'oscillation. Mais dans une expérience de diffraction dispersive ce n'est évidemment pas le cas pour toutes les longueurs d'onde (idéalement cela devrait l'être pour la longueur d'onde centrale), et nous devons en tenir compte. Dans le cas d'une expérience de diffraction monochromatique "mal alignée", seul le paramètre  $\varepsilon_H$  est nécessaire, car  $\varepsilon_V$  correspond à une modification de l'origine de l'axe d'oscillation  $\omega$  (voir §III.D.1 et figure 17 pour une description de ces angles en géométrie dispersive).

<i>paramètres</i>	<i>description</i>	<i>famille</i>
a,b,c,α,β,γ φ <sub>C</sub> , χ <sub>C</sub> , ω <sub>C</sub> q <sub>A</sub> , q <sub>b</sub> , q <sub>c</sub>	Maille du cristal Orientation du cristal Coordonnées des réflexions satellites (pour un cristal incommensurable)	cristal
ω <sub>0</sub> Δω	Angle de départ Amplitude de l'oscillation	goniomètre
α <sub>D</sub> , β <sub>D</sub> OD X <sub>beam</sub> , Y <sub>beam</sub> pixelSize	Angles décrivant l'orientation du détecteur Distance cristal-détecteur Coordonnées du faisceau direct sur le détecteur <sup>1</sup> Résolution du détecteur (taille d'un pixel carré)	détecteur
λ ε <sub>V</sub> , ε <sub>H</sub>	Longueur d'onde Inclinaisons du faisceau incident par rapport à l'axe d'oscillation	faisceau

tableau 1 : paramètres nécessaires à la description d'une expérience de diffraction monochromatique

### **Choix des repères et des conventions d'axe**

Les conventions d'axe utilisées sont celles proposées par Busing et Levy (1967), i.e. avec l'axe d'oscillation du cristal parallèle à (Oz) et (Oy) parallèle au faisceau direct, vers le détecteur. La seule différence avec leur convention est que l'axe d'oscillation est ici horizontal, de manière à maximiser le facteur de polarisation, le plan de polarisation du faisceau incident étant toujours situé dans le plan horizontal sur une ligne synchrotron.

Du fait de la non-perpendicularité du faisceau incident, il est possible de choisir le repère de travail soit (a) en gardant l'axe d'oscillation parallèle à  $\vec{k}$ , soit (b) en gardant le faisceau direct parallèle à  $\vec{j}$ . C'est la première convention qui a été choisie, de manière à ce que la matrice de rotation autour de l'axe d'oscillation garde une expression simple. Dans cette convention, la sphère d'Ewald n'est plus tangente au plan (E,  $\vec{i}$ ,  $\vec{k}$ ).

<sup>1</sup> Les coordonnées du faisceau direct utilisées sont celles d'un faisceau idéal, i.e. pour lequel les angles  $\varepsilon_V$  et  $\varepsilon_H$  sont nuls. Le pixel (X<sub>beam</sub>, Y<sub>beam</sub>) ne correspond donc physiquement au faisceau direct que si ces angles sont nuls. Ce paramétrage sert à éviter les corrélations entre paramètres.

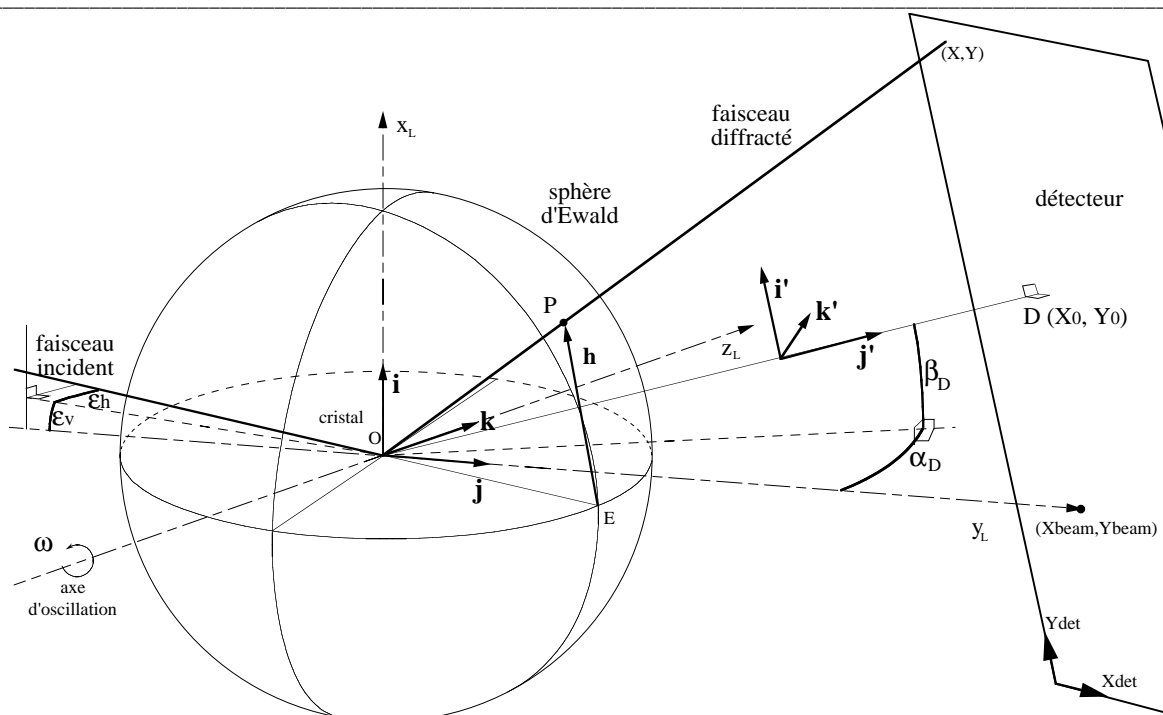


figure 2 : schéma d'une expérience de diffraction monochromatique, avec l'ensemble des paramètres nécessaires pour décrire l'expérience : le faisceau incident ( $\epsilon_v$ ,  $\epsilon_h$ ), l'axe d'oscillation  $\omega$ , le détecteur dans une position quelconque ( $\alpha_D$ ,  $\beta_D$ , distance cristal-détecteur  $OD$ ), et le système de coordonnées sur le détecteur ( $X_{beam}$ ,  $Y_{beam}$ ,  $pixel\_size$ ). Les angles de rotations présentés ici sont positifs pour les angles  $\alpha$  et  $\beta$ , et négatifs pour  $\epsilon_v$  et  $\epsilon_h$ . Le cristal est au centre  $O$  de la sphère d'Ewald, et l'origine du réseau réciproque est située en  $E$ . Notez que l'axe d'oscillation n'est pas perpendiculaire au faisceau incident.

### III.B.2. Prédiction des positions de diffraction

Dans ce paragraphe nous allons voir comment déterminer la position d'une réflexion  $[hkl]$  donnée, à partir des différentes paramètres décrits ci-dessus.

#### III.B.2.a. Passage des indices $[hkl]$ au repère orthonormé

Afin de déterminer la géométrie de diffraction d'une réflexion, il est nécessaire de décrire les coordonnées dans le repère orthonormé du laboratoire ( $E, \vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ ),  $E$  étant l'origine du réseau réciproque (figure 2). Ce passage se fait à l'aide du tenseur métrique  $\underline{\mathbf{B}}$  du cristal, défini par (Johnson (1992) ; Giacobazzo (1992))<sup>2</sup> :

<sup>2</sup> Il y a plusieurs conventions possibles pour le tenseur métrique : ici celle choisie prend l'axe  $c$  parallèle à la direction ( $Ez$ ), l'axe  $a^*$  parallèle à ( $Ex$ ), et  $b^*$  dans le plan ( $Exy$ ). Les autres conventions peuvent se déduire par permutation circulaire des trois axes.

$$\underline{\underline{B}} = \begin{bmatrix} a^* & b^* \cos \gamma^* & c^* \cos \beta^* \\ 0 & b^* \sin \gamma^* & -c^* \sin \beta^* \cos \alpha \\ 0 & 0 & 1/c \end{bmatrix} \quad (\text{III- 1})$$

Il est en outre nécessaire de tenir compte de l'orientation du cristal par rapport au repère (Exyz), et pour cela trois angles ( $\varphi_c$ ,  $\chi_c$ ,  $\omega_c$ ) sont nécessaires, correspondant aux trois matrices  $\underline{\underline{\Phi}}$ ,  $\underline{\underline{X}}$ ,  $\underline{\underline{\Omega}}$ , définies comme 3 axes de rotation classiques des trois cercles d'un diffractomètre :

$$\underline{\underline{\Phi}} = \begin{bmatrix} \cos \varphi_c & \sin \varphi_c & 0 \\ -\sin \varphi_c & \cos \varphi_c & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{III- 2})$$

$$\underline{\underline{X}} = \begin{bmatrix} \cos \chi_c & 0 & \sin \chi_c \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \chi_c & 0 & \cos \chi_c \end{bmatrix} \quad (\text{III- 3})$$

$$\underline{\underline{\Omega}} = \begin{bmatrix} \cos \omega_c & \sin \omega_c & 0 \\ -\sin \omega_c & \cos \omega_c & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{III- 4})$$

Les coordonnées du nœud [hkl] dans le repère orthonormé s'écrivent alors :

$$\begin{bmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{bmatrix} = \underline{\underline{\Omega}} \underline{\underline{X}} \underline{\underline{\Phi}} \underline{\underline{B}} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} \quad (\text{III- 5})$$

### III.B.2.b. Calcul des angles de diffraction

Etant donné ce jeu de coordonnées ( $x_0, y_0, z_0$ ) de la réflexion [hkl] pour un angle  $\omega=0$ , les angles d'oscillation auxquels diffracte la réflexion sont déterminés en cherchant l'intersection du nœud [hkl] avec la sphère d'Ewald, lors de la rotation autour de l'axe  $\omega$ . Comme le montre la figure 3, il existe deux angles possibles de diffraction.

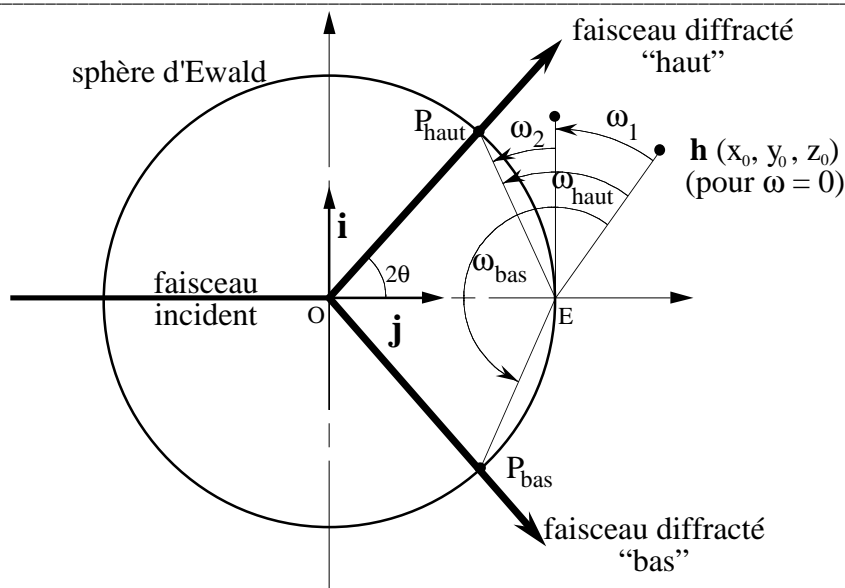


figure 3 : pour une réflexion donnée  $[hkl]$ , il existe deux angles de diffraction possibles lors d'une rotation autour de l'axe d'oscillation :  $\omega_{\text{haut}}$  et  $\omega_{\text{bas}}$ . Les angles intermédiaires  $\omega_1$  et  $\omega_2$  sont utilisés pour simplifier les calculs de position de diffraction. Le schéma est tracé ici, pour simplifier, pour des angles  $\varepsilon_v$  et  $\varepsilon_h$  tous deux nuls.

La condition de diffraction peut s'écrire :

$$(\vec{OE}, \vec{EP}) = \frac{\pi}{2} + \theta \quad (\text{III- 6})$$

$\theta$  étant l'angle de Bragg de la réflexion et  $(\vec{OE}, \vec{EP})$  désignant l'angle entre les deux vecteurs  $\vec{OE}$  et  $\vec{EP}$ . Puisque  $\|\vec{OE}\| = \frac{1}{\lambda}$  et  $\|\vec{EP}\| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ , cette dernière équation mène à :

$$\vec{OE} \cdot \vec{EP} = \|\vec{OE}\| \|\vec{EP}\| \cos\left(\frac{\pi}{2} + \theta\right) = \frac{-2 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (\text{III- 7})$$

Afin d'éviter d'avoir à résoudre une équation impliquant à la fois  $\sin(\omega)$  et  $\cos(\omega)$  (où  $\omega$  est l'angle d'oscillation du cristal), cette dernière équation est résolue en déterminant deux angles intermédiaires  $\omega_1$  et  $\omega_2$ , comme indiqué dans la figure 3.  $\omega_1$  est l'angle d'oscillation pour lequel la réflexion se trouve dans le plan  $(E, \vec{i}, \vec{k})$  :

$$\omega_1 = \text{signe}(y_0) * a \cos\left(\frac{x_0}{\sqrt{x_0^2 + y_0^2}}\right) \quad (\text{III- 8})$$

En partant de cette nouvelle position pour la réflexion dans le plan  $(E, \vec{i}, \vec{k})$ , il est alors possible de résoudre l'équation (III-7) pour déterminer l'angle  $\omega_2$  qui amène la réflexion en position

de diffraction. En utilisant les coordonnées cartésiennes  $\vec{OE} = \frac{1}{\lambda} \begin{bmatrix} 0 \\ \cos(\varepsilon_h) \\ -\sin(\varepsilon_h) \end{bmatrix}$  et

$\vec{EP} = \begin{bmatrix} \sqrt{x_0^2 + y_0^2} \cos(\omega_2) \\ -\sqrt{x_0^2 + y_0^2} \sin(\omega_2) \\ z_0 \end{bmatrix}$ , l'équation (III-7) peut donc être réécrite sous la forme :

$$z_0 \sin(\varepsilon_h) + \sin(\omega_2) \cos(\varepsilon_h) \sqrt{x_0^2 + y_0^2} = \frac{2 \sin^2 \theta}{\lambda} \quad (\text{III- 9})$$

cette équation donnant deux solutions  $\omega_2$  et  $\pi - \omega_2$ . En fait il reste à tenir compte de l'angle  $\varepsilon_v$ , et celui-ci étant équivalent à un décalage du zéro de l'angle d'oscillation  $\omega$ , les deux angles de diffraction s'écrivent finalement :

$$\omega_{haut} = \omega_2 + \omega_1 + \varepsilon_v \quad (\text{III- 10})$$

$$\omega_{bas} = \pi - \omega_2 + \omega_1 + \varepsilon_v \quad (\text{III- 11})$$

Les coordonnées de la réflexion en position de diffraction sont donc finalement (dans le cas de la diffraction “en haut”) :

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \omega_{haut} & \sin \omega_{haut} & 0 \\ -\sin \omega_{haut} & \cos \omega_{haut} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{bmatrix} \quad (\text{III- 12})$$

Il ne reste plus, à partir de cette position de diffraction dans l'espace réciproque, qu'à déterminer la position du pic de diffraction sur le détecteur.

### III.B.2.c. Projection sur le détecteur

La projection sur le détecteur, via le théorème de Thalès, nécessite un repère dont l'origine est le cristal, et “tourné” vers le détecteur. D'après les coordonnées  $(x_1, y_1, z_1)$  de la réflexion en position de diffraction dans le repère  $(E, \vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ , les nouvelles coordonnées  $(x_1', y_1', z_1')$  dans le repère  $(O, \vec{i}', \vec{j}', \vec{k}')$  (figure 2) peuvent être calculées par :

$$\begin{bmatrix} x_1' \\ y_1' \\ z_1' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha_D & -\sin \alpha_D \\ 0 & \sin \alpha_D & \cos \alpha_D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \beta_D & \sin \beta_D & 0 \\ -\sin \beta_D & \cos \beta_D & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} + \frac{1}{\lambda} \begin{bmatrix} \sin \varepsilon_v \\ \cos \varepsilon_h \cos \varepsilon_v \\ \sin \varepsilon_h \cos \varepsilon_v \end{bmatrix} \quad (\text{III- 13})$$

Les coordonnées  $(X, Y)$  (en pixels) de la réflexion sur le détecteur sont alors finalement :

$$X = \frac{-z_1'}{y_1'} * \frac{dist}{pixelSize} + X_0 \quad (\text{III- 14})$$

$$Y = \frac{x_1'}{y_1'} * \frac{dist}{pixelSize} + Y_0 \quad (\text{III- 15})$$

où  $dist$  est la distance cristal-détecteur OD, et  $pixelSize$  la taille d'un pixel du détecteur.  $(X_0, Y_0)$  sont les coordonnées du point du détecteur qui est le plus proche du cristal (la projection perpendiculaire du cristal sur le détecteur), et qui est utilisé comme origine pour la projection. Ces coordonnées  $(X_0, Y_0)$  sont calculées par le programme de prédictions de positions de diffraction à partir des coordonnées  $(X_{beam}, Y_{beam})$  du faisceau direct. Effectivement il suffit d'exprimer les



équations (III-13) à (III-15) pour le faisceau direct ( $(x_1, y_1, z_1) = (0, 0, 0)$ ), pour trouver les valeurs  $(X_0, Y_0)$  en fonction des paramètres  $(X_{\text{beam}}, Y_{\text{beam}})$ .

### III.B.3. Intégration

#### III.B.3.a. Méthodes d'intégration

Les coordonnées de diffraction d'une réflexion sur le détecteur étant connues plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour l'intégration.

##### *Intégration dans une boîte prédéfinie :*

C'est la méthode la plus simple et la plus ancienne : elle consiste simplement à définir une boîte (en général carrée) autour de la position prédite pour la réflexion : le bruit de fond moyen est alors évalué en soit en prenant la valeur moyenne des pixels immédiatement autour de la boîte d'intégration, soit en affinant un plan modélisant le bruit de fond avec ces mêmes pixels. L'intensité de la réflexion est alors simplement égale à la somme des intensités dans la boîte dans laquelle le bruit de fond a été soustrait.

L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle utilise des boîtes d'intégration suffisamment larges pour pouvoir intégrer toutes les réflexions, faibles ou intenses. Dans le cas de réflexions faibles, donc peu étendues spatialement, le nombre de pixels correspondant à du bruit de fond dans la boîte est donc très important, ce qui augmente considérablement l'incertitude sur l'intensité de la réflexion (pour une réflexion très faible, l'incertitude est proportionnelle au nombre de pixels contenus dans boîte). Il s'est donc avéré nécessaire de déterminer pour chaque réflexion le "masque" de la réflexion, i.e. l'ensemble des pixels correspondant à la réflexion, à l'exclusion du bruit de fond.

##### *Intégration en utilisant un masque dynamique*

Afin de limiter le nombre de pixels utilisés dans l'intégration, il a été proposé différentes méthodes, afin d'adapter la taille de la boîte d'intégration à la réflexion (Diamond (1969) ; Ford (1974)). Une méthode souvent utilisée fut celle proposée par Lehmann et Larsen (1974) : elle consiste à inclure les pixels dans le masque de la réflexion de manière à maximiser le rapport  $\frac{I}{\sigma(I)}$ .

Les pixels sont inclus en commençant par les plus intenses (le sommet de la réflexion), puis en allant vers les pixels de plus en plus faibles. Lorsque l'on arrive aux pixels du bruit de fond, le rapport  $\frac{I}{\sigma(I)}$  diminue puisque l'intensité rajoutée est nulle alors que l'incertitude augmente.

Mais cette méthode a l'inconvénient de rejeter trop de pixels, et tends donc à systématiquement sous-estimer les réflexions les plus faibles (Blessing *et al.* (1974) ; Lehmann (1975)). Une méthode utilisant un masque dynamique fut alors proposée par Sjölin et Wlodawer (1981) : cette méthode consiste à évaluer l'écart-type  $\sigma$  du bruit de fond, puis à déterminer quels

sont les pixels qui sont au-dessus de cette valeur  $\sigma$ . Ces derniers points sont pris comme appartenant à la réflexion. Ils définissent un masque “dynamique” dans la mesure où aucune hypothèse n'est faite sur la forme de la réflexion. Pour donner plus de précision à cette technique, l'ensemble des opérations (évaluation du  $\sigma_{\text{bruit de fond}}$  et détermination du masque) est effectué après avoir lissé (“smoothed”) les intensités, ce qui permet de diminuer d'un facteur deux la valeur de  $\sigma_{\text{bruit de fond}}$ .

### ***Intégration par “profil appris” (profile fitting)***

L'intégration par profil appris est également une méthode relativement ancienne (Diamond (1969) ; Ford (1974) ; Rossmann (1979)). Elle part du principe que toutes les réflexions<sup>3</sup> possèdent le même profil (profil selon un balayage en  $\omega$  pour les raies enregistrées sur des détecteurs ponctuels, ou profil bidimensionnel pour les réflexions enregistrées sur des images). Par conséquent, il est possible “d'apprendre” le profil en utilisant les réflexions les plus intenses, et de réutiliser ce profil pour affiner l'intensité des réflexions plus faibles. Cette méthode est très précise et implémentée dans de nombreux logiciels d'intégration (XDS (Kabsch (1993)), MOSFLM (Leslie (1990)), DENZO (Otwinowski (1993))). Elle permet en outre d'intégrer des réflexions avec un fort taux de recouvrement, ce qui est particulièrement intéressant dans le cas des clichés de Laue (Bourgeois *et al.* (1998)). La limite de cette technique est qu'elle suppose que les réflexions voisines dans l'espace possèdent le même profil.

### ***Intégration par la méthode seed-skewness (“graine-distorsion”)***

Cette méthode est la plus récente (Bolotovskiy *et al.* (1995) ; Darovsky et Kezerashvili (1997) ; Bolotovskiy et Coppens (1997)), et permet une intégration fine des réflexions, et particulièrement des réflexions les plus faibles, *sans faire d'hypothèse sur la forme de la réflexion*. Elle repose sur une étude de la statistiques des intensités des pixels de et autour de la réflexion. Effectivement si on considère une boîte carrée de pixels ne contenant que du bruit de fond : dans ce cas, si la distribution des intensités du bruit de fond est (idéalement) gaussienne, alors la distorsion  $\mu_3$  de la distribution des intensités,  $\mu_3 = \frac{1}{N_{\text{pixels}}} \sum_{\text{pixels}} (I - \langle I \rangle)^3$ , doit être nulle, exprimant qu'il y a “autant” de pixels plus intenses et moins intenses par rapport à la moyenne des intensités<sup>4</sup>.

La détermination du masque d'intégration (des pixels de la réflexion) est donc faite de la manière suivante : (i) la boîte d'intégration (un boîte carrée suffisamment large pour contenir un ensemble statistique de pixels, i.e. 400 à 1000 pixels) est lissée et le bruit de fond moyen est soustrait sous forme d'un plan, puis (ii) tous les pixels dont l'intensité est supérieure à  $3\sigma_{\text{bruit de fond}}$  sont inclus dans la “graine” contenant les pixels de la réflexion, puis (iii) les pixels adjacents à la

<sup>3</sup> En fait les profils appris sont en général utilisés dans une zone de l'espace réciproque, le profil pouvant varier notablement en fonction de l'angle de diffraction et plus généralement de la position sur le détecteur.

<sup>4</sup> La distorsion est en fait légèrement positive du fait de la distribution non-gaussienne des intensités dans le bruit de fond.

graine sont rajoutés un par un à la graine, jusqu'à ce que la distorsion des pixels situés en dehors de la graine générée ait atteint un minimum. Ce minimum de la distorsion indique que tous les pixels restant autour de la graine correspondent à du bruit de fond.

### *III.B.3.b. Implémentation*

C'est cette dernière méthode, "seed-skewness", qui a été implémentée dans le programme DAD, pour l'intégration des images monochromatiques. C'est une méthode assez précise, avec des déviations limitées par rapport à la "vraie" intensité (Bolotovskiy et Coppens (1997) ; Darovsky et Kezerashvili (1997)) : les écarts ne sont sensibles que pour des réflexions extrêmement faibles. Cette méthode a été préférée à la méthode d'intégration par profil appris car elle ne suppose pas de forme bien définie au pic de diffraction.

Lors de l'intégration, le programme calcule la position de toutes les réflexions sur l'image et détermine pour chacune une boîte rectangulaire de manière à ce qu'une seule réflexion soit incluse à l'intérieur. La taille des boîtes varie ainsi avec la proximité des pics de diffraction. L'intégration est ensuite faite selon la méthode "seed-skewness".

### *III.B.3.c. Note sur la qualité de l'intégration*

Il est important de noter ici qu'il n'existe pas de méthode d'intégration idéale : toutes les méthodes présentées ici génèrent des écarts plus ou moins importants pour les réflexions très faibles (les réflexions fortes, elles, sont toujours intégrées de manière équivalente par les différentes méthodes). Pour donner une idée de ces écarts, nous avons effectué une série de tests sur l'intégration selon la méthode "seed-skewness". Le but initial était d'évaluer la meilleure méthode de détermination du bruit de fond, mais les mesures obtenues permettent de rendre compte de incertitudes de mesure sur les réflexions faibles.

Le bruit de fond a été systématiquement évalué en prenant en compte des pixels de la boîte carrée d'intégration, restants autour de la graine finale d'intégration. Les pixels pris en compte pour cette évaluation du bruit de fond peuvent être soit (i) tous les pixels n'appartenant pas à la graine, ou (ii) les pixels situés immédiatement autour de la graine, ou (iii) les pixels situés autour de la graine mais avec une marge de 2 ou 3 pixels. L'évaluation du bruit de fond peut également être faite soit (a) en prenant la valeur moyenne de ces pixels situés autour de la graine, soit (b) en affinant un plan modélisant le bruit de fond.

D'un point de vue théorique, ces différentes méthodes devraient être équivalentes dans la mesure où tous les pixels utilisés pour cette évaluation du bruit de fond doivent statistiquement être équivalents. En fait lorsque nous comparons les intégrations obtenues par les différentes méthodes (i-iii) et (a-b), on obtient un graphe (rapports d'intensités mesurées avec les différentes méthodes) du type de celui présenté dans la figure 4. Nous y constatons un résultat général : les intensités des réflexions les plus faibles sont instables en fonction de la méthode d'intégration, i.e. les intensités

intégrées des réflexions faibles varient beaucoup en fonction de paramètres mineurs de l'intégration. Mais cela n'est vrai que pour des réflexions très faibles, i.e. pour lesquelles l'intensité mesurée est voisine ou inférieure à l'incertitude sur la mesure.

La méthode d'évaluation du bruit de fond est finalement la suivante dans le programme DAD :

- (i) Croissance de graine par la méthode seed-skewness
- (ii) Les pixels n'appartenant pas à la graine et situés à au moins 5 pixels de distance de celle-ci sont utilisés pour évaluer le bruit de fond, sous forme d'un plan.
- (iii) Une nouvelle croissance de graine par la méthode seed-skewness est effectuée, après soustraction de ce nouveau bruit de fond.
- (iv) L'intensité de la réflexion est prise égale à la somme des intensités des pixels appartenant à cette dernière graine

Un exemple de croissance de graine, mais selon une méthode différente, est présenté dans la figure 8. Bien que les méthodes de croissance de la graine soient différentes, le principe est similaire et les graines obtenues de formes semblables.

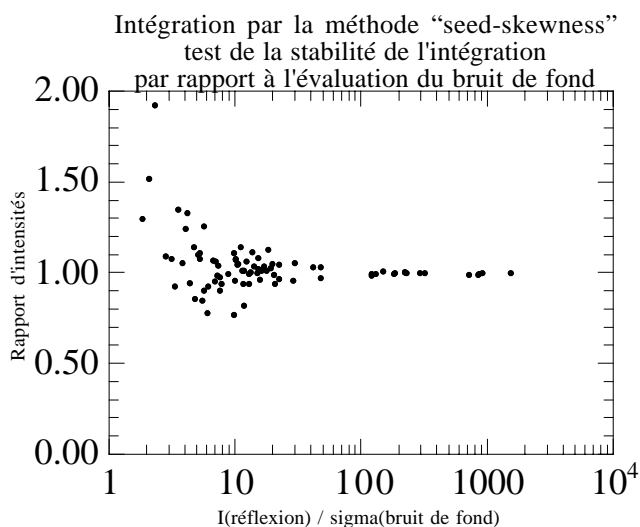


figure 4 : rapport des intensités intégrées par la méthode seed-skewness, en modifiant **légèrement** la méthode d'évaluation du bruit de fond. Les intensités sont représentées en fonction de  $I/\sigma$ , où  $I$  est l'intensité totale de la réflexion et  $\sigma$  l'incertitude de mesure du bruit de fond, évaluée pour un seul pixel (l'incertitude sur l'intensité de la réflexion est environ égale à  $\sigma$ , multiplié par le nombre de pixels de la réflexion, compris entre 25 et 200).

### III.B.4. Corrections

#### III.B.4.a. Lorentz et Polarisation

La correction de Lorentz est calculée pour chaque réflexion en utilisant la correction générale proposée par McIntyre et Stansfield (1988), en prenant en compte la géométrie non-perpendiculaire du faisceau incident par rapport à l'axe d'oscillation :

$$L^{-1} = \lambda |\vec{z} \cdot \vec{r} \times \vec{k}| \quad (\text{III- 16})$$

où  $\vec{z}$ ,  $\vec{r}$  et  $\vec{k}$  sont respectivement le vecteur unitaire normal à la sphère d'Ewald à l'intersection de la réflexion avec celle-ci, le vecteur unitaire le long de l'axe de rotation, et le vecteur de diffusion.

La correction de polarisation est également calculée dans le cas général, suivant la formule donnée par Kahn *et al.* (1982) :

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) - \frac{1}{2}\xi \cos 2\rho \sin^2 2\theta \quad (\text{III- 17})$$

où  $\theta$  est l'angle de Bragg de la réflexion,  $\rho$  (figure 5) est l'angle entre (i) la projection de la normale au plan de réflexion sur un plan perpendiculaire au faisceau incident, et (ii) au plan d'incidence du faisceau (horizontal pour les expériences de diffraction sur synchrotron) (Azaroff (1955) ; Kahn *et al.* (1982)).  $\xi$  est le taux de polarisation du faisceau incident, défini par :

$$\xi = \frac{E_\sigma^2 - E_\pi^2}{E_\sigma^2 + E_\pi^2} \quad (\text{III- 18})$$

où  $E_\sigma$  est l'amplitude de la composante du champ électrique de l'onde dans le plan de l'anneau synchrotron (i.e. le plan horizontal), et  $E_\pi$  est la composante qui lui est perpendiculaire. Ce facteur  $\xi$  est généralement compris entre 0.95 et 1.

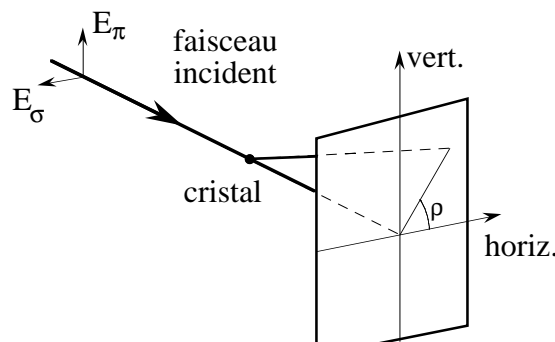


figure 5 : géométrie utilisée pour le calcul du coefficient de polarisation (d'après Kahn *et al.* (1982)).

### III.C. Diffraction monochromatique sur un cristal incommensurable

#### III.C.1. Indexation

Un des matériaux étudiés lors de nos expériences,  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ , présente à basse température ( $T < 260\text{K}$ ) des réflexions satellites incommensurables autour de chaque réflexion principale, aux coordonnées  $[\text{HKL}] + q$ , avec  $q = (\pm 05 ; \pm .05, \pm .08)$ . Une vue en perspective de ces satellites est présentée dans la figure 6.

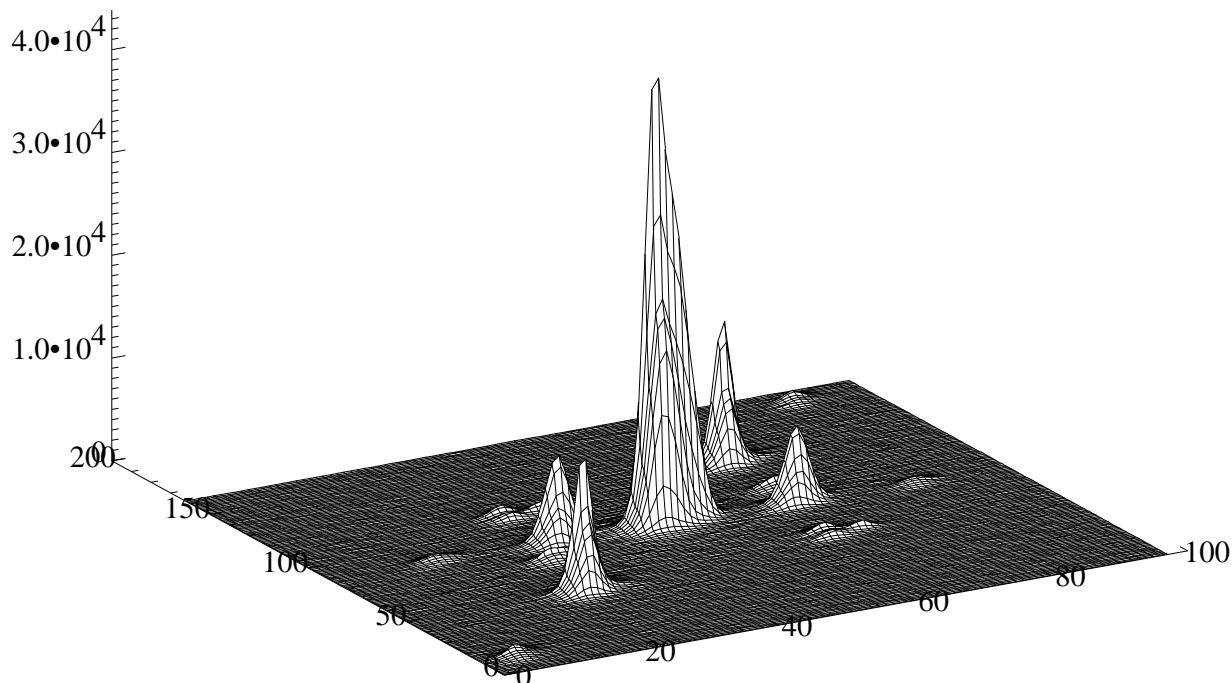


figure 6 : vue en perspective de la réflexion  $[15\ 3\ 4]$  de  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ , avec le pic principal (le plus intense), et les satellites aux positions incommensurables  $q = (\pm 05 ; \pm .05, \pm .08)$ . Certains satellites d'ordre 2 sont visibles, dans le coin inférieur et le coin supérieur.

Le processus d'indexation dans le cas d'une réflexion incommensurable est le même que celui suivi pour une réflexion principale, si ce n'est que les indices  $[hkl]$  de la réflexion sont entiers dans le deuxième cas alors qu'ils ne le sont pas dans le premier. Le processus de calcul de la position d'une réflexion incommensurable sur le détecteur est donc exactement le même que celui présenté dans le §III.B.2. Par contre la procédure d'intégration elle, ne peut être la même.

#### III.C.2. Méthode d'intégration

##### III.C.2.a. Problème

La figure 6 montre de manière très claire la proximité des réflexions satellites et de la réflexion principale. Cela pose deux problèmes :

- Il n'est pas possible d'isoler chaque réflexion dans une boîte comme cela est nécessaire pour la méthode d'intégration "seed-skewness". Effectivement cette méthode ne peut être appliquée que si une boîte nettement plus large que la réflexion peut être utilisée, de manière à pouvoir effectuer les tests statistiques sur la distribution des intensités dans la boîte.
- Du fait de cette proximité, la détermination du bruit de fond qui doit être soustrait est délicate, car les réflexions satellites sont situées sur le pied de diffusion (thermal diffuse scattering : TDS) de la réflexion principale, qui est très large.

Ces deux problèmes nous ont imposé de changer de technique d'intégration dans le cas de cristaux incommensurables. Pour des réflexions proches, une méthode de choix serait bien sûr la méthode utilisant des profils appris (Bourgeois *et al.* (1998)), mais comme cela est montré dans le chapitre V, la structure complexe en domaine de  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$  crée des dédoublements des pics de diffraction, chaque satellite ayant une forme différente. Il n'est donc pas possible d'apprendre un profil unique pour l'ensemble des réflexions, et l'apprentissage d'un profil par famille de satellite serait une tâche trop complexe. Nous avons donc choisi d'utiliser une méthode similaire au masque dynamique proposé par Sjölin et Wlodawer (1981).

### III.C.2.b. Méthode de croissance de graine

Pour ce faire, nous utilisons l'algorithme de *croissance de graine* qui est dérivé de la méthode de masque dynamique proposée par Sjölin et Wlodawer (1981). Considérons une boîte d'intégration : dans celle-ci, **le bruit de fond est soustrait en utilisant un filtre médian** (ce point est discuté et justifié dans le §III.C.3.a). Le but de la croissance de graine est de déterminer l'ensemble des pixels correspondant à la diffraction dans cette graine. Plusieurs étapes sont ainsi réalisées :

#### *Diminution du bruit dans la graine*

Afin de diminuer le bruit aléatoire dans la boîte d'intégration, les intensités des pixels sont lissées selon la formule proposée par Sjölin et Wlodawer (1981) :

$$I(i, j) = \frac{A[I(i-1, j-1) + I(i-1, j+1) + I(i+1, j-1) + I(i+1, j+1)] + B[I(i, j-1) + I(i, j+1) + I(i+1, j) + I(i+1, j)] + CI(i, j)}{4A + 4B + C} \quad (\text{III- 19})$$

Cette moyenne pondérée des intensités, utilisée avec les paramètres  $A=1$ ,  $B=2$  et  $C=3$  permet de réduire sensiblement le bruit aléatoire dans la boîte d'intégration, sans diminuer l'intensité du pic de diffraction. Différentes valeurs de  $A$ ,  $B$ ,  $C$  ont été utilisées, ainsi que divers filtres (médiants), sans donner de meilleurs résultats. Après cette opération, le sigma sur le bruit de fond est diminué d'un facteur voisin de 2. Un exemple de boîte avant et après lissage est présenté sur la figure 7.

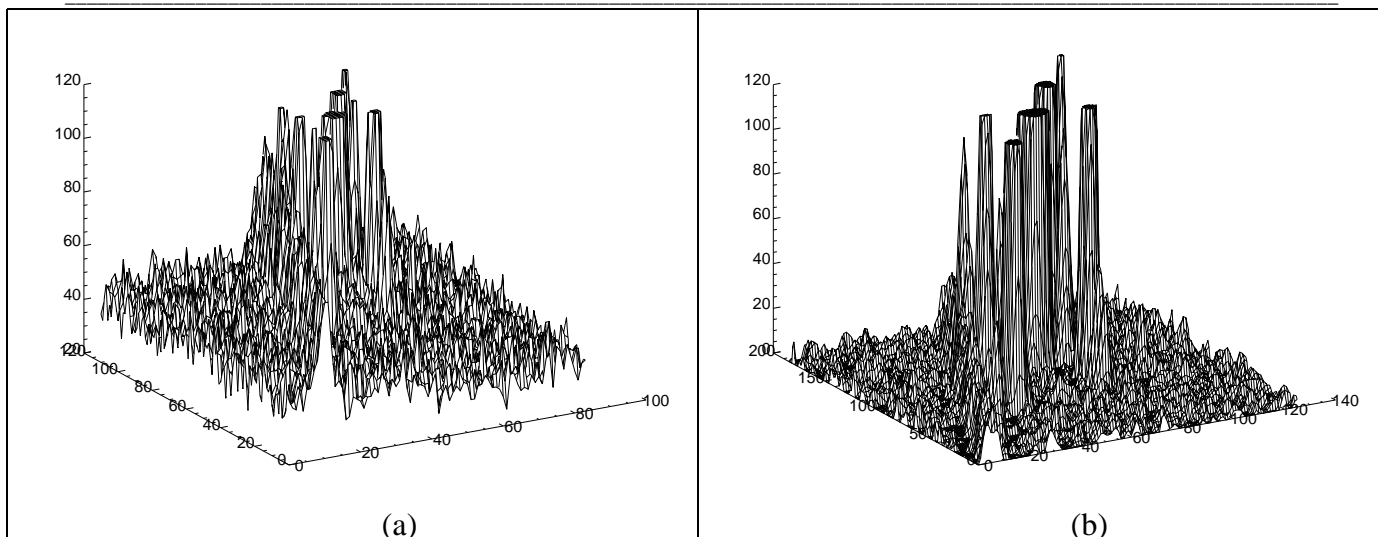


figure 7 : réflexion [15 2 5], avant (a) et après (b) adoucissement des variations d'intensités en utilisant une moyenne locale des intensités. L'écart-type du bruit de fond est diminué d'un facteur 2 lors de cette opération, sans diminuer de manière importante les pics de diffraction.

### Détermination de la graine initiale

Les points appartenant à la graine initiale sont choisis comme étant ceux se démarquant nettement du bruit de fond. Il est donc nécessaire de déterminer l'écart-type des intensités pour le bruit de fond : ne connaissant pas *a priori* quels sont les pixels du bruit de fond, les intensités de tous les pixels sont triées par ordre croissant, et la moitié la moins intense est supposée comme étant une "moitié du bruit de fond". L'écart-type du bruit de fond est alors calculé sur cet ensemble selon la formule  $\sigma_{\text{bruit de fond}} = \sqrt{\langle (I - \max(I))^2 \rangle}$ .

Cette première approximation de l'écart-type du bruit de fond étant faite, l'ensemble des pixels dont l'intensité est supérieure à  $3\sigma_{\text{bruit de fond}}$  sont utilisés comme graine initiale. Au cas où une diffraction parasite serait incluse dans la boîte, seuls les pixels situés aux alentours du centre de la boîte sont inclus dans la graine initiale. Cela permet d'intégrer la réflexion en excluant cette diffraction parasite, pourvu que la graine ne croisse pas ensuite jusqu'à cette diffraction parasite.

### Croissance de la graine

Ensuite, une boucle est exécutée : (i) les pixels adjacents à la graine sont triés par ordre croissant, puis (ii) les<sup>5</sup> pixels les plus intenses sont ajoutés à la graine. La boucle s'interrompt lorsque la moyenne des pixels les plus intenses est inférieure à  $\kappa \cdot \sigma_{\text{bruit de fond}}$ , le coefficient  $\kappa$  étant choisi égal à 0.2. La figure 8 donne un exemple de graine avant et après croissance.

<sup>5</sup> Il est possible de ne rajouter les pixels que un par un, mais pour de nombreuses réflexions (100-1000) cela rend le processus assez lent. Il est plus rapide et peu différent de rajouter des groupes de 3 ou 4 pixels à la fois.



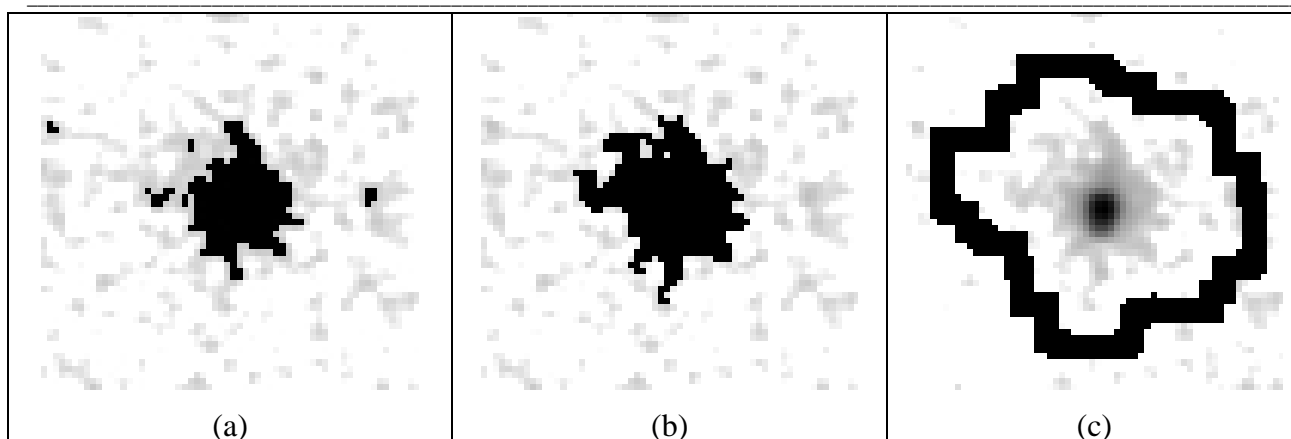


figure 8 : graine (a) initiale et (b) finale lors de l'intégration d'une réflexion de  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$  ; (c) une couronne de pixels situés autour de la graine finale, avec une marge de 3 pixels, sont utilisés pour la détermination du bruit de fond.

### Calcul final de l'intensité

Le calcul de l'intensité observée est effectué en reprenant la boîte d'intégration initiale, *sans* aucune transformation (lissage, soustraction du bruit de fond par filtre médian). Le bruit de fond est alors déterminé en utilisant les pixels adjacents à la graine finale (figure 8c), avec une marge de 3 pixels. Le bruit de fond est calculé soit en utilisant la valeur médiane des intensités, soit en affinant un plan.

### III.C.3. Intégration des réflexions (principale et satellites)

#### III.C.3.a. Soustraction du bruit de fond et du TDS par filtre médian

Une boîte d'intégration rectangulaire est tout d'abord déterminée de manière à inclure l'ensemble de pics (réflexion principale et réflexions satellites d'ordre 1 et éventuellement 2). Ensuite, avant de pouvoir déterminer la graine d'intégration (les pixels qui font partie de la réflexion), il est nécessaire de soustraire le bruit de fond. Cela est plus compliqué que dans le cas d'un cristal commensurable, car l'ensemble des réflexions satellites est situé sur le TDS du pic principal, et il n'est pas possible d'assimiler ce TDS à un plan, même localement autour des réflexions satellites. Deux possibilités sont donc possibles pour soustraire ce TDS : soit calculer sa forme à partir de l'intensité de la réflexion principale et des propriétés thermiques du cristal (Willis et Pryor (1975)), soit déterminer le bruit de fond de manière approximative dans la boîte à l'aide d'un filtre passe-bas, qui filtrera les variations rapides d'intensité de la boîte (les pics de diffraction), sans modifier les variations plus lentes (TDS, bruit de fond).

Dans le cas d'un cristal très anisotrope, le calcul de la forme du TDS est relativement complexe (d'autant qu'il est en outre nécessaire d'éliminer des plans diffus présente dans le matériau). C'est donc la méthode de filtrage que nous avons choisie. Un filtre très efficace pour les

données de diffraction enregistrées sur détecteur 2D est le *filtre médian*. Pour expliquer le fonctionnement de ce filtre, considérons par exemple un filtre médian de largeur 3 : il consiste, pour chaque pixel de la boîte considérée, à extraire une petite boîte autour de chaque pixel, de taille 3x3 pixels (avec le pixel considéré au centre). La valeur filtrée du pixel central est alors prise égale à la valeur médiane des 9 pixels, i.e. la valeur centrale des intensités triées par ordre croissant.

Ce filtre médian n'est pas à confondre avec un filtre moyennant les intensités ( filtre lissant : "smoothing") : par exemple dans le tableau de valeurs  $[0,1,2,3,10^6]$ , la valeur moyenne obtenue par lissage est  $2 \cdot 10^5$ , alors que la valeur médiane est 2. Les filtres médians sont donc très efficaces pour éliminer sélectivement les pics étroits, et peuvent être utilisés pour diminuer le bruit dans une boîte d'intégration (voir par exemple une utilisation proposée par Reibenspies (1998)). Un exemple de boîte d'intégration obtenue après un filtrage médian est présenté dans la figure 9.

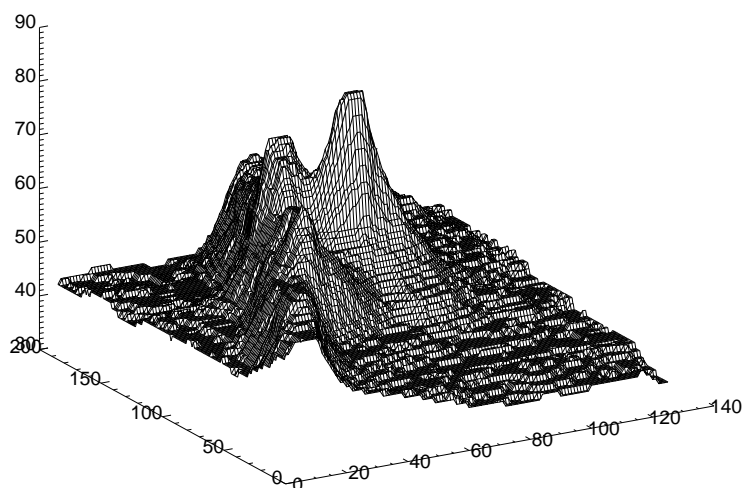


figure 9 : vue en perspective de la réflexion  $[15\ 2\ 5]$ , après un filtrage médian. Cette figure est (presque) à la même échelle que dans la figure 7.

Dans notre cas, la largeur du filtre médian doit être au moins deux fois plus grande que la largeur des pics de diffraction, et être plus petite que la largeur du TDS. Cette méthode de soustraction du TDS est loin d'être satisfaisante, car si elle permet d'obtenir les intensités des pics satellites avec une bonne précision, ce n'est pas le cas pour la réflexion principale : effectivement en fonction de la taille du filtre choisi, le pic principal va inclure une proportion variable du TDS. Ce TDS étant très important et très large dans le cas de  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ , les variations d'intensités peuvent aller jusqu'à 10 % de l'intensité totale de la réflexion, ce qui est considérable. L'intégration des satellites étant relativement peu dépendante de la taille du filtre, nous avons néanmoins utilisé cette méthode. Il faut également noter que s'il y a une déviation systématique lors de l'intégration du pic principal, cette déviation est sensiblement la même pour tous les pics principaux intégrés dans les mêmes conditions. L'analyse quantitative des données intégrées est donc possible.

Une amélioration possible consisterait à utiliser ce bruit de fond incluant le TDS obtenu par filtre médian, en affinant le TDS à l'aide d'une forme générale pour celui-ci (Willis et Pryor (1975)), en ne tenant compte dans l'affinement que des points éloignés des pics de diffraction. Le TDS pourrait alors être soustrait de manière précise de la boîte d'intégration, engendrant une meilleure précision lors de l'intégration des pics principaux.

### *III.C.3.b. Détermination de la position précise des pics de diffraction*

La position des pics de diffraction dans la boîte d'intégration ayant été calculée à l'aide des paramètres affinés sur l'ensemble de l'image, il est possible que les pics soient en fait légèrement décalés (au plus de quelques pixels), du fait de paramètres partiellement erronés ou de la déformation du cristal à basse température (voir le chapitre V). Le programme cherche donc le pic principal et calcule son centre de gravité en tenant compte des points situés autour du maximum d'intensité. Si la position trouvée est trop différente (i.e. supérieure à la moitié de la distance pic principal-satellites), cela indique que la réflexion n'est pas présente sur l'image (ou que le pic principal est coupé par l'oscillation). Dans le cas contraire, le décalage observé entre la prédiction et la position réelle du pic principal est utilisé pour calculer le décalage de tous les pics satellites. La position de l'ensemble des pics est alors obtenue de manière précise<sup>6</sup>.

### *III.C.3.c. Détermination des pixels appartenant au bruit de fond (méthode de croissance de graine)*

Les positions des pics étant connues, l'étape suivante consiste à séparer les pixels de la boîte d'intégration entre ceux qui correspondent à une intensité diffractée et ceux qui correspondent au bruit de fond. A cette fin, une croissance de graine, telle qu'elle est décrite au §III.C.2.b, est faite sur l'ensemble de la boîte : la graine "totale" obtenue comprend l'ensemble des pixels qui ont une contribution à la diffraction (figure 10). Le complémentaire de cette graine constitue l'ensemble des pixels correspondant au bruit de fond.

---

<sup>6</sup> En supposant que le dédoublement des pics (cf. chapitre V) ne soit pas trop important.

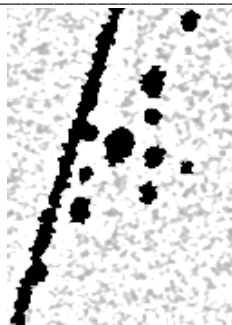


figure 10 : graine “totale” incluant l'ensemble des pixels obtenus par la croissance de graine initiale pour la réflexion [15 2 5] et ses satellites. Le complémentaire de cette graine est l'ensemble des pixels correspondant au bruit de fond. Notez que l'anneau de diffraction (du aux fenêtres de béryllium du cryostat) est inclus dans cette graine.

### III.C.3.d. Génération de boîtes d'intégration complémentaires

Afin d'intégrer séparément les différentes réflexions (principale et satellites), il est nécessaire de séparer la boîte d'intégration en de petites boîtes correspondant chacune à une réflexion, comme le montre la figure 11. La détermination des boîtes se fait en calculant la distance de chaque pixel aux différents pics de diffraction attendus : chaque pixel est affecté à la boîte de la réflexion dont il est le plus proche<sup>7</sup>.

Dans le cas où une autre réflexion, avec ses satellites, se trouverait dans la même boîte d'intégration, le calcul de ces petites boîtes d'intégration tient compte de la proximité de cette autre réflexion dans la genèse des boîtes pour chacun des satellites.

---

<sup>7</sup> En fait la boîte attribuée à la réflexion principale est plus large, pour tenir compte de son intensité plus importante. Les pixels inclus dans la boîte du pic principal sont ceux dont la distance au pic principal est au maximum deux fois plus grande que la distance au plus proche satellite.

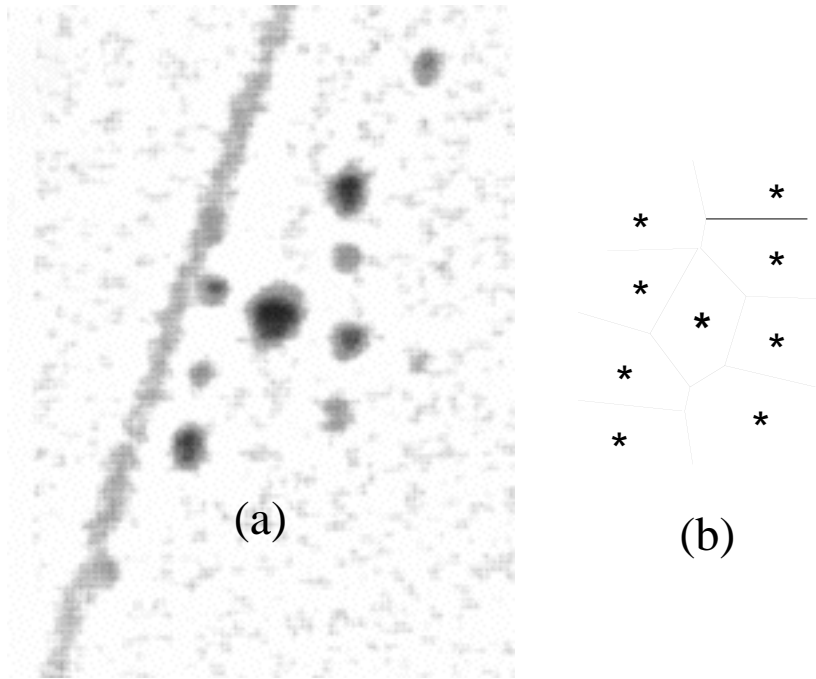


figure 11 : (a) boîte complète d'intégration ,pour la réflexion [15 2 5]. Les différents pics (principal et satellites) sont intégrés en utilisant des boîtes complémentaires (b) : chaque pic ne peut inclure dans son intégration que les pixels qui sont plus proches de lui que de tout autre pic.

### III.C.3.e. Croissance de graine pour chaque réflexion

Les boîtes d'intégration ayant été déterminées pour chaque réflexion, l'algorithme de croissance de graine (§III.C.2.b) est utilisé pour déterminer les pixels qui correspondent à chaque réflexion, en interdisant à la graine de déborder des limites imposées par la petite boîte d'intégration. Les différentes graines obtenues pour les pics de la réflexion [15 2 5] et ses satellites sont présentées dans la figure 12.

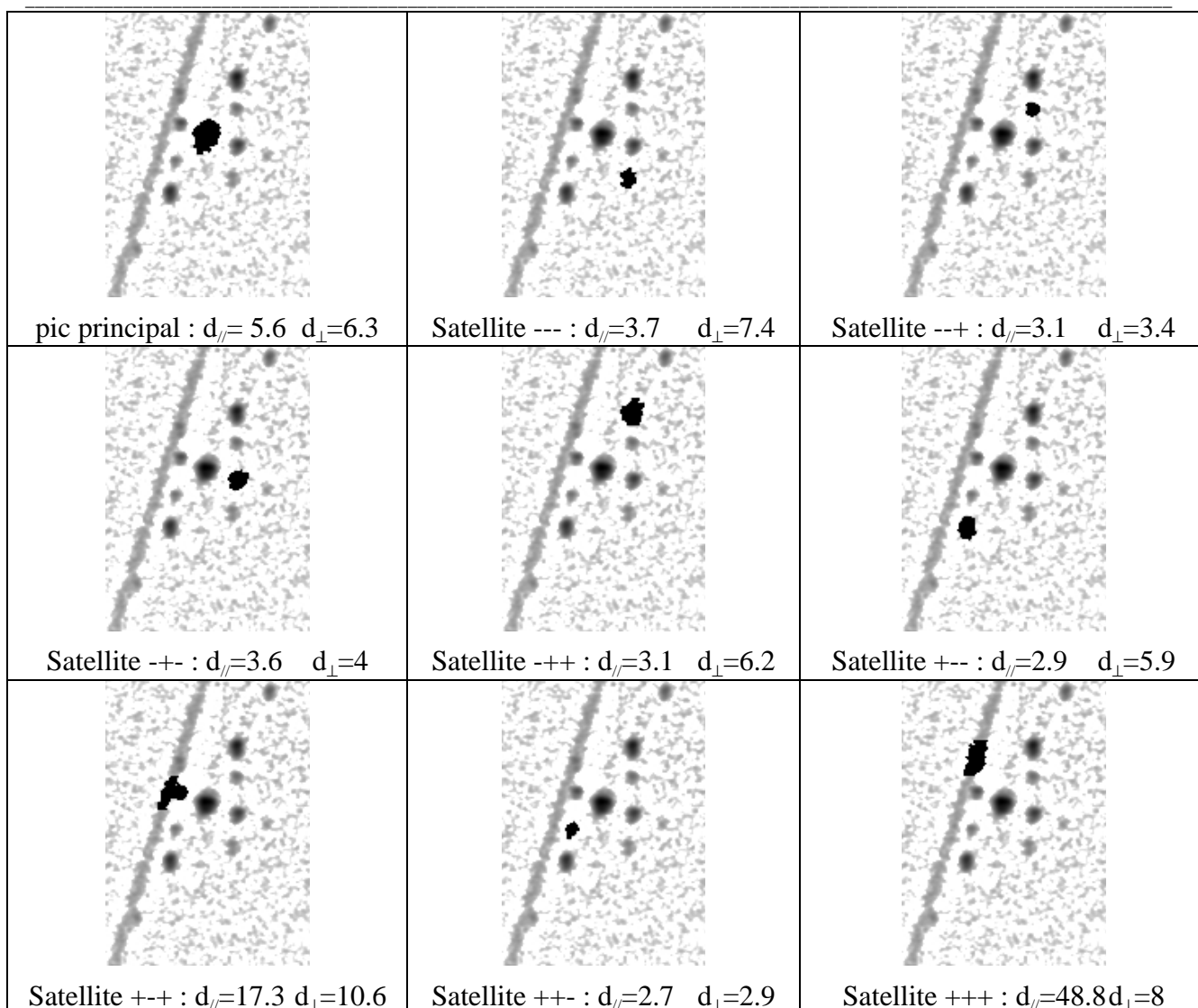
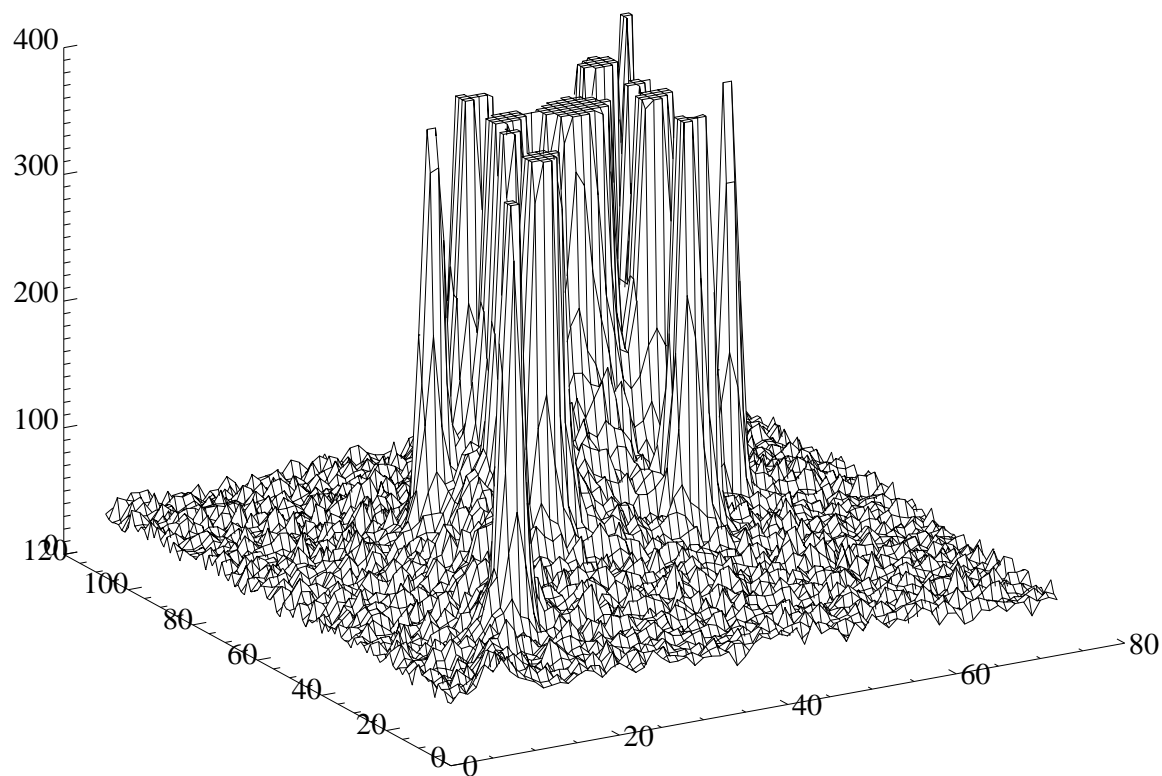


figure 12 : graines obtenues pour le pic principal et les 8 satellites de 1<sup>er</sup> ordre de la réflexion [15 2 5]. La graine d'intégration correspondant à chaque pic est en noir. Les chiffres  $d_{\perp}$  et  $d_{//}$  correspondent aux moment d'inertie calculés pour chaque réflexion, et servent à vérifier la forme du pic, comme expliqué dans le §III.C.4. Les satellites sont indexés en fonction de leurs coordonnées  $q=(\pm.05;\pm.05;\pm.08)$  en n'indiquant que les signes des trois composantes incommensurables de  $q$ .

### III.C.3.f. Calcul de l'intensité finale des réflexions

L'intensité finale est calculée pour toutes les réflexions en utilisant les graines obtenues, en reprenant la distribution d'intensités initiale, sans soustraction de bruit de fond, lissage ou filtrage. Le bruit de fond est ensuite évalué en prenant la valeur médiane des pixels situés autour de chaque graine (figure 8c), les pixels de cette couronne étant choisis exclusivement parmi ceux du bruit de fond (i.e. les pixels appartenant au complémentaire de la graine "totale" présentée dans la figure 10). Un exemple d'intégration est donné dans les figures 13, 14 et 15: dans le cas des réflexions

fortes, la méthode présentée laisse après intégration un TDS assez important, avec une petite partie de la réflexion. Cette erreur est toutefois très relative dans la mesure où le maximum de la réflexion [15 3 4] se situe à 50.000 coups.



*figure 13 : réflexion [15 3 4] (réflexion forte), avant intégration.  
Le maximum d'intensité du pic principal se situe à environ 50.000 coups.*

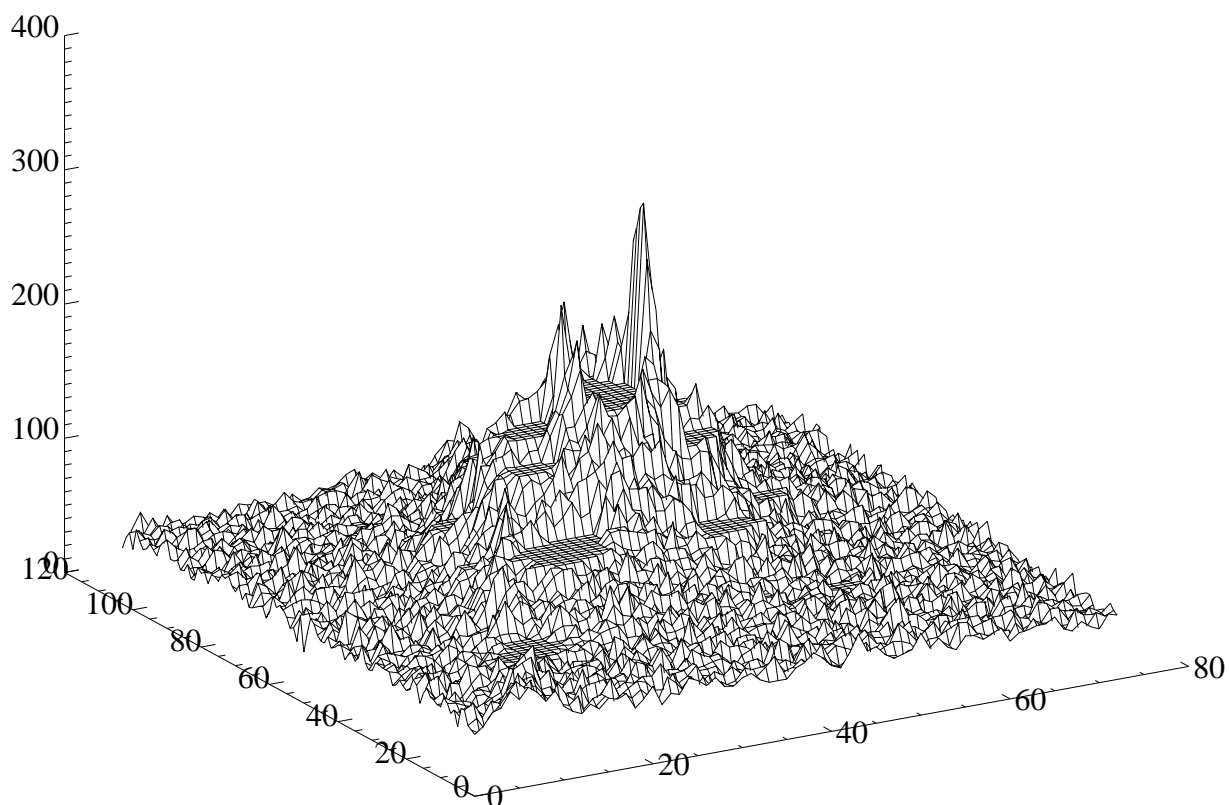


figure 14 : la même réflexion [15 3 4], après intégration. Les pixels des graines correspondant à chaque réflexion ont été fixés à la valeur du bruit de fond de la réflexion. Le résidu correspond essentiellement au TDS du pic principal.



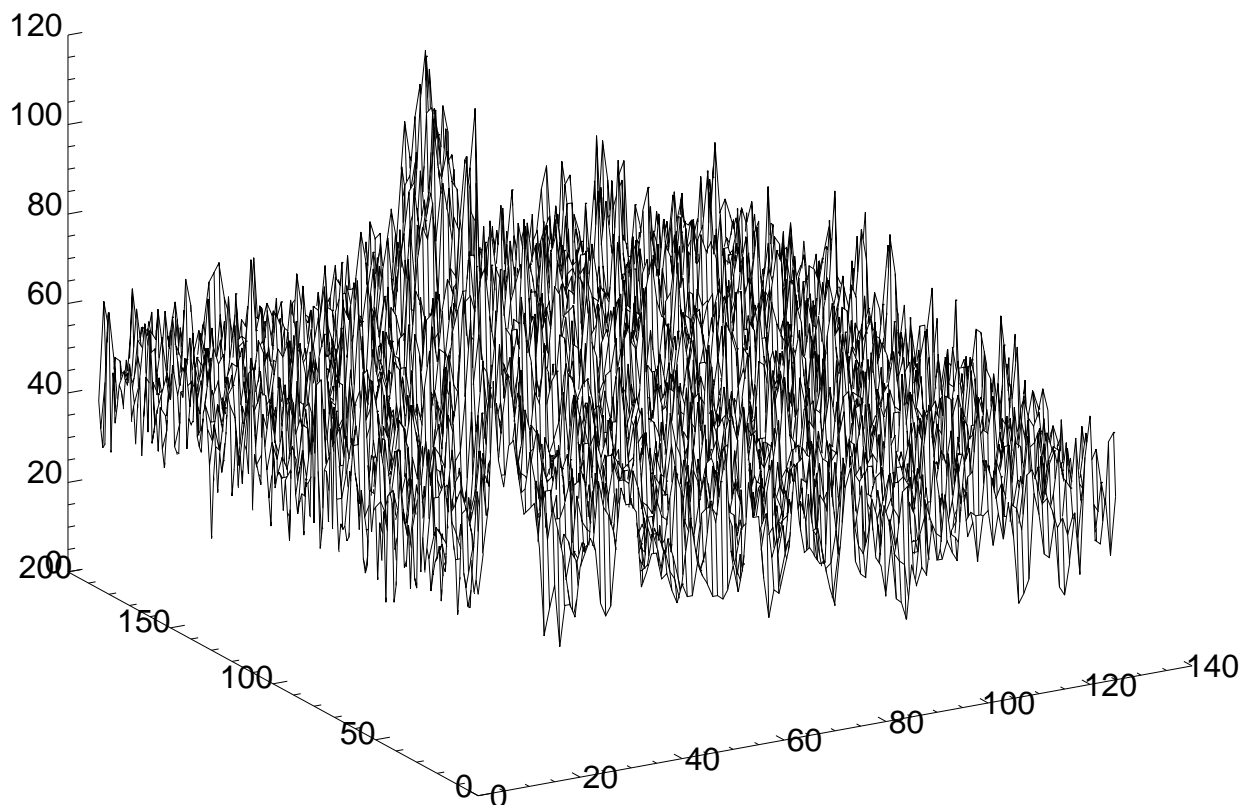


figure 15 : reliquat de la réflexion [15 2 5], après intégration. Les pixels des graines correspondant à chaque réflexion ont été fixés à la valeur du bruit de fond de la réflexion. Il n'y a pas d'intensité résiduelle, hormis l'anneau de diffusion.

#### III.C.4. Test de la forme de la réflexion

Lors d'une intégration automatique de l'ensemble des réflexions d'une image, il est possible qu'il y ait un fond non uniforme ou des anneaux de diffraction lié à la présence d'une phase supplémentaire ou à la diffraction de fenêtres de Béryllium (d'un cryostat, par exemple). Ces anneaux sont en général d'intensité relativement faible, et leur présence à coté d'une réflexion forte ne va pas modifier sensiblement son intensité. Par contre, les réflexions faibles peuvent être notablement affectées, surtout dans une méthode de croissance de graine qui consiste à rajouter les pixels les plus intenses trouvés dans la boîte d'intégration<sup>8</sup>. Un exemple de ce problème est présenté dans la figure 12, où une des réflexion présente une graine très large, correspondant en fait à une portion d'anneau de diffraction du béryllium.

<sup>8</sup> Les pixels rajoutés à la graine sont ceux les plus intenses ET qui sont aussi les voisins immédiats de pixels déjà dans la graine. Un anneau de diffusion situé dans la boîte d'intégration, mais loin de la réflexion, ne sera pas inclus dans la graine.

Afin d'éviter des écarts notables sur des réflexions faibles, un test est effectué en fin d'intégration pour vérifier que la forme de la réflexion correspond bien à celle attendue pour un pic, i.e. une forme qui n'est pas trop allongée. Un premier calcul permet de déterminer "l'axe d'inertie" de la réflexion (voir figure 16), l'angle  $\Psi$  caractérisant cet axe étant déterminé selon les équations :

$$\tau_x = \sum_{\text{graine}} I(x, y) \cdot |x - X_G| \quad (\text{III- 20})$$

$$\tau_y = \sum_{\text{graine}} I(x, y) \cdot (y - Y_G) \cdot \text{signe}(x - X_G) \quad (\text{III- 21})$$

L'angle de l'axe d'inertie est alors défini par :  $\Psi = \text{arctg}\left(\frac{\tau_y}{\tau_x}\right)$

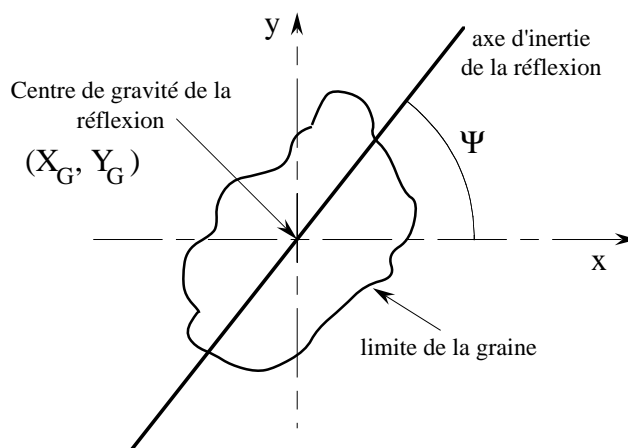


figure 16 : la forme de la réflexion est analysée en calculant son axe d'inertie, puis les moments d'inertie parallèlement et perpendiculairement à cet axe.

Ensuite les moments d'inertie de la réflexion sont calculés, parallèlement et perpendiculairement à l'axe d'inertie, selon :

$$d_{//} = \frac{\sum_{\text{graine}} I(x, y) [(x - X_G) \cos \Psi + (y - Y_G) \sin \Psi]^2}{\sum_{\text{graine}} I(x, y)} \quad (\text{III- 22})$$

$$d_{\perp} = \frac{\sum_{\text{graine}} I(x, y) [-(x - X_G) \sin \Psi + (y - Y_G) \cos \Psi]^2}{\sum_{\text{graine}} I(x, y)} \quad (\text{III- 23})$$

Un exemple de calcul de ces moments est donné avec les graines obtenues pour la réflexion [15 2 5], dans la figure 12. Une réflexion ne sera considérée comme "normale" que si les deux moments d'inertie  $d_{//}$  et  $d_{\perp}$  ne sont pas trop différents. Dans le cas où un anneau de diffusion est inclus dans la graine, cela crée des moments d'inerties tels que :  $d_{//} \gg d_{\perp}$

Toutes les réflexions pour lesquelles  $d_{//} > 3d_{\perp}$  sont rejetées et celles pour lesquelles  $d_{//} > 1.5 d_{\perp}$  sont marquées à l'aide d'un drapeau dans le fichier d'intégration, afin d'indiquer qu'il s'agit de réflexions douteuses.

### III.D. Diffraction dispersive

#### III.D.1. Géométrie de l'expérience

Comme nous l'avons indiqué au début de ce chapitre, le faisceau dispersif peut être décrit par les deux longueurs d'onde extrêmes (figure 1). L'ensemble des paramètres nécessaires à la description de l'expérience est alors le même que pour une expérience monochromatique (§III.B.1), à l'exception des paramètres décrivant le faisceau : il faut décrire la géométrie des faisceaux extrêmes, avec deux longueurs d'onde  $\lambda_{\min}$  et  $\lambda_{\max}$ , et il est nécessaire de décrire la dispersion angulaire du faisceau (figure 17). Pour cela deux angles sont nécessaires pour chaque longueur d'onde :  $\varepsilon_v(\lambda_{\min})$  et  $\varepsilon_v(\lambda_{\max})$  pour décrire la dispersion dans le plan vertical, ainsi que  $\varepsilon_h(\lambda_{\min})$  et  $\varepsilon_h(\lambda_{\max})$  pour décrire la dispersion dans le plan horizontal.

Dans le cas des angles  $\varepsilon_v(\lambda_{\min})$  et  $\varepsilon_v(\lambda_{\max})$ , ces angles sont équivalents à une rotation autour de l'axe d'oscillation (se reporter à la figure 2). Nous avons donc imposé à ces angles d'être symétriques autour de 0, soit :

$$\varepsilon_v(\lambda_{\max}) = -\varepsilon_v(\lambda_{\min}) = \frac{\Delta\varepsilon_v}{2}$$

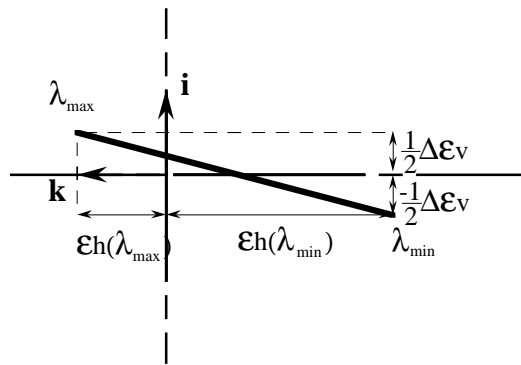


figure 17 : vue en coupe du faisceau dispersif incident, convergeant vers le cristal. L'ouverture angulaire totale est de l'ordre de  $1^\circ$ , avec une petite contribution dans le plan vertical ( $\Delta\varepsilon_v < 0.1^\circ$ ), qui est exagérée dans cette figure. Les angles  $\varepsilon_v$  sont pris symétriques par rapport à 0 pour ne pas créer une modification de l'origine de l'axe d'oscillation. Les angles  $\varepsilon_h(\lambda_{\min})$  et  $\varepsilon_h(\lambda_{\max})$ , eux, ne sont pas nécessairement symétriques par rapport au plan perpendiculaire à l'axe d'oscillation.

#### III.D.2. Prédiction des positions de diffraction sur le détecteur

Etant donnée une réflexion [hkl], le calcul de la position de la ligne de diffraction de cette réflexion sur le détecteur se fait en calculant les positions des longueurs d'onde extrêmes ; le

segment que forme la réflexion sur le détecteur est alors simplement celui délimité par les deux points trouvés lors de ce calcul. Un exemple de prédiction est présenté dans la figure 18.

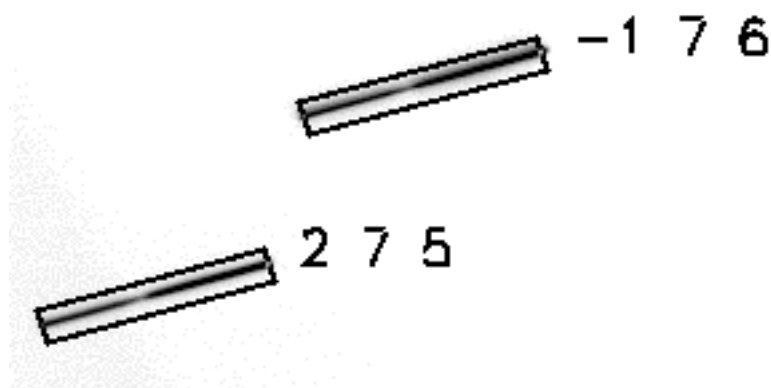


figure 18 : deux réflexions de  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$  enregistrées en mode dispersif à température ambiante. Les rectangles représentent les prédictions de positions de diffraction calculées par le programme DAD (après affinement des paramètres). Les centres des petits cotés des rectangles sont pris aux positions calculées de diffraction pour les longueurs d'onde extrêmes

### III.D.3. Intégration en mode SMAD (MAD simultané)

#### III.D.3.a. Intégration

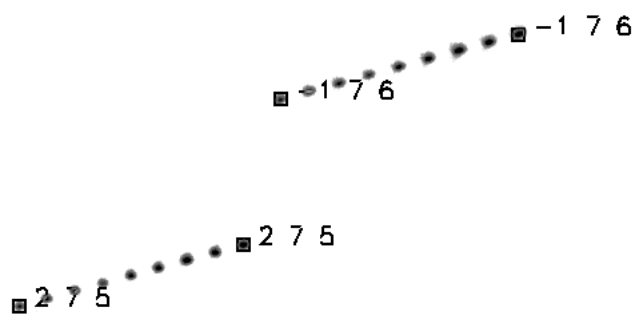


figure 19 : les deux réflexions de  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ , identiques à la figure 18, mais enregistrées en mode SMAD. Les indexations indiquent les deux longueur d'onde extrêmes. Les 9 pics correspondent à 9 longueurs d'onde autour du seuil d'absorption du tantale.

Les images enregistrées en mode SMAD (cf. chapitre II) (figure 19) présentent des réflexions sous forme de pics alignés, correspondant chacun aux différentes longueurs d'onde. Pour une image enregistrée en mode SMAD, l'indexation ayant été obtenue, l'intégration doit se faire en tenant compte de la proximité des pics correspondant aux différentes longueurs d'onde. Une méthode de choix dans le cas de tels recouvrements est l'intégration utilisant des profils appris

(Bourgeois *et al.* (1998)). Mais cette méthode nécessite de pouvoir “apprendre” le profil des réflexions en utilisant une ou plusieurs réflexions isolées. Or, dans le cas de la diffraction dispersive, les différentes longueurs d'onde ne sont jamais parfaitement séparées<sup>9</sup> ; il n'est donc pas possible d'apprendre le profil de la réflexion. En outre, la focalisation du faisceau n'est que rarement parfaite, et les différentes longueurs d'onde peuvent ne pas être diffractées exactement par la même portion du cristal, et donc n'auront pas le même profil. Ce point est en particulier vrai pour les cristaux de protéines qui se dégradent avec le temps.

La méthode d'intégration par profil appris a donc dû être écartée. De fait, les autres programmes d'intégration (XDS notamment) montrent qu'ils ont des difficultés à intégrer des réflexions, à cause du recouvrement entre longueurs d'onde et du profil asymétrique qui en découle. Nous avons donc opté pour la même méthode d'intégration que pour les images monochromatiques des cristaux incommensurables, à savoir une méthode utilisant une croissance de graine utilisant des boîtes d'intégration complémentaires pour chacune des longueurs d'onde. Le processus est le suivant :

- (i) La position exacte des différents pics est recherchée, de manière à corriger les écarts entre les prédictions et les positions réelles sur l'image (l'écart est en général inférieur à 1 pixel).
- (ii) Une graine incluant l'ensemble des longueurs d'onde est déterminée par l'algorithme de croissance de graine. Cela permet de déterminer les pixels correspondant au bruit de fond.
- (iii) Le bruit de fond est modélisé par un plan en utilisant les pixels déterminés en (ii), puis est soustrait à la graine.
- (iv) Les boîtes d'intégration complémentaires, correspondant à chaque longueur d'onde sont créées (figure 20a)<sup>10</sup>
- (v) Dans chaque boîte d'intégration, l'algorithme de croissance permet de déterminer la graine correspondant à la réflexion (figure 20b)
- (vi) L'intensité de chaque réflexion est égale à la somme des intensités dans la graine, après soustraction du bruit de fond modélisé par le plan affiné en (iii)

---

<sup>9</sup> Certaines réflexions peuvent être “partielles” et n'avoir qu'une seule longueur d'onde qui diffracte, mais le pic restant a toutes les chances d'être aussi partiel et n'est donc pas un bon candidat pour servir de modèle de profil.

<sup>10</sup> Du fait du petit nombre de pixels mis en jeu, ces boîtes d'intégration ne peuvent pas toujours avoir leur limite à l'exact milieu entre deux pics. Cela risque donc de favoriser l'un des pics par rapport à l'un de ses voisins. Afin de minimiser cet effet, chaque réflexion est intégrée en **doublant le nombre de pixels** dans les deux directions. Cela permet à la frontière entre longueurs d'onde d'être deux fois plus précise, et donc d'éviter de favoriser certaines réflexions.

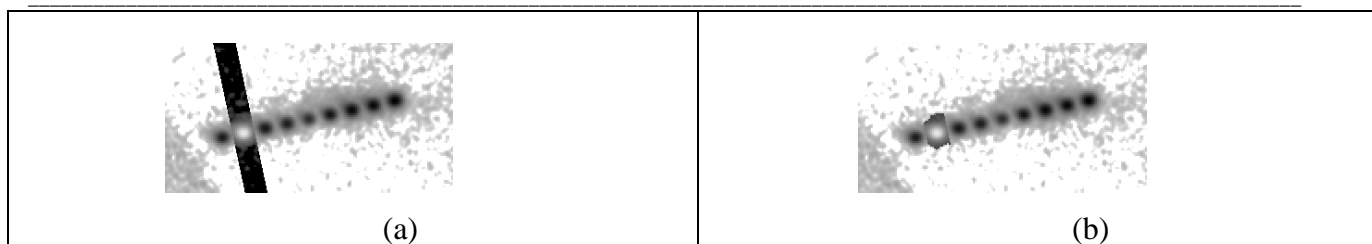


figure 20 : intégration en mode SMAD. (a) boîte d'intégration correspondant à la deuxième longueur d'onde, dans laquelle une graine croît pour déterminer (b) la graine finale incluant l'ensemble des pixels de la réflexion.

### III.D.3.b. Corrections aux intensités

Les corrections aux intensités en mode SMAD sont rigoureusement identiques à celles calculées en mode monochromatique. Les corrections de Lorentz et Polarisation (LP) sont calculées par le programme qui prédit les positions de diffraction sur le détecteur, pour les deux longueurs d'onde extrêmes. Les variations de ce coefficient LP étant très faibles en fonction de la longueur d'onde (l'écart ne dépasse typiquement pas 1%), les corrections pour les longueurs d'onde intermédiaires sont déterminées par interpolation linéaire des corrections pour les  $\lambda$  extrêmes.

### III.D.4. Intégration en mode DDAFS

Considérons une image enregistrée en mode DDAFS, et indexée comme celle présentée dans la figure 18. Ces réflexions doivent être intégrées sous la forme intensité en fonction de la longueur d'onde  $I_{hkl}(\lambda)$ , afin de permettre des études de structure fine de diffraction anormale (DAFS). La procédure la plus simple pour une telle intégration est représentée dans la figure 21 : les pixels sont simplement additionnés selon les lignes ou les colonnes de pixels, suivant l'inclinaison de la réflexion.

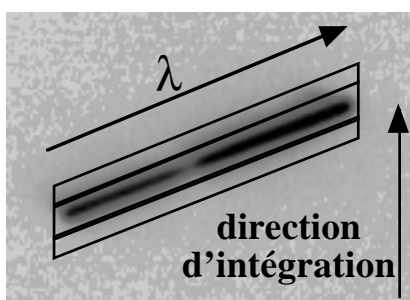


figure 21 : méthode simple d'intégration des lignes : les pixels sont sommés le long d'une direction, verticale ou horizontale suivant l'inclinaison de la réflexion

L'inconvénient de cette méthode d'intégration est qu'elle diminue la résolution énergétique de l'expérience, car l'intégration n'est pas faite perpendiculairement à la ligne de diffraction. Le

gradient de longueur d'onde est parallèle à la ligne et la meilleure résolution énergétique ne peut être obtenue qu'avec une intégration perpendiculaire à cette ligne.

Afin de réaliser cette intégration “perpendiculaire”, l'image est tournée de manière à ramener la ligne diffractée dans la direction horizontale. Après cette transformation, il suffit alors d'intégrer les pixels verticalement pour déterminer l'intensité en fonction de la longueur d'onde. La soustraction du bruit de fond est effectuée en sommant de la même manière les pixels dans la direction verticale, dans deux rectangles situés de part et d'autre de la réflexion, de manière à ce que la somme des aires des deux zones d'intégration du bruit de fond soit égale à l'aire d'intégration de la réflexion. Le bruit de fond est ainsi soustrait en fonction de chaque longueur d'onde.

A la fin de cette intégration, l'intensité intégrée est obtenue sous forme d'un tableau à une dimension, avec l'intensité en fonction du pixel de l'image, le premier et le dernier pixel correspondant aux deux longueurs d'onde extrêmes.

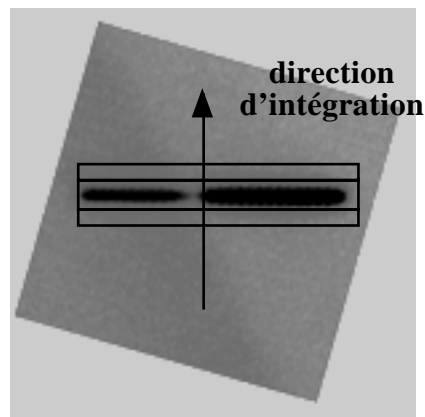


figure 22 : ligne de diffraction obtenue après rotation, afin de la ramener dans le plan horizontal. Les différents rectangles désignent la zone d'intégration, et les deux zones autour de la réflexion sur lesquelles est évalué le bruit de fond.

#### ***Note sur l'utilisation d'une rotation pour l'intégration***

Bien que la rotation de la réflexion permette une intégration avec une direction idéale, perpendiculaire à la réflexion, cette opération présente des risques d'altération des données. Effectivement, le calcul de l'intensité d'un pixel dans l'image tournée est faite par une interpolation des intensités des pixels dans l'image de départ. Or cette interpolation peut être plus ou moins précise, notamment dans le cas où des variations d'intensités importantes existent d'un pixel à son voisin dans l'image de départ (i.e. si la réflexion est trop fine). Afin de minimiser ces effets, la rotation et l'ensemble du processus d'intégration sont effectués sur une image surdimensionnée par un facteur 2 (en doublant le nombre de pixels verticalement et horizontalement), afin de diminuer

les variations d'intensités d'un pixel à son voisin dans l'image avant rotation, et la rotation est effectuée en utilisant une interpolation bilinéaire<sup>11</sup>.

### III.D.5. Corrections aux intensités

#### III.D.5.a. Lorentz et Polarisation

Les corrections de Lorentz et Polarisation (LP) sont effectuées de la même manière qu'en mode SMAD : les corrections LP sont calculées pour les longueurs d'onde extrêmes, et interpolées pour corriger les longueurs d'onde intermédiaires.

#### III.D.5.b. Longueur de ligne

Jusqu'ici chaque réflexion a été obtenue sous la forme d'un tableau à une dimension, donnant l'intensité en fonction de la longueur d'onde, avec un nombre de points égal à la longueur de la réflexion, exprimée en nombre de pixels. Afin de pouvoir analyser les données, il est nécessaire de ramener toutes les réflexions sous la forme  $I_{hkl}(\lambda_i)$ , avec les mêmes longueurs d'onde  $\lambda_i$  pour toutes les réflexions. Cela est effectué en interpolant les intensités intégrées à un nombre plus grand de points (par exemple 200 points si les longueurs des réflexions sont comprises entre 50 et 150 pixels). Cette interpolation linéaire est effectuée en conservant la valeur moyenne des intensités.

Mais à cause de la géométrie dispersive, une autre correction spécifique est nécessaire de manière à obtenir l'ensemble des réflexions d'une même image avec un même facteur d'échelle. Pour comprendre cet effet, considérons deux réflexions symétriques. Afin de décrire la diffraction de ces réflexions en utilisant le formalisme de la sphère d'Ewald, il est nécessaire d'utiliser deux sphères d'Ewald correspondant aux deux longueurs d'onde extrêmes. Deux représentations sont alors possibles, comme le montre la figure 23. La première représentation (figure 23a) est adéquate pour déterminer quel nœud de l'espace réciproque diffracte à une valeur de l'angle d'oscillation donnée (c'est la représentation utilisée en diffraction de Laue), mais c'est la deuxième représentation (figure 23b) qui permet de déterminer le plus directement la géométrie de diffraction, i.e. les directions exactes de diffraction d'une réflexion aux deux longueurs d'onde.

---

<sup>11</sup> Dans cette méthode, l'intensité d'un pixel dans l'image tournée est obtenue par interpolation linéaire (un plan) des intensités des plus proches voisins dans l'image de départ. Les autres méthodes d'interpolation envisageables utilisent (i) l'intensité du pixel le plus proche (assez imprécis), ou (ii) une interpolation bicubique, en calculant l'intensité à partir d'un algorithme complexe prenant en compte les premiers et deuxièmes voisins dans l'image de départ. Cette dernière méthode utilise une description statistique des intensités initiales pour interpoler les valeurs intermédiaires, et peut recréer ainsi des extremums d'intensité là où il n'y en a pas (mais où la statistique locale dit qu'il devrait en avoir), et a donc été écartée dans la mesure où il est nécessaire de préserver les intensités de l'image initiale.



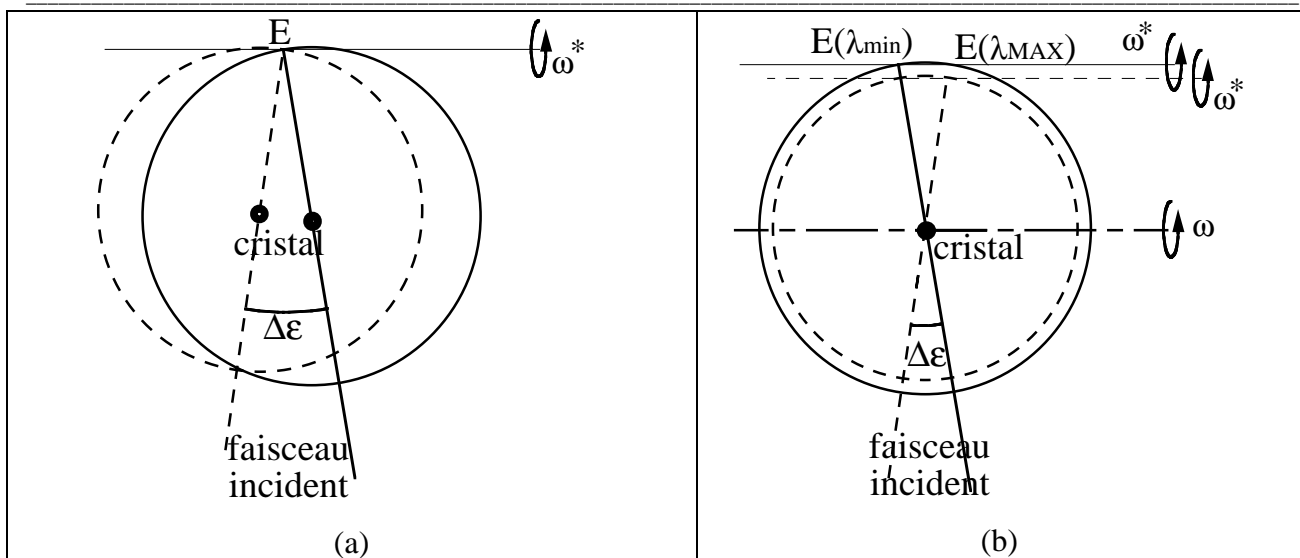


figure 23 : description d'une expérience de diffraction dispersive. (a) description "standard", avec une origine unique du réseau réciproque, ce qui correspond à deux positions différentes du cristal (au centre des sphères d'Ewald. (b) description avec une position unique pour le cristal et deux origines pour le réseau réciproque, correspondant chacune à une des longueurs d'onde extrêmes.  $\omega^*$  indique la position des axes d'oscillation du réseau réciproque dans les deux cas. La longueur d'onde la plus courte est représentée en ligne continue et la plus longue en pointillés.

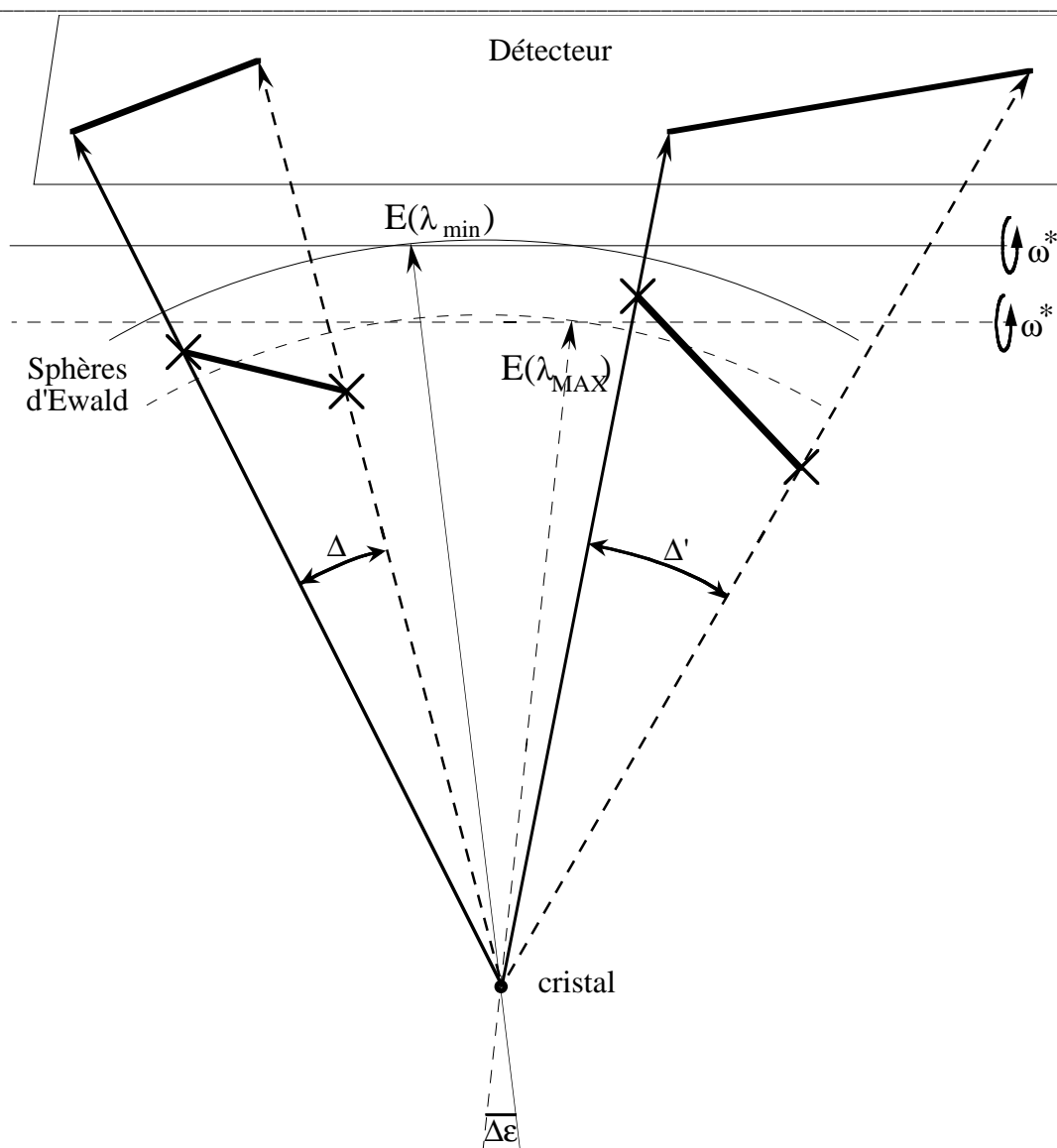


figure 24 : géométrie de diffraction dispersive, représentée en vue de dessus, pour deux réflexions symétriques. Les 4 croix indiquent les intersections des réflexions avec les sphères d'Ewald.  $\omega^*$  indique la position des axes d'oscillation du réseau réciproque. La longueur d'onde la plus courte est représentée en ligne continue et la plus longue en pointillés. La dispersion angulaire de chacune des réflexions ( $\Delta$ ,  $\Delta'$ ) est une fonction de la divergence du faisceau incident  $\Delta\epsilon$ , et de la divergence dispersive  $\Delta\theta = \theta(\lambda_{max}) - \theta(\lambda_{min})$ . Pour la réflexion de droite, ces divergences se cumulent et la divergence totale  $\Delta'$  du faisceau diffracté est plus grande que celle du faisceau incident. Pour la réflexion de gauche, elles se retranchent et la divergence  $\Delta$  est plus faible.

Considérons cette description pour deux réflexions symétriques, comme le montre la figure 24 : du fait de la géométrie de diffraction, les réflexions ont des ouvertures angulaires (divergences) du faisceau diffracté différentes. En conséquence, la réflexion située à gauche diffracte sur le

détecteur en un plus petit nombre de pixels, mais avec une intensité totale égale à l'autre réflexion, puisque les deux sont équivalentes. L'intensité moyenne par pixel est donc différente pour les deux réflexions, facteur qu'il faut corriger. Cela est facilement obtenu en multipliant chaque réflexion par sa longueur géométrique sur le détecteur.

Après cette étape, toutes les réflexions sont obtenues sous la forme  $I_{hkl}(\lambda)$ , avec le même facteur d'échelle sur une image donnée.

### III.D.6. Calibrage en énergie

Les données obtenues à cette étape sont des intensités en fonction de la longueur d'onde, mais le calibrage en énergie est d'une précision limitée (les écarts peuvent atteindre jusqu'à 5% de la bande passante totale). Effectivement, la relation pixel-longueur d'onde est déduite des paramètres affinés par le programme, qui sont d'une précision limitée. En outre, les aberrations spatiales du détecteur peuvent ne pas avoir été entièrement corrigées. Des écarts de calibrage en énergie peuvent donc exister, et sont différents pour chacune des réflexions.

Différentes méthodes ont été utilisées pour effectuer un calibrage précis en énergie : la première méthode (Vacinova (1995)) consistait à mesurer deux fois la réflexion, le deuxième enregistrement étant fait en rajoutant dans le trajet du faisceau un échantillon standard, dont le spectre d'absorption est connu. Le rapport des intensités diffractées correspond alors au spectre d'absorption de l'échantillon standard, dont le calibrage en énergie est connu et peut être utilisé également pour les intensités diffractées. L'inconvénient de cette méthode est qu'au-delà du seuil d'absorption, les intensités sont diminuées à la fois pour la diffraction (par l'absorption du cristal) et pour la transmission (absorption de la feuille de référence), et peuvent donc être très faibles, rendant le spectre d'absorption (et donc le calibrage) peu précis.

Nous avons essayé une autre méthode, en utilisant cette fois-ci des marqueurs fixes placés dans le faisceau incident, afin de repérer certaines longueurs d'onde dans le faisceau. Cela a d'abord été tenté avec des fils d'or, mais ceux-ci étaient trop fins pour donner des marques nettes dans le faisceau diffracté. Il fallait donc utiliser des marqueurs plus massifs, et c'est finalement le montage des barres de tungstène qui a été choisi pour effectuer le calibrage en énergie (Bos (1999)).

Ce calibrage est fait de la manière suivante : un spectre d'absorption d'un composé standard est tout d'abord enregistré en utilisant la caméra CCD de la ligne ID24, puis un autre spectre de transmission du faisceau incident est enregistré avec les barres de tungstène dans le trajet du faisceau (figure 25a). Le spectre d'absorption est calibré soit (i) par comparaison avec un autre spectre d'absorption connu (si ce spectre montre des structures (XANES) facilement identifiables), ou (ii) en utilisant la valeur  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$  affinée par le programme DAD, où  $\Delta\lambda$  est la bande passante totale du faisceau dispersif. Le spectre dispersif ayant été calibré, sa superposition avec le spectre transmis à travers les barres de tungstène indique la longueur d'onde correspondant à chaque "finger".

Pour calibrer les spectres diffractés, deux images sont systématiquement mesurées pour chaque orientation, une avec et une sans les barres de tungstène. L'intégration est alors effectuée de la même façon sur les deux images, et les deux spectres peuvent alors être comparés (figure 25b). Connaissant la longueur d'onde pour chacun des "fingers", il est alors facile d'utiliser ce calibrage pour le spectre DDAFS. Cette procédure de calibrage en énergie est qu'elle requiert que le système de détection ne bouge pas entre la mesure des deux images en mode SMAD et en mode DDAFS, autrement dit il est nécessaire d'avoir une lecture on-line de la plaque image, ou un détecteur CCD. Le montage des fentes en "peigne" doit également être motorisé de manière à pouvoir mesurer alternativement des images en mode DDAFS et en mode SMAD.

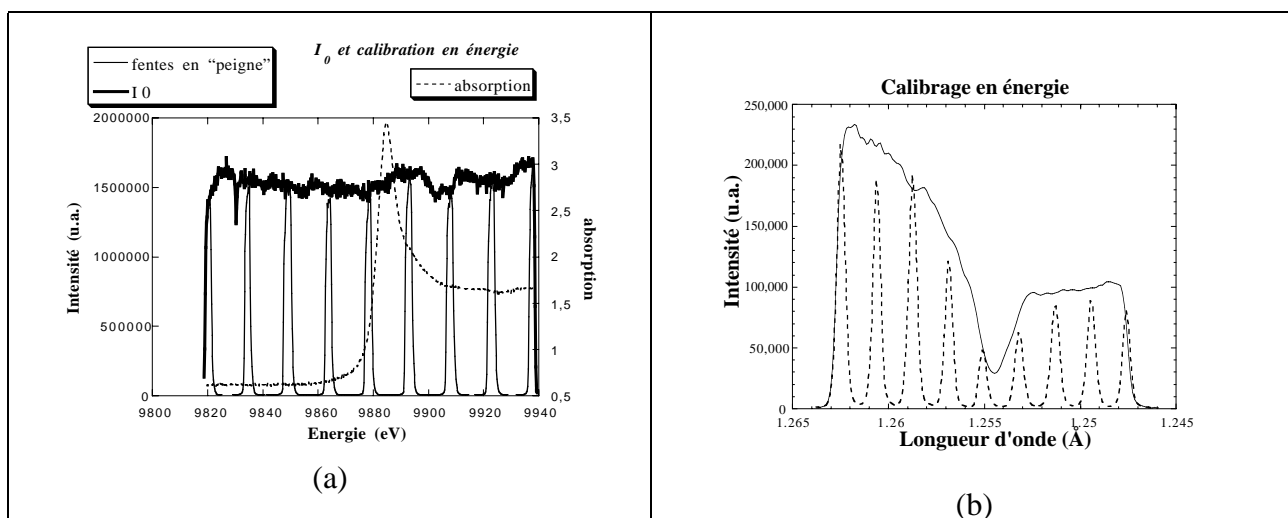
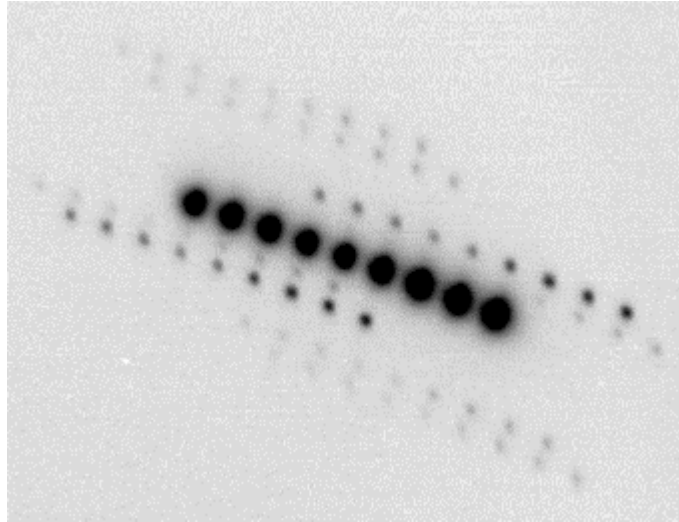


figure 25 : (a) spectre en transmission du faisceau incident (en pointillé), spectre  $I_0$  (en gras), et spectre de transmission au travers des "fingers" (barres de tungstène). (b) spectre diffracté, enregistré avec et sans "fingers" : le calibrage en énergie correspondant à chaque pic peut être déduit de (a) et permet un calibrage précis du spectre DAFS.

### III.D.7. Cas particulier des structures modulées

L'intégration en diffraction dispersive des raies diffractées par une structure incommensurable cumule les difficultés présentées dans ce chapitre. La procédure d'indexation est la même qu'en dispersif, le calcul des positions de diffraction de toutes les réflexions (principale et satellites) étant effectuées aux deux longueur d'onde extrêmes. Une image enregistrée pour  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$  est présentée dans la figure 26 et dans la figure 27, pour le mode SMAD. La proximité des réflexions est telle que lorsqu'elles sont mesurées en mode DDAFS, il n'est pas possible d'intégrer avec précision les intensités des réflexions satellites, le TDS provenant de la réflexion centrale étant trop complexe à corriger. C'est donc le mode SMAD qui est utilisé de manière quantitative, en utilisant la technique d'intégration avec une croissance de graine déjà présentée dans les

paragraphe III.C.2.b et III.D.3.a. La seule différence étant que les boîtes d'intégration complémentaires doivent tenir compte de toutes les autres réflexions et de toutes les longueurs d'onde. Pour 8 satellites et 9 longueurs d'onde, ce qui correspond aux images présentés, cela donne 81 boîtes d'intégration.



*figure 26 : exemple de réflexion enregistrée pour  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$  en dispersif en mode SMAD. Chaque réflexion (principale, 8 satellites) est composée de 9 pics alignés (les 9 longueurs d'onde). Notez la proximité des pics, qui rend l'intégration délicate.*

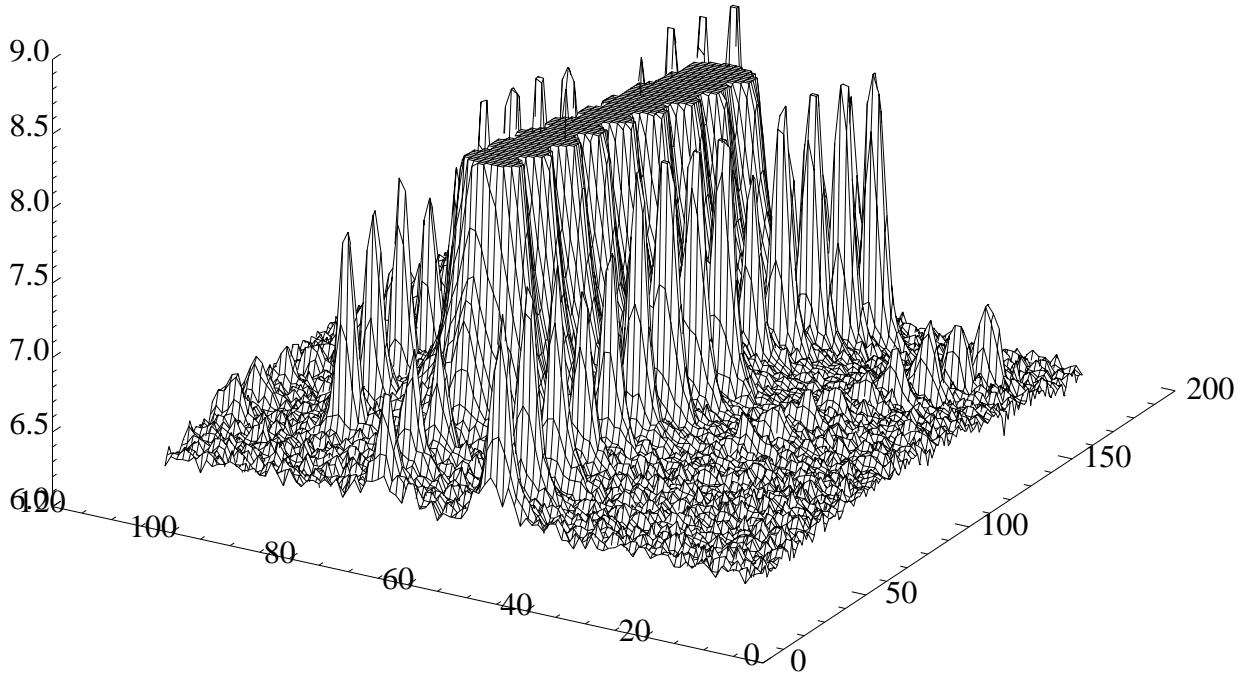


figure 27 : réflexion enregistrée pour  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$  en dispersif, en mode SMAD. (en échelle logarithmique).

### III.E. Correction d'absorption

Lors d'une expérience de diffraction anormale, les variations d'intensités au voisinage du seuil d'absorption ont deux contributions : d'une part la variation du facteur de structure due aux termes anormaux  $f'$  et  $f''$ , et d'autre part la variation de l'absorption dans le cristal. Or ce n'est que la première contribution qui est intéressante du point de vue de la diffraction anormale. Il est donc nécessaire de corriger précisément du facteur d'absorption pour extraire les termes de diffraction anormale.

#### III.E.1. Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption atomique est proportionnel au coefficient  $f''$  de l'atome considéré, selon la relation (dans les unités SI) :

$$\sigma = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{mc^2} \lambda f'' \quad (\text{III- 24})$$

Le coefficient d'absorption linéaire du cristal est donc égal à :

$$\mu = \sum_{\text{atomes } i} \sigma_i \rho_i = \sum_{\text{atomes } i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{mc^2} \lambda f''_i \rho_i \quad (\text{III- 25})$$

où  $\rho_i$  est le nombre d'atomes  $i$  dans le cristal par unité de volume. Numériquement, cela donne :

$$\mu = \sum_{\text{atomes } i} 5639.9 \lambda f''_i \rho_i \quad (\text{III- 26})$$

où  $\rho$  est exprimé en  $10^{28}$  atomes/m<sup>3</sup>,  $\lambda$  est exprimée en Å, et  $f''$  en nombre d'électrons.

### III.E.2. Correction d'absorption en diffraction sur une plaquette

Afin d'obtenir une correction d'absorption précise, il est préférable de ne travailler que sur des cristaux avec des faces bien définies<sup>12</sup>, en mesurant les réflexions en réflexion sur une de ces faces. La géométrie de diffraction est présentée dans la figure 28. Le coefficient d'absorption peut alors être calculé selon :

$$ABS = \int_0^d e^{-\mu z} dz = \int_0^d \exp\left[-\mu z \left(\frac{1}{\sin \beta} + \frac{1}{\sin \alpha}\right)\right] dz \quad (\text{III- 27})$$

ce qui aboutit à :

$$ABS = \frac{1 - e^{-\mu d \left(\frac{1}{\sin \beta} + \frac{1}{\sin \alpha}\right)}}{\mu \left(\frac{1}{\sin \beta} + \frac{1}{\sin \alpha}\right)} \quad (\text{III- 28})$$

Dans le cas d'un cristal d'épaisseur infinie, cette formule devient :

$$ABS^{-1} = \mu \left(\frac{1}{\sin \beta} + \frac{1}{\sin \alpha}\right) \quad (\text{III- 29})$$

Il faut enfin noter que dans le cas où le faisceau est plus petit que le cristal (James (1965)), il faut également tenir compte de la variation de la surface rencontrée par le faisceau, l'intensité diffractée étant alors divisée par un coefficient  $\sin \alpha$ . On retrouve alors, pour une réflexion ayant des angle d'incidence et d'émergence égaux, la formule  $ABS = 1/2\mu$ .

<sup>12</sup> Dans le cas de mesures de diffraction anormale sur un petit cristal, avec des faces bien définies, une méthode précise de correction d'absorption a été proposée par Vacinova(1995), en utilisant la correction d'absorption géométrique et en affinant des petits trajets d'absorption supplémentaires dans le cristal.

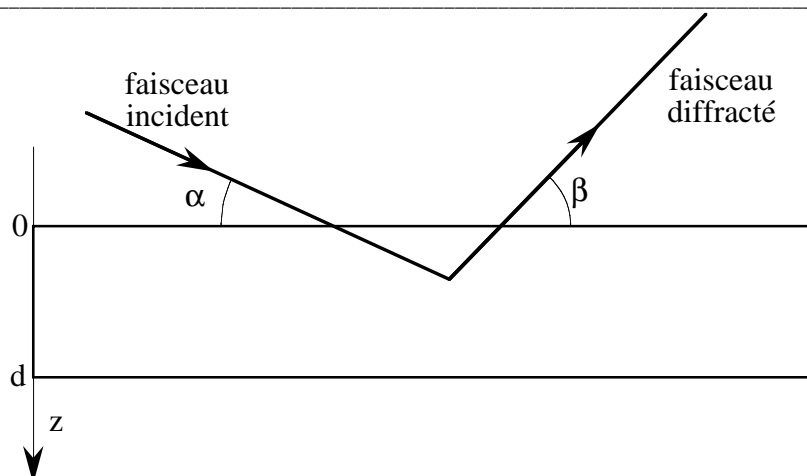


figure 28 : géométrie de diffraction sur une plaque d'épaisseur  $d$ . Les angles de pénétration et d'émergence du faisceau sont notés  $\alpha$  et  $\beta$ .

La simplicité des formules obtenues ici pour les corrections d'absorption est très intéressante pour les études de diffraction anormale. Elles montrent que, si (i) la diffraction est mesurée par rapport à une surface plane du cristal, et (ii) l'épaisseur du cristal est grande devant la profondeur de pénétration  $1/\mu$ , alors la correction d'absorption est égale à  $1/\mu$  divisée par un coefficient géométrique égal à  $\left(\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} + 1\right)$ . En supposant qu'aucun des angles  $\alpha$  et  $\beta$  ne soit rasant par rapport à la surface, et l'on utilise une bande passante étroite de longueur d'onde, alors cette correction géométrique d'absorption est une simple pente rajoutée à l'intensité en fonction de la longueur d'onde. Donc *toutes les réflexions*, après correction de cette pente, auront *la même correction d'absorption en fonction de la longueur d'onde :  $1/\mu$* .

En outre, si les atomes anormaux sont en position spéciale (au sens des Tables Internationales de Cristallographie), alors il existe des réflexions pour lesquelles ces atomes ne contribuent pas à la diffraction : les variations d'intensité de ces raies de diffraction en fonction de la longueur d'onde sont alors seulement dues à l'absorption. Il est donc possible *d'utiliser l'intensité de ces réflexions pour corriger les autres réflexions à la fois pour l'absorption et pour le  $I_0(\lambda)$* , en normalisant toutes les réflexions par une réflexion sans contribution anormale.

### III.F. Le programme DAD

#### III.F.1. Objectifs

Lors des premières expériences effectuées au LURE (Vacinova (1995)), les réflexions étaient enregistrées une par une sur une plaque imageante. L'intégration pouvait donc raisonnablement être faite manuellement, mais l'expérience se limitait alors à la mesure de quelques réflexions. Nos développements de la diffraction dispersive sur la ligne ID24 de l'ESRF permettent de mesurer un plus grand nombre de réflexions, simultanément sur la même image, en utilisant une



oscillation du cristal et un grand détecteur bidimensionnel. Il était donc nécessaire de pouvoir intégrer automatiquement toutes les réflexions, en corrigeant les intensités mesurées des facteurs de Lorentz, de polarisation, et de la longueur de ligne, selon le protocole indiqué précédemment. En outre, il était également nécessaire de calibrer en énergie les intensités diffractées pour le mode DDAFS, et de déterminer les paramètres nécessaires pour une correction d'absorption.

En plus de ces fonctionnalités nécessaires pour l'analyse des images DAFS, il nous était nécessaire d'intégrer des images avec des satellites incommensurables que nous avons enregistrées sur  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$  à basse température, en mode monochromatique et en mode dispersif.

Nous avons donc écrit un programme (DAD, pour Dispersive Anomalous Diffraction), qui permet d'analyser les images de diffraction enregistrées en mode dispersif, ainsi que les images enregistrées en diffraction monochromatique sur un cristal présentant des réflexions satellites proche du pic principal.

### III.F.2. Langage et style de programmation

La taille des images traitées (de 3 à 36 Mo<sup>13</sup>) et le nombre des réflexions par cliché (d'une dizaine à plusieurs centaines) imposaient l'utilisation d'un langage de programmation puissant. Il était donc envisageable d'utiliser un langage de bas niveau, tel que le fortran (très utilisé pour sa puissance de calcul en science), le C (puissant car proche du langage machine par conception), ou le C++ (langage orienté objet, utilisé dans la majorité des logiciels modernes). L'inconvénient de ces langages est qu'étant de bas niveau, ils demandent une longue programmation, d'autant plus complexe qu'il faut gérer non seulement les calculs, mais également l'interface graphique.

Nous avons donc choisi d'utiliser un langage plus élaboré, de "quatrième génération" : Interactive Data Language (IDL) (Research Systems Inc. (1999)). Ce langage est en fait constitué d'une importante bibliothèque de procédures et fonctions optimisées pour le traitement des images et des tableaux à  $n$  dimensions, ainsi que pour la création d'une interface graphique conviviale. Couramment utilisé pour des applications scientifiques (voir par exemple Bourgeois *et al.* (1998)), il a en outre l'avantage d'être multi-plateformes par conception : les programmes écrits peuvent être exécutés sans modification<sup>14</sup> sur des systèmes d'exploitation aussi divers que Unix (Linux, HP-UX, ...), Solaris, Windows, ou MacOS. Une restriction à cette puissance est que IDL ne génère pas d'application compilée, les programmes devant être exécutés lors d'une "session" IDL : l'ordinateur sur lequel le logiciel est utilisé doit donc posséder la licence correspondante. Enfin, IDL est implémenté et couramment utilisé à l'ESRF (Sanchez del Rio (1999)) pour de nombreux

---

<sup>13</sup> Cette taille double en général en mémoire vive, les données étant enregistrées sur disque sous une forme compacte (entiers non signés, ...) qui ne peut être gérée par le langage.

<sup>14</sup> Hormis quelques points mineurs tels que l'envoi de documents à imprimer, ou l'optimisation de l'affichage des couleurs...

programmes de traitement de données, ce qui permettait un premier traitement des données durant nos expériences. La programmation a entièrement été faite sous la version 4 d'IDL, sur une station HP-UX 712/80 (système v.9), et a été entièrement testé en version 5.2 sur les stations HP-UX de l'ESRF (système v.10.3).

Une approche structurée a été utilisée, afin de faciliter les mises à jour du programme : ainsi, chaque fois que cela était possible, le programme a été divisé en des procédures et fonctions indépendantes, de manière à ce qu'une modification à l'intérieur de l'une d'entre elle n'implique pas de modification dans les autres. Les procédures de calcul de prédiction de position sur le détecteur, de croissance de graine, etc... sont ainsi des procédures indépendantes du reste du programme.

Certaines procédures restent dépendantes du programme principal, à savoir toutes les procédures gérant l'interface utilisateur. Mais cette dépendance est limitée à des blocs communs de données bien définis, dont la mise à jour peut se faire simplement. La seule limite à cette approche structurée et divisée concerne les fichiers de données, qui doivent pouvoir être reconnus par l'ensemble des procédures traitant les données.

### Format des données

Pour améliorer le transfert des fichiers de données entre différentes procédures, à défaut de pouvoir utiliser une approche orientée objet, un format de données a été créé, permettant d'écrire et de lire toutes les données et tous les paramètres sous un format standard. Ainsi les fichiers de paramètres des images de diffraction, les fichiers d'intégration en mode monochromatique et en mode dispersif sont enregistrés sous le même format, *celui-ci contenant des informations permettant de relire les données* et contenant un *historique* (sous forme de commentaires) des opérations effectuées. Ce format de données, dans le cas d'un fichier d'intégration de données DDAFS, est présenté dans le tableau 2.

<pre>DAD v2.0 General Information *****       14 (Number of comments lines) file saved on Sun Apr 18 13:12:32 1999 Comments : orig. image :/cdrom/TA037.GEL;1 automatic parallelogram integration with :   background subtracted on both sides   background shift :      0   Integr width :      30 All lines normalized to a standard length of       200 interpolated Lorentz-Polarization correction has been applied Orientation matrix * metric tensor : -0.000290492   0.104912  -0.00100707  0.0219914   0.00138582   0.0762397  0.102590   7.74531e-09  -0.0163458</pre>	<p>← type de fichier ← début de section</p>	<p><b>Commentaires</b></p> <p><i>Ces commentaires permettent de connaître l'origine de l'image ainsi que les différents traitements effectués sur les données. Ici il s'agit d'une image de diffraction dispersive.</i></p>
<pre>Parameters *****       33 (number of parameters)       0       4      1 LAMBDA       1.25473       0</pre>	<p>← début de section ← dimension du paramètre (0) ← format du paramètre ← nom du paramètre ← valeur du paramètre</p>	<p><b>Paramètres</b></p> <p><i>Ces paramètres servent à décrire l'expérience (paramètres de maille, longueur d'onde, faisceau</i></p>

<pre> DIST      4      1 408.901 0 4      1 A          ← paramètres de maille 9.53100 0 4      1 B          ← paramètres de maille 9.53100 0 4      1 C          ← paramètres de maille 12.8240 0 4      1 LAMBDA_DISP1      ← λ<sub>min</sub> 1.24437 0 4      1 LAMBDA_DISP2      ← λ<sub>max</sub> 1.26509 (.....) </pre>	<p><i>dispersif, détecteur...</i></p>
<pre> Column Information ***** ← début de section 16 (number of column-specific info) 46 (number of columns) A12          ← format des données FORMAT F      F      F      F      F I H      0      -2      -2      -2      -1 I K      0      5      6      7      3 I L      0      9      8      7      8 F LP1          ← Lorentz-Polarisation (λ<sub>min</sub>) 0.0000000    1.0671115    0.8622007    0.7350633    2.2359090 F LP2          ← Lorentz-Polarisation (λ<sub>max</sub>) 0.0000000    1.0758801    0.8433377    0.7070252    2.3147714 F APERTURE     ← Ouverture angulaire 0.0000000    2.6928999    2.4066401    2.2941372    2.2052240 (.....) </pre>	<p><b>Informations spécifiques aux colonnes de données</b></p> <p><i>Dans ce fichier sont enregistrées les données <math>I_{HKL}(\lambda)</math>, sous forme d'une colonne pour chaque réflexion. Cette section permet d'enregistrer les paramètres spécifiques à chaque réflexion : indices <math>h, k, l</math>, position de diffraction sur le détecteur des longueur d'onde, corrections de LP pour les extrêmes, angles de diffraction etc...</i></p>
<pre> Column Data ***** ← début de section 200 (number of rows in data) 46 (number of columns) lambda      -2_5_9      -2_6_8      -2_7_7      -1_3_8      titre de colonne 1.2443700    127.8387604    40.1372337    -7.2831211    20.0753250 1.2444741    -110.1148224    50.8206673    -77.6470566    25.1905441 1.2445782    -162.3135223    -37.8210297    40.3239021    18.6802692 1.2446823    -60.6626358    7.9801497    -81.8411789    27.8381271 1.2447865    -47.2977791    61.6511078    7.6517854    28.1653481 1.2448906    -97.8186722    96.1350937    76.2297668    31.5747719 1.2449948    -49.6522980    118.6493988    -24.8534546    38.4479065 (.....) </pre>	<p><b>Données</b></p> <p><i>Ce sont les données d'intensité en fonction de la longueur d'onde, pour chacune des réflexions. Les titres identifient les colonnes et permettent une importation facile (Kaleidagraph,...).</i></p>

tableau 2 : format de données standard, présenté pour un fichier d'intégration de données DDAFS. Le format est divisé en 4 sections : (1) commentaires, (2) paramètres généraux de l'expérience, (3) paramètres spécifiques à chaque colonne de données et (4) colonne des données. Suivant le fichier considéré, toutes les sections ne sont pas nécessairement présentes. Par

---

*exemple un fichier de paramètres ne contiendra que la première section (avec la date de sauvegarde des paramètres) et la deuxième, avec les paramètres proprement dit.*

Les avantages de ce format de données sont multiples : du point de vue de la programmation, il permet de n'utiliser qu'une seule procédure pour la lecture des fichiers. Mais le plus important est qu'il génère des fichiers de données qui retracent l'ensemble des étapes de l'analyse. Ainsi, l'ensemble des paramètres d'intégration d'une image est enregistré dans le fichier d'intégration. Ces paramètres peuvent être réutilisés pour chaque réflexion afin de déterminer la géométrie de diffraction et donc (par exemple) calculer la correction d'absorption, ou encore déterminer l'ouverture angulaire de chaque réflexion, qui intervient sur sa résolution énergétique<sup>15</sup>, etc...

### **III.F.3. Fonctionnalités générales et interface**

Le programme permet d'importer de nombreux formats d'images<sup>16</sup>, et diverses opérations : agrandissement, profils mesurés sous forme de ligne ou d'intégration "rectangulaire" selon la méthode indiquée au §III.D.4, affichage en 3D d'une portion de l'image, etc...L'ensemble de ces fonctionnalités est accessible par l'intermédiaire d'une interface graphique (voir figure 29). Par exemple, l'ensemble des images de diffraction présentées dans ce manuscrit ont été générées à partir de DAD.

---

<sup>15</sup> La dispersion angulaire totale d'une réflexion est différente de celle du faisceau incident. La résolution énergétique varie ainsi en fonction de cette ouverture angulaire, et est différente pour chaque réflexion.

<sup>16</sup> Divers formats d'image ont été utilisés lors de nos expériences : gel (ImageQuant), mir (fastscan-Michael Thoms), mar (MarResearch), 4 formats de CCD... chacun avec un format différent... Andy Hammersley a proposé la création d'un format standard ImageCIF pour la description systématique des images en cristallographie, ce qui éviterait enfin de devoir écrire une nouvelle routine pour chaque détecteur...

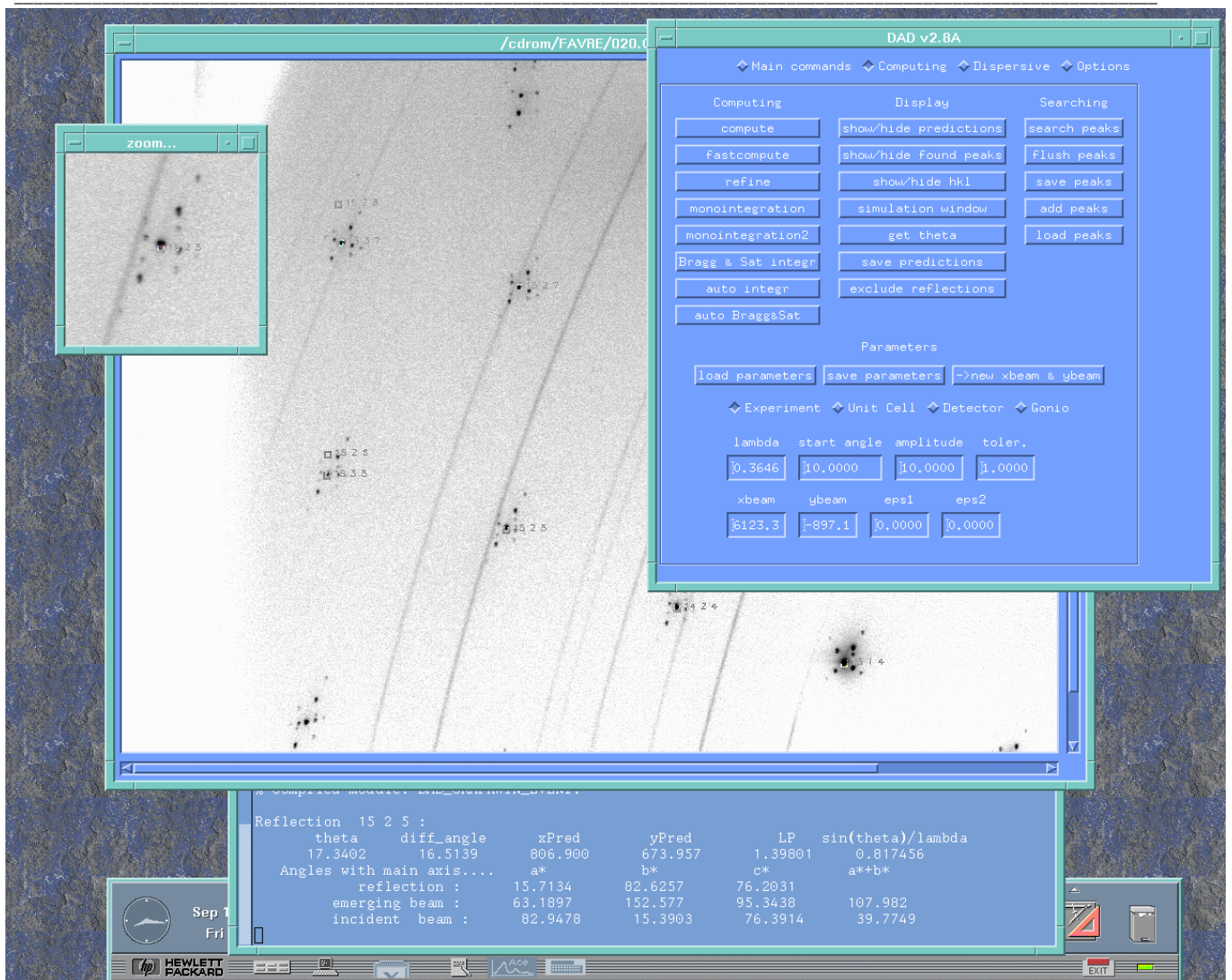


figure 29 : Interface du programme DAD. On aperçoit les différentes fenêtres : commandes (fenêtre principale de DAD), image (l'image enregistrée, avec les indexations), zoom (agrandissement d'une zone de l'image), terminal (avec des informations sur une réflexion).

### III.F.4. Indexation des images

Le programme DAD ne possède pas de procédure d'auto-indexation des images de diffraction (en monochromatique ou en dispersif). Cette fonctionnalité n'a pas été jugée prioritaire, le but principal étant d'arriver à des intégrations de bonne qualité. En outre, ce processus d'auto-indexation aurait été rendu complexe par les géométries variables de détection que nous avons utilisées : la plupart des programmes d'autoindexation utilisent comme point de départ une bonne connaissance de la géométrie du détecteur (par exemple détecteur perpendiculaire au faisceau direct, celui-ci étant centré sur le détecteur, ou détecteur placé sur un bras  $2\theta$ , etc...). Or nos expériences se sont déroulées presque systématiquement avec un détecteur déplacé manuellement (pour atteindre les régions de l'espace réciproque intéressantes), donc avec une position

approximativement connue. De fait les programmes d'autoindexation se comportent mal dans ce genre de géométrie quelconque et nous n'avons donc pas essayé d'en implémenter un dans DAD.

L'indexation de l'image s'effectue donc manuellement, ce qui est assez simple pour des cristaux inorganiques. Cette indexation consiste à calculer les positions de diffraction en utilisant les paramètres expérimentaux approximatifs notés lors de l'expérience<sup>17</sup>, puis à modifier ces paramètres jusqu'à ce que les positions prédites soient suffisamment proches pour que les indexations des différents pics soient sans ambiguïté. Il est alors possible de rechercher les pics au voisinage des positions prédites. Dans le cas d'images monochromatiques, cela se fait simplement en cherchant le maximum d'intensité au voisinage des positions prédites, et en déterminant le centre de gravité du pic trouvé.

Dans le cas d'images enregistrées en dispersif (DDAFS), la recherche précise des positions des lignes de diffraction est une tâche délicate car les extrémités des lignes (figure 18) ne sont pas toujours bien définies, car elles dépendent de l'intensité incidente, de l'absorption, de la forme de la raie, etc... Il est donc plus efficace de rechercher les pics diffractés en utilisant l'image SMAD (figure 19), puisque les pics correspondants aux longueurs d'onde extrêmes sont, eux, parfaitement définis.

Une fois les positions des pics trouvés, il ne reste plus qu'à affiner les paramètres expérimentaux avec la procédure incluse dans DAD, dont l'interface est présentée dans la figure 30. Ce programme d'affinement par la méthode des moindres carrés ne comporte pas actuellement de filtrage des valeurs propres afin de s'affranchir des corrélations entre les différents paramètres. Ces corrélations doivent donc être gérées par l'utilisateur, notamment entre la longueur d'onde, la distance cristal-détecteur, et les paramètres d'ouverture angulaire du faisceau. Une option permet de lier ces paramètres.

---

<sup>17</sup> A partir de ces paramètres, le programme prédisant les positions de diffraction recherche sur l'ensemble des réflexions celles dont un des angles de diffraction est compris dans l'oscillation effectuée, et génère ensuite leur position sur le détecteur. Les conditions d'extinction spéciales sont prises en compte dans ce calcul.

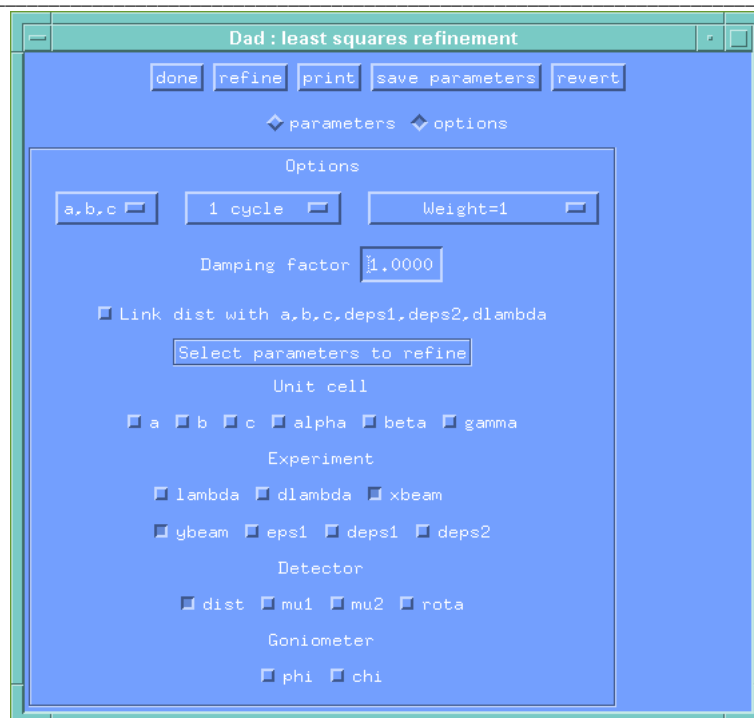


figure 30 : interface de la procédure d'affinement, avec différentes options ( $a=b$ , nombre de cycles, amortissement...), et le choix des paramètres à affiner.

### III.F.5. Calibrage en énergie en mode DDAFS

Dans le cas d'expériences DDAFS, le programme DAD est utilisé pour intégrer les deux images enregistrées dans les mêmes conditions, en mode SMAD et en mode DDAFS. Ensuite la procédure de calibrage en énergie décrite dans le §III.D.6 est effectuée par le programme CALIB\_DAD, dont l'interface est présentée dans la figure 31.

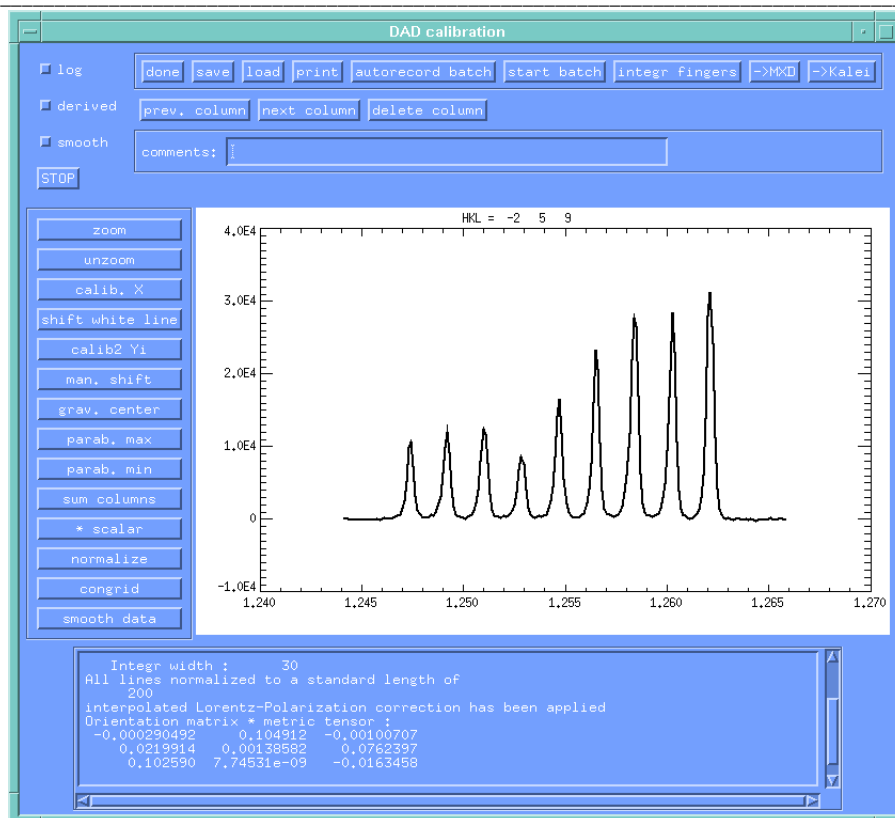


figure 31 : interface du programme CALIB\_DAD, utilisé pour calibrer toutes les réflexions d'une image DDAFS à l'aide de l'intégration effectuée sur l'image SMAD.

Ce programme demande à l'utilisateur le nombre de “fingers” et les longueurs d'onde des pics extrêmes. À partir de ces données, il cherche automatiquement, pour chaque réflexion d'un fichier d'intégration (d'une image), les positions des pics correspondants aux différentes longueurs d'onde, puis calcule le décalage nécessaire pour ramener la réflexion aux valeurs correctes de longueur d'onde. Ce décalage est ensuite appliqué, réflexion par réflexion, au fichier de données intégrées en mode DDAFS, et l'ensemble des réflexions est alors calibré automatiquement.

### III.G. Conclusions

#### Protocoles d'analyse

Les données complexes à analyser ont amené à définir différentes procédures d'analyse. Cela concerne en premier lieu la diffraction dispersive, ou nous avons proposé un protocole systématique pour intégrer et corriger les données brutes (Favre-Nicolin *et al.* (1999)). Les corrections incluent les corrections classiques (Lorentz-polarisation), et des corrections spécifiques, tel le calibrage en énergie ou la correction liée à la longueur de ligne. Une intégration spécifique pour la diffraction dispersive a également été définie afin d'obtenir la meilleure résolution possible pour les données.

Ces développements ont également servi pour l'analyse des données monochromatiques, en particulier pour l'intégration d'images de diffraction de cristaux incommensurables. À cette fin, une



nouvelle procédure spécifique a été écrite, permettant l'intégration de pics proches, en utilisant une méthode de masques dynamiques dans des boites complémentaires, sans qu'il soit nécessaire de faire d'hypothèse sur les formes des pics.

Toutes ces fonctionnalités ont été introduites dans un seul programme, DAD, qui nous a servi pour l'intégration de l'ensemble des expériences de diffraction avec détecteur bidimensionnel de cette thèse. Ce programme est divisé en de nombreuses procédures et fonctions, l'ensemble comportant environ 10.000 lignes de code dans un langage de haut niveau, IDL.

### ***Perspectives du programme DAD***

Le programme DAD présente des fonctionnalités assez diverses : intégration de données monochromatiques, dispersives, sur des cristaux simples ou incommensurables... De fait il est très difficile d'avoir simultanément ces fonctionnalités sans contrepartie : la plupart des programmes d'intégration se limitent à un domaine (petites molécules ou cristaux de protéines ou cristaux inorganiques) et cherchent à optimiser le traitement dans un cas particulier.

Le programme DAD est plus spécialement adapté à l'intégration des *images de diffraction dispersive (DDAFS et SMAD)*, particulièrement pour les *cristaux inorganiques*. Le module *d'intégration des données monochromatiques pour des cristaux incommensurables* est la deuxième fonctionnalité importante de ce programme. Ces deux fonctionnalités ne se trouvent pas dans d'autres programmes d'intégration.

En outre, le programme permet d'intégrer les images de diffraction dispersive enregistrées sur des cristaux biologiques, mais les petits angles d'oscillation utilisés, combinés à la mosaïcité importante des échantillons, limitent la qualité de l'intégration. Cela est dû au fait que (i) DAD n'intègre pas en utilisant un profil appris et (ii) utilise un traitement image par image, qui ne permet pas de tenir compte quantitativement de la mosaïcité du cristal<sup>18</sup>. Pour cette application les programmes d'intégration de diffraction pour cristaux biologiques (MOSFLM, XDS) donnent des résultats légèrement meilleurs (R plus faibles, voir le chapitre IV).

Les fonctionnalités manquantes à ce jour dans le programme sont (par ordre d'importance décroissante) :

- *Intégration par profil appris* : cette méthode d'intégration-*si elle pouvait être adaptée aux données SMAD, donc avec des pics systématiquement recouverts-* permettrait d'améliorer sensiblement la qualité des intégrations pour les cristaux biologiques.
- *Traitement multi-images* : l'analyse image par image utilisée par DAD est adaptée aux expériences avec de grandes amplitudes d'oscillation, mais inadéquate pour des

---

<sup>18</sup> L'affinement de la mosaïcité du cristal repose sur l'analyse des réflexions partielles, i.e. présentent sur 2 images (ou plus) successives.

---

cristaux biologiques ou des enregistrements sur CCD. (cela serait une modification majeure au programme)

- *Auto-indexation (modes monochromatique et dispersif)*: cette fonctionnalité n'influe pas sur la qualité des intégration mais facilite l'intégration des images.
- *Affinement des paramètres avec filtrage de valeurs propres* : pour mieux prendre en compte les corrélations entre paramètres expérimentaux.

## Bibliographie

- Azaroff, L. V. (1955), *Polarization Correction for Crystal-Monochromatized X-Radiation*, Acta Cryst **8**, 701.
- Blessing, R. H., Coppens, P. et Becker, P. (1974), *Computer analysis of step-scanned X-ray data*, J. Appl. Cryst. **17**, 1195-2001.
- Bolotovskiy, R. et Coppens, P. (1997), *The 'Seed-Skewness' Method for Integration of Peaks on Imaging Plates II. Analysis of Bias Due to Finite Size of the Peak Mask and Treatment of  $\alpha_1$ - $\alpha_2$  Splitting*, J. Appl. Cryst. **30**, 244-253.
- Bolotovskiy, R., White, M. A., Darovskiy, A. et Coppens, P. (1995), *The 'Seed-Skewness' Method for Integration of Peaks on Imaging Plates*, J. Appl. Cryst. **28**, 86-95.
- Bos, S., *Etudes DANES : méthodologie et applications à des échantillons absorbants*, thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I (1999).
- Bourgeois, D., Nurizzo, D., Kahn, R. et Cambillau, C. (1998), *An Integration Routine Based on Profile Fitting with Optimized Fitting Area for the Evaluation of Weak and/or Overlapped Two-Dimensional Laue or Monochromatic Patterns*, J. Appl. Cryst. **31**, 22-35.
- Busing, W. R. et Levy, H. A. (1967), *Angle Calculations for 3- and 4-Circle X-ray and Neutron Diffractometers*, Acta Cryst. **22**, 457.
- CCP4 (1994), *The CCP4 Suite: Programs for Protein Crystallography*, Acta Cryst **D50**, 760-763.
- Darovskiy, A. et Kezerashvili, V. (1997), *Evaluation of the 'Seed-Skewness' Method of Peak Integration*, J. Appl. Cryst. **30**, 128-132.
- Diamond, R. (1969), *Profile Analysis in Single Crystal Diffractometry*, Acta Cryst. **A25**, 43.
- Favre-Nicolin, V., Bos, S., Lorenzo, J. E., Bordet, P., Shepard, W. et Hodeau, J.-L. (1999), *An integration procedure for the quantitative analysis of dispersive anomalous diffraction*, J. Appl. Cryst (Accepted)
- Ford, G. C. (1974), *Intensity Determination by Profile Fitting Applied to Precession Photographs*, J. Appl. Cryst. **7**, 555.
- Giacovazzo, C., in *Fundamentals of Crystallography*; , édité par C. Giacovazzo (Oxford University Press, 1992).
- Hammersley, A. P., Svensson, S. O. et Thompson, A. (1994), *Calibration and correction of spatial distortions in 2D detector systems*, Nucl. Instr. Meth. **A346**, 312-321.
- Hammersley, A. P., Svensson, S. O., Thompson, A., Graafsma, H., Kvick, A. et Moy, J. P. (1995), *Calibration and correction of distortions in 2D detector systems*, Rev. Sci. Instr. **66**, 2729-2733.
- Hodeau, J. L. et Vacinova, J. (1996), *DAFS Analysis on Single Crystals: The Multi-Monochromatic Way or the Energy Dispersive one?*, Synchrotron Radiation News **9**, 15-22.
- Hodeau, J. L., Vacinova, J., Garreau, Y., Fontaine, A., Hagelstein, M., Elkaim, E., Lauriat, J.-P., Prat, A. et Wolfers, P. (1995), *Diffraction anomalous fine structure measurements by using an energy/angular "dispersive diffraction" experimental setup*, Rev. Sci. Instrum. **66**, 1499.
- James, R. J. (1965), *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays.*, Cornell University Press.
- Johnson, A. W. S., in *International Tables For Crystallography; Vol. C*, édité par A.J.C. Wilson (Kluwer Academic Publisher, Dordrecht/Boston/London, 1992), p. 462.
- Kabsch, W. (1993), *Automatic processing of rotation diffraction data from crystals of initially unknown symmetry and cell constants.*, J. Appl. Cryst. **28**, 661-665.
- Kahn, R., Fourme, R., Gadet, A., Janin, J., Dumas, C. et André, D. (1982), *Macromolecular Crystallography with Synchrotron Radiation : Photographic Data Collection and Polarization Correction*, J. Appl. Cryst. **15**, 330-337.
- Lehmann, M. S. (1975), *The estimated standard deviation of a step-scan-measured Bragg reflexion intensity*, J. Appl. Cryst. **8**, 619-622.
- Lehmann, M. S. et Larsen, F. K. (1974), *A Method for Location of the Peaks in Step-Scan-Measured Bragg Reflexions*, Acta Cryst. **A30**, 580.
- Leslie, A. G. W., in *Crystallographic Computing*; , édité par Oxford University Press (1990).
- McIntyre, G. J. et Stansfield, R. F. D. (1988), *A General Lorentz Correction for Single-Crystal Diffractometers*, Acta Cryst. **A44**, 257-262.
- Otwinowski, Z., Proc. Conf. CCP4 Study Weekend : Data Collection and Processing (SERC Daresbury Laboratory, 1993), *Oscillation Data Reduction Program*, p.56-62.
- Reibenspies, J. H. (1998), *Moving median filters for area-detector data*, J. Appl. Cryst. **31**, 305-307.
- Research Systems Inc. : *IDL, Interactive Data Language*, <http://www.rsinc.com/idl/index.cfm>.
- Rossmann, M. G. (1979), *Processing Oscillation Diffraction Data for Very Large Unit Cells with an Automatic Convolution Technique and Profile Fitting*, J. Appl. Cryst. **12**, 225-238.
- Sanchez del Rio, M. : *IDL at ESRF*, [http://www.esrf.fr/computing/expg/subgroups/theory/idl\\_at\\_esrf.html](http://www.esrf.fr/computing/expg/subgroups/theory/idl_at_esrf.html).
- Sjölin, L. et Wlodawer, A. (1981), *Improved Technique for Peak Integration for Crystallographic Data Collected with Position-Sensitive Detectors : a Dynamic Mask Procedure*, Acta Cryst. **A37**, 594-604.
- Vacinova, J., *Etudes Structurales des Oxydes de Platine par les Méthodes de Diffusion Anomale et de DAFS.*, Université Joseph Fourier-Grenoble I (1995).

- 
- White, M. A., Watowich, S. J. et Fox, R. O. (1999), *Calibration of spiral-readout image-plate detectors*, J. Appl. Cryst. **32**, 65-70.
- Willis, B. T. M. et Pryor, A. W. (1975), *Thermal Vibrations in Crystallography*, Cambridge University Press,
- Zalesky, J., Wu, G. et Coppens, P. (1998), *On the correction of reflection intensities recorded on imaging plates for incomplete absorption in the phosphor layer*, J. Appl. Cryst **31**, 302-304.

## **Chapitre IV**

### **Application de la Diffraction Anomale Dispersive aux cristaux biologiques**

<b>IV.A. Méthodes de détermination de structure en biologie</b> .....	<b>126</b>
IV.A.1. Phasage par remplacement isomorphe .....	126
IV.A.2. Utilisation de la diffraction anormale (MAD – Multiwavelength Anomalous Diffraction).....	129
IV.A.2.a. Rappel du principe et représentation de Harker .....	129
IV.A.2.b. Réalisation pratique .....	131
IV.A.3. Intérêt des expériences SMAD (MAD simultané) .....	134
<b>IV.B. Expérience préliminaire</b> .....	<b>136</b>
IV.B.1. Montage expérimental .....	136
IV.B.1.a. Présentation générale.....	136
IV.B.1.b. Choix des longueurs d'onde .....	137
IV.B.2. Collectes réalisées.....	139
IV.B.2.a. Cytochrome c7 .....	139
IV.B.2.b. CelA.....	141
IV.B.3. Analyse qualitative .....	141
IV.B.3.a. Résistance des cristaux au flux .....	141
IV.B.3.b. Reproductibilité des images .....	143
IV.B.4. Intégration des images.....	145
IV.B.5. Traitement des données MAD pour le cytochrome c7 .....	146
<b>IV.C. Expérience SMAD avec cryogénie et meilleure résolution</b> .....	<b>149</b>
IV.C.1. Mesures réalisées .....	150
IV.C.2. Intégration des images.....	152
IV.C.3. Traitement des données .....	154
IV.C.3.a. MurD.....	154
IV.C.3.b. HIP .....	155
<b>IV.D. Conclusion et perspectives de la méthode SMAD pour les cristaux biologiques</b> .....	<b>158</b>
IV.D.1. Qualité des données obtenues .....	158
IV.D.2. Comparaison de la rapidité de la collecte avec une expérience MAD “classique” .....	158
IV.D.3. Evolutions possibles du montage expérimental .....	159
IV.D.4. Développement d'un programme dédié .....	159
IV.D.5. Conclusion .....	161

## Introduction

La détermination de la structure tridimensionnelle des protéines est extrêmement importante pour la compréhension des mécanismes biologiques : l'activité des protéines est effectivement conditionnée par leur configuration spatiale. Cette structure tridimensionnelle est déterminée à l'aide de la diffraction des rayons X, mais du fait de la complexité et de la taille des molécules, des méthodes spécifiques de détermination de structures ont dû être mises au point. Les premières structures de macromolécules ne furent ainsi résolues qu'à la fin des années 50, grâce à l'utilisation d'atomes lourds incorporés ou naturellement inclus dans la molécule. Ces atomes lourds pouvaient être identifiés par des méthodes classiques, et partant de cette "sous-structure" des atomes lourds, il était possible de déterminer le reste de la structure.

Dans ce chapitre, nous commencerons par rappeler ces techniques de détermination de structure, utilisant le remplacement isomorphe, puis nous présenterons la technique MAD qui est analogue à ces méthodes, mais qui a l'avantage de ne requérir qu'un seul cristal pour l'enregistrement des données. Elle consiste à utiliser plusieurs longueurs d'onde au lieu de plusieurs cristaux isomorphes.

Il est essentiel, dans la méthode MAD, de pouvoir comparer les données enregistrées pour les paires de Bijvoet aux diverses longueurs d'onde. Dans l'objectif de réduire les erreurs systématiques sur ces données, nous avons testé la méthode SMAD sur des cristaux biologiques, et nous présenterons ici les deux premières expériences réalisées avec cette méthode à l'ESRF. Les analyses obtenues montreront les améliorations nécessaires pour des applications quantitatives de ce type d'expérience.

## IV.A. Méthodes de détermination de structure en biologie

(Blundell et Johnson (1976) ; Drenth (1994) ; Zanotti (1992))

Le repliement des macromolécules biologiques joue un rôle clef dans leur réactivité. Il est nécessaire, pour comprendre cette réactivité, de déterminer les structures des protéines dans leur conformation active, i.e. celle existant dans le milieu vivant. Plusieurs techniques peuvent être utilisées à cette fin : elles peuvent être soit locales (spectroscopies sondant spécifiquement certains groupes fonctionnels), soit globales (diffraction), ou encore utiliser la simulation (Monte-Carlo,...). La diffraction des rayons X est à l'heure actuelle la principale méthode de détermination de la structure tridimensionnelle. Mais elle se heurte au problème de la phase, évoqué au chapitre I.

### IV.A.1. Phasage par remplacement isomorphe

Les méthodes de remplacement isomorphe (Single & Multiple Isomorphous Replacement (SIR, MIR) Green *et al.* (1954) ; Rossmann (1960)) furent les premières méthodes à permettre la résolution de structures macromoléculaires. Dans la méthode SIR, deux cristaux sont utilisés : le premier est le cristal de la protéine native, et l'autre est un cristal dans lequel a été inséré un atome lourd. Ce dernier atome peut être du platine ( $\text{PtCl}_4^{2-}$ ,  $\text{PtCN}_4^{2-}$ ,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ,...), du mercure ( $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgAc}_2$ ,...), ou un autre élément lourd de la classification périodique. L'élément lourd est inséré en trempant le cristal de manière prolongée (quelques heures à quelques jours) dans une solution contenant l'ion à insérer dans la structure, ou par cocristallisation avec l'élément lourd. Ce dérivé doit être isomorphe à la protéine native.

En supposant cette condition d'isomorphisme pratiquement réalisée, les facteurs de structure des deux dérivés sont alors ceux présentés dans la figure 1. Dans la protéine isomorphe, le facteur de structure est égal à la somme du facteur de structure de la protéine native et du facteur de structure de l'élément lourd.

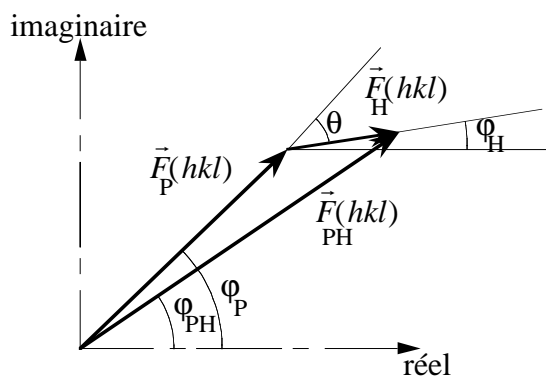


figure 1 : facteurs de structure  $F_P$  d'une protéine native, et de son dérivé isomorphe  $F_{PH}$ . Les lettres P et H désignent respectivement la protéine native, et l'élément lourd.



Les intensités diffractées étant enregistrées pour les deux protéines, native et isomorphe, la structure est étudiée d'abord en résolvant la structure des atomes lourds, puis celle de la protéine. Les positions des atomes lourds peuvent être déterminées à l'aide d'une carte de Patterson différence, calculée en utilisant comme coefficients non pas les  $F_{PH}^2$ , mais  $|F_{PH}^2 - F_P^2|$ .

Ces positions des éléments lourds étant connues<sup>1</sup>, il est possible de déterminer la phase de chaque réflexion de la protéine native. D'après la figure 1, nous avons la relation :

$$F_{PH}^2 = F_P^2 + F_H^2 + 2F_P F_H \cos \theta$$

Les grandeurs  $F_{PH}$  et  $F_P$  sont les intensités diffractées par la protéine dérivée et la protéine native, et  $F_H$  peut être calculé (ainsi que la phase associée  $\varphi_H$ ) d'après les positions connues des atomes lourds. L'angle  $\theta$  étant égal à  $\varphi_P - \varphi_H$ , la phase du facteur de structure  $\varphi_P$  peut donc être calculée pour chaque réflexion par :

$$\varphi_P = \varphi_H + \arccos\left(\frac{F_{PH}^2 - F_P^2 - F_H^2}{2F_P F_H}\right)$$

Du fait du terme en arc cosinus, il existe une indétermination sur la phase comme on peut le voir sur la construction de Harker présentée en figure 2. Le principe de cette représentation est que le facteur de structure total de la protéine dérivée peut s'écrire :  $\vec{F}_{PH} = \vec{F}_P + \vec{F}_H$ , soit donc  $\vec{F}_P = \vec{F}_{PH} - \vec{F}_H$ .

$\vec{F}_H$  étant connu, ainsi que les normes de  $F_P$  et  $F_{PH}$ ,  $\vec{F}_P$  est donc situé à la fois sur un cercle de centre O et de rayon  $|\vec{F}_P|$ , et sur un cercle de centre  $-\vec{F}_H$  et de rayon  $|\vec{F}_{PH}|$ . L'intersection de ces cercles donne deux facteurs de structure possibles pour la protéine native.

---

<sup>1</sup> Il existe une incertitude sur les positions des atomes lourds, car la carte de Patterson présente à la fois la vraie structure et son énantiomère.

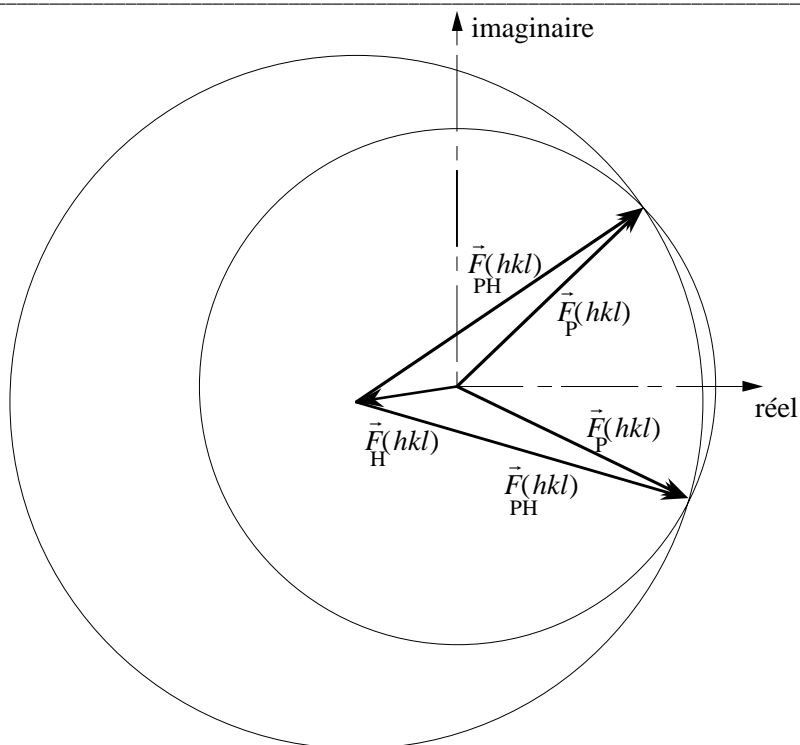


figure 2 : construction de Harker pour la méthode SIR : le facteur de structure  $\vec{F}_H$  des seuls atomes lourds est connu à partir des cartes de Patterson. Les phases  $\varphi_P$  et  $\varphi_{PH}$  ne sont pas connues et les facteurs de structure correspondants peuvent donc être situés sur des cercles. La méthode SIR permet de restreindre le choix de la phase  $\varphi_P$  à deux valeurs possibles, les deux intersections des cercles.

Dans cette méthode (SIR), l'ambiguïté de la phase peut être levée par l'utilisation d'information additionnelle telle que l'aplatissement de solvant. Le plus souvent, on utilise un second dérivé (méthode MIR). Une seule valeur de la phase doit être commune aux différents jeux de données (voir la représentation graphique correspondante dans la figure 3).

Dans la pratique, les erreurs de mesures sur les intensités ne permettent pas une détermination exacte de la phase. On effectue un traitement statistique permettant d'obtenir la probabilité  $P(\varphi)$  et la "meilleure" valeur de la phase. On peut utiliser conjointement la diffraction anormale et le remplacement isomorphe, cela correspond aux méthodes SIRAS et MIRAS (Single & Multiple Isomorphous Replacement with Anomalous Scattering), que nous ne détaillerons pas ici.

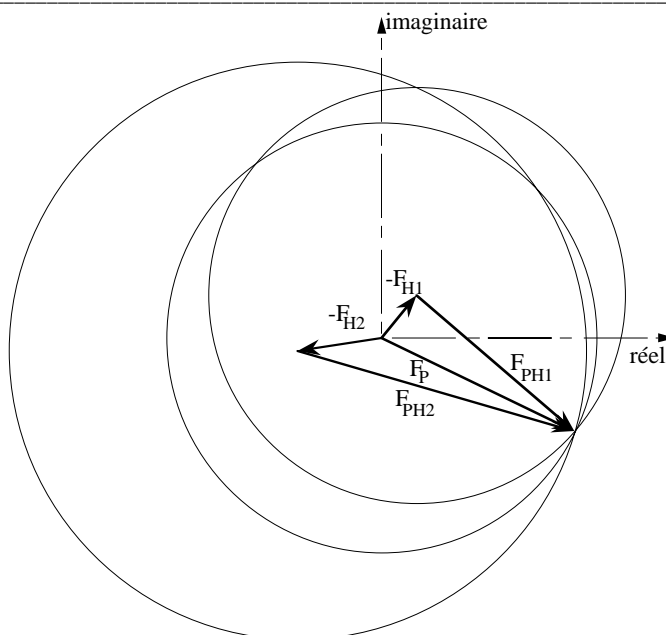


figure 3 : construction de Harker pour la méthode MIR. A l'aide de deux protéines dérivées, il est possible de lever l'indétermination sur la phase de la protéine native, la phase est déterminée à partir du point d'intersection commun aux trois cercles.

## IV.A.2. Utilisation de la diffraction anormale (MAD – Multiwavelength Anomalous Diffraction)

### IV.A.2.a. Rappel du principe et représentation de Harker

Un des inconvénients de la méthode MIR est qu'elle nécessite de travailler sur *au moins trois cristaux différents* qui doivent être isomorphes, et donc sur plusieurs jeux de données où les conditions d'enregistrement ne sont pas identiques. Depuis le développement du rayonnement synchrotron, il est possible de déterminer la phase par la méthode MAD que nous avons déjà décrite sommairement dans le chapitre I. En utilisant les intensités, enregistrées à différentes longueurs d'onde autour du seuil d'absorption d'un élément lourd contenu dans *un seul cristal*, il est possible de déterminer la position des atomes lourds, puis la phase de chaque réflexion. La décomposition du facteur de structure est rappelée en figure 4.

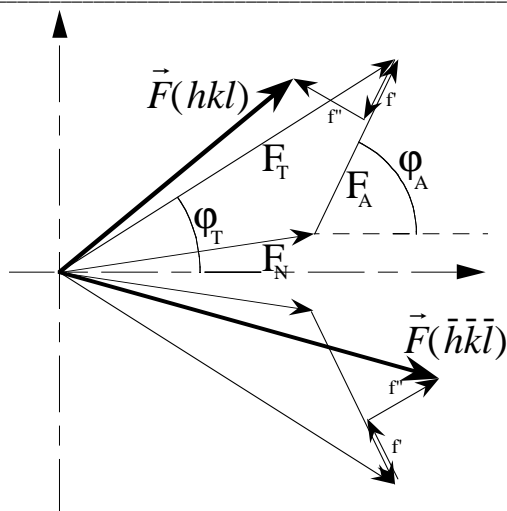


figure 4 : décomposition du facteur de structure pour une expérience de diffraction anormale.

En fait cette méthode repose sur le même principe que la méthode MIR, à ceci près que le remplacement isomorphe n'est pas chimique (ajout d'un élément lourd) mais physique (modification du facteur de diffusion d'un atome lourd). La représentation graphique correspondante, pour une expérience à 3 longueurs d'onde, est présentée en figure 5, en ne tenant compte que de l'information dispersive, i.e. pour une seule réflexion aux différentes longueurs d'onde. En utilisant le même principe que pour les méthodes MIR et SIR, le facteur de structure peut s'écrire :  $\lambda \vec{F} = \vec{F}_T + \vec{F}_A \frac{\lambda f' + \lambda f''}{f_0}$ , soit  $\vec{F}_T = \lambda \vec{F} - \vec{F}_A \frac{\lambda f' + \lambda f''}{f_0}$ . Le facteur de structure  $F_T$  est donc situé sur les cercles de centre  $-\vec{F}_A \frac{\lambda f' + \lambda f''}{f_0}$  (noté  $F_{\text{ano}}$ ) et de rayon  $|\lambda \vec{F}|$ .

En tenant compte des paires anormales (paires de Friedel ou de Bijvoet) et avec seulement deux longueurs d'onde, le diagramme obtenu est légèrement différent (figure 6) : les centres des cercles sont plus nettement séparés, ce qui indique la meilleure sensibilité de la méthode.

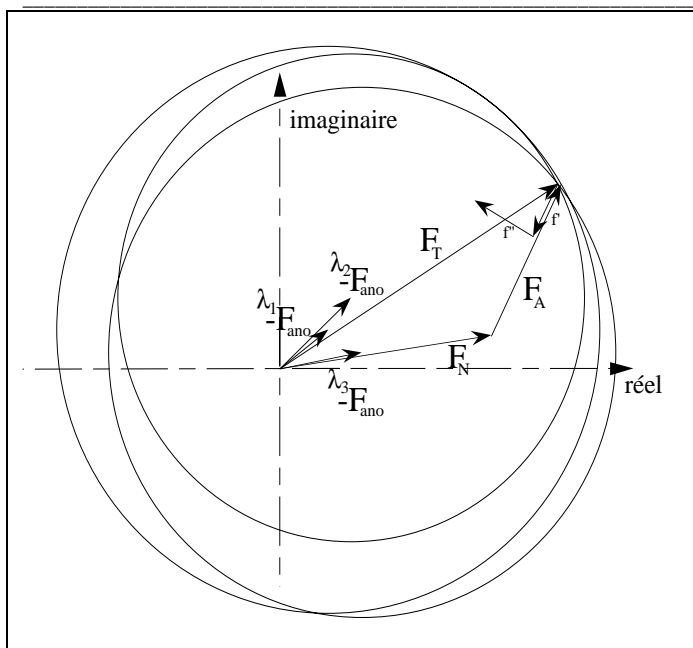


figure 5 : diagramme de Harker pour une expérience MAD à 3 longueurs d'onde. Le facteur de structure anomal  $\lambda F_{ano}$  (avec les contribution de  $f'$  et de  $f''$  uniquement) des atomes anormaux est représenté pour trois longueurs d'onde :  $\lambda_1$  (avant seuil :  $f'$  min,  $f''$  min),  $\lambda_2$  (au seuil :  $|f'|$  max) et  $\lambda_3$  (après seuil :  $|f'|$  min,  $f''$  max). Les trois cercles sont centrés sur ces contributions anormales  $F_{ano}$  aux trois longueurs d'onde, et ont pour rayon le facteur de structure mesuré à chacune de ces longueurs d'onde. Cette représentation est équivalente à celle de la figure 3

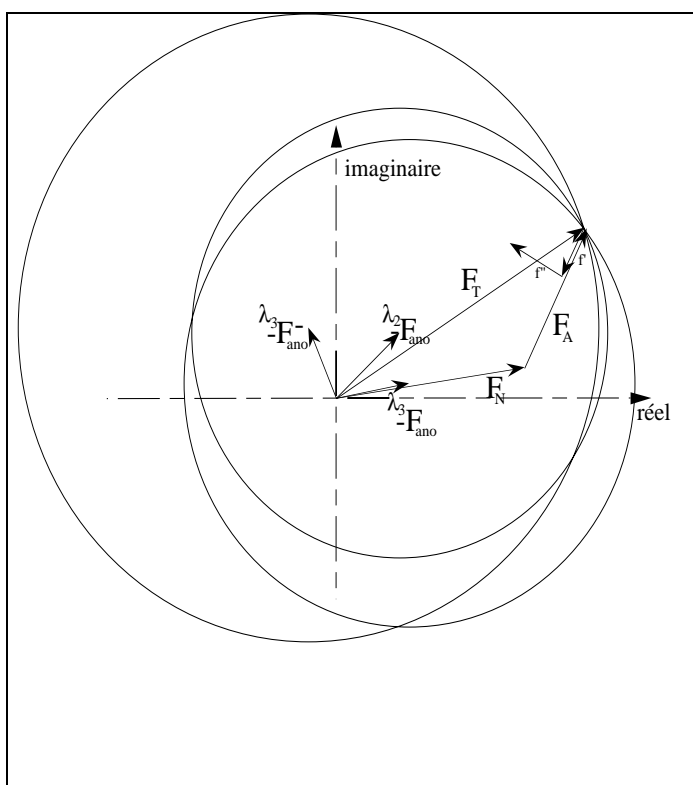


figure 6 : diagramme de Harker pour une expérience MAD à 2 longueurs d'onde, avec une paire anormale. Le facteur de structure anomal  $\lambda F_{ano}$  (avec les contribution de  $f'$  et de  $f''$ ) des atomes anormaux est représenté pour les longueurs d'onde  $\lambda_2$  (au seuil :  $|f'|$  max) et  $\lambda_3$  (après seuil :  $|f'|$  min,  $f''$  max). Le facteur de structure  $\lambda F_{ano}$  indique le facteur de structure anomal de l'autre réflexion de la paire anormale (avec une symétrie par rapport à l'axe réel). Les trois cercles sont centrés sur les contributions des atomes anormaux  $\lambda F_{ano}$  aux deux longueurs d'onde, et ont pour rayon le facteur de structure mesuré à chacune de ces longueurs d'onde. Leur point d'intersection est le facteur de structure des atomes non anormaux.

#### IV.A.2.b. Réalisation pratique

Pour une expérience MAD standard, il faut disposer d'un cristal possédant un atome ayant un seuil d'absorption dans le domaine des rayons X utilisable pour la diffraction, soit entre 4 et 30 keV environ (0.25 à 3 Å). Cela peut être une métalloprotéine (avec du fer, du manganèse, du zinc...), ou un composé où l'atome anomal a été artificiellement incorporé : par exemple en fixant un atome de mercure sur le soufre d'une cystéine, ou en substituant une sélénométhionine à une méthionine. Il est également possible de fixer des atomes sans qu'ils soient incorporés par une

liaison chimique à la structure, mais plutôt par des liaisons hydrogène ou de Van der Waals (ex. : xénon, krypton).

Une fois les cristaux obtenus, des enregistrements de diffraction sont effectués à 2 ou 4 longueurs d'onde. Du fait des grandes mailles rencontrées dans les cristaux biologiques, un nombre élevé de réflexions est mesuré, aux différentes longueurs d'onde. Une fois ces données intégrées, différentes corrections sont effectuées : les données doivent être mises à la même échelle (pour tenir compte de la décroissance du faisceau, de la dégradation du cristal...), et éventuellement corrigées d'absorption (celle-ci reste très faible par rapport à celles des matériaux inorganiques). L'ensemble de ces corrections est en général fait en étudiant, zone par zone dans l'espace réciproque, des moyennes sur des ensembles de réflexions suffisamment grands pour faire des analyses statistiques.

Ensuite il est possible de déterminer les valeurs de  $|F_T|$ ,  $|F_A|$  et  $\Delta\phi$  à partir des intensités observées aux différentes longueurs d'onde en résolvant un système d'équations par la méthode des moindres carrés non-linéaires. Les valeurs de  $f'$  et  $f''$  peuvent être affinées durant cette procédure afin d'améliorer les valeurs initiales. On détermine alors la position des atomes lourds par une méthode de Patterson (voir un exemple sur la figure 7) ou une méthode directe, en utilisant les coefficients  $|F_A|$ . Ensuite les phases  $\phi_A$  peuvent être calculées, et les phases  $\phi_T$  sont alors déduites par la relation  $\phi_T = \phi_A + \Delta\phi$ .

La phase et l'amplitude du facteur de structure étant connus, on peut calculer la première carte de densité électronique (voir figure 8), qui est le départ de la résolution de la structure. En fait il existe deux énantiomorphes possibles pour la structure des atomes lourds, ayant pour phases  $\phi_A$  et  $-\phi_A$  respectivement ; cette ambiguïté doit être levée lors de l'analyse des cartes de densité électronique et de la structure affinée.

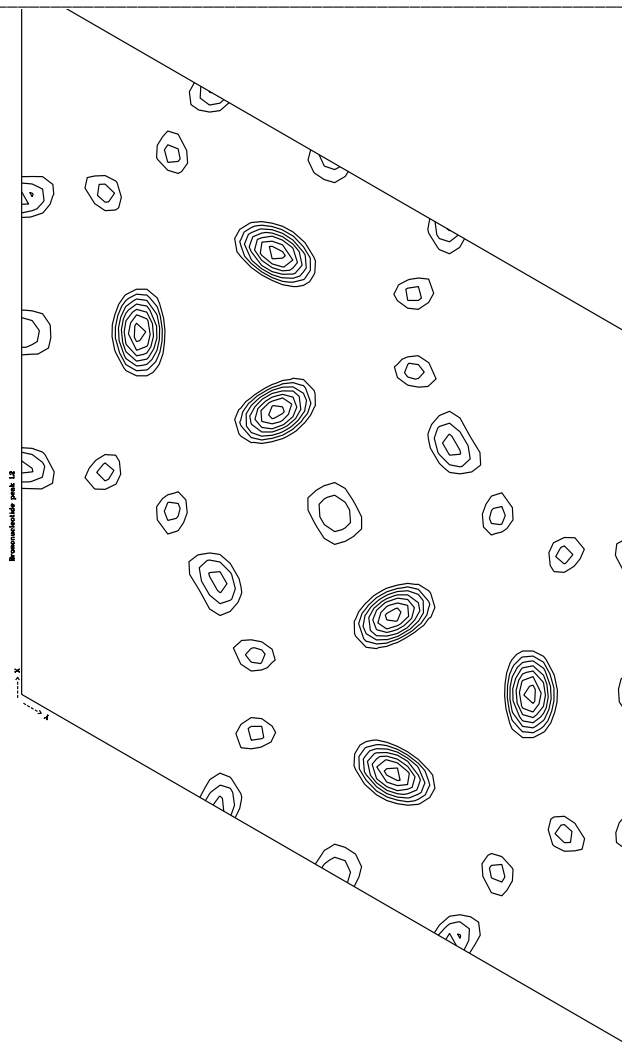


figure 7 : carte de Patterson anormale sur un brin d'ADN ( $d(G^{[Br]}CGAAACGT)$  ; Shepard et al. (1998)) au seuil d'absorption K du brome ( $\lambda=0.92 \text{ \AA}$ ). Seuls les pics du brome apparaissent dans cette carte. Les courbes d'isodensité sont tracées à partir de  $3\sigma$ , par intervalle de  $\sigma$ .

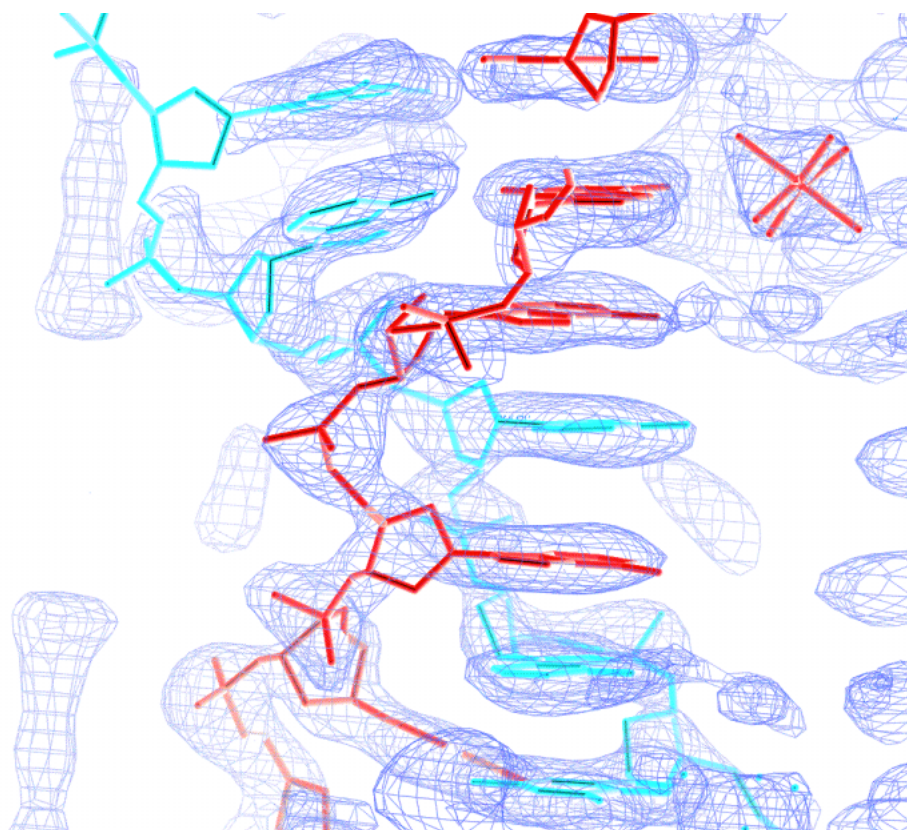


figure 8 : carte de densité électronique obtenue par la méthode MAD à 2.4 Å de résolution (Shepard *et al.* (1998)). Le diagramme en "fil de fer" indique la densité électronique calculée, et qui sert de base à l'affinement de la structure spatiale.

#### IV.A.3. Intérêt des expériences SMAD (MAD simultané)

Lors d'une expérience MAD, différents facteurs peuvent influencer la qualité des données : la qualité du faisceau incident (monochromaticité et stabilité en longueur d'onde), la réponse du détecteur, la mosaïcité du cristal, la dégradation du cristal pendant les enregistrements... Le développement du rayonnement synchrotron et les améliorations (linéarité, taille de détection) apportées aux détecteurs (CCD et plaque imageante) ont grandement amélioré la qualité des données.

La dégradation du cristal reste un des facteurs auxquels il faut faire le plus attention lors d'une collecte : effectivement l'analyse MAD demande de comparer les intensités pour une même réflexion à plusieurs longueurs d'onde, ou pour des paires anomales : cette comparaison ne pourra se faire dans de bonnes conditions que si le cristal ne s'est pas dégradé entre les mesures de ces différentes intensités. Ce problème est en grande partie réglé par l'utilisation du refroidissement cryogénique de cristaux. Une manière de limiter les erreurs systématiques lors des enregistrements consiste à mesurer les différentes longueurs d'onde les unes à la suite des autres (pour chaque oscillation du cristal), et en orientant le cristal de manière à mesurer les paires de Bijvoet de manière aussi rapprochée que possible. Par exemple, Peterson *et al.* (1996) ont montré que la qualité de la carte de densité électronique finale est améliorée si les paires de Bijvoet sont enregistrées sur la même image, car cela minimise les erreurs systématiques. Une autre manière de



mesurer les paires de Bijvoet sur des images proches est de faire la collecte en mode “reverse-beam”, i.e. en enregistrant des couples d'images pour des angles d'oscillation  $\varphi$  et  $180+\varphi$ .

Dans cette optique, l'utilisation de la géométrie dispersive apporte en principe plusieurs avantages :

- Les intensités de chaque réflexion sont enregistrées sur une même image<sup>2</sup> pour toutes les longueurs d'onde . Si les paires de Bijvoet sont mesurées sur la même image, toutes les informations pour le phasage sont alors enregistrées sur une seule image (“one-shot phasing”).
- Une seule image étant enregistrée pour toutes les longueurs d'onde, l'expérience doit être plus rapide.
- Du fait de la rapidité de l'enregistrement, le cristal se dégrade *relativement* moins vite : le flux de photons est plus important à chaque image (le flux total durant la collecte est le même qu'en monochromatique), mais le temps durant lequel le cristal se dégrade est diminué.

Enfin, la mesure simultanée à plusieurs longueurs d'onde offre la possibilité d'utiliser cette technique pour des expériences de cinétique de réaction dans les cristaux. Il y a néanmoins différentes restrictions à cette perspective : la cinétique doit être relativement lente (devant la durée de prise d'une image), et doit être réversible (différentes images doivent être prises, car une seule image, même à plusieurs longueurs d'onde, ne suffit pas à étudier des variations de structure dans l'espace). Cette méthode n'est donc pas en concurrence avec la méthode de Laue, où les temps de mesure sont beaucoup plus courts (domaine des picosecondes), et où une image contient des réflexions dans un volume et non une surface de l'espace réciproque.

Cette méthode de diffraction avait été testée par Arndt *et al.* (1982), et bien qu'elle fut alors proposée pour les cristaux de protéines, ce n'est que plus récemment que Lee et Ogata (1995) ont effectué les premières expériences SMAD sur des cristaux biologiques. Compte tenu de l'expérience acquise au laboratoire en diffraction dispersive sur des matériaux inorganiques (Vacinova (1995) Hodeau *et al.* (1995) Hodeau et Vacinova (1996)), nous avons essayé de développer cette technique à l'ESRF sur la ligne ID24, en étroite collaboration avec William Shepard (LURE) et Richard Kahn (IBS).

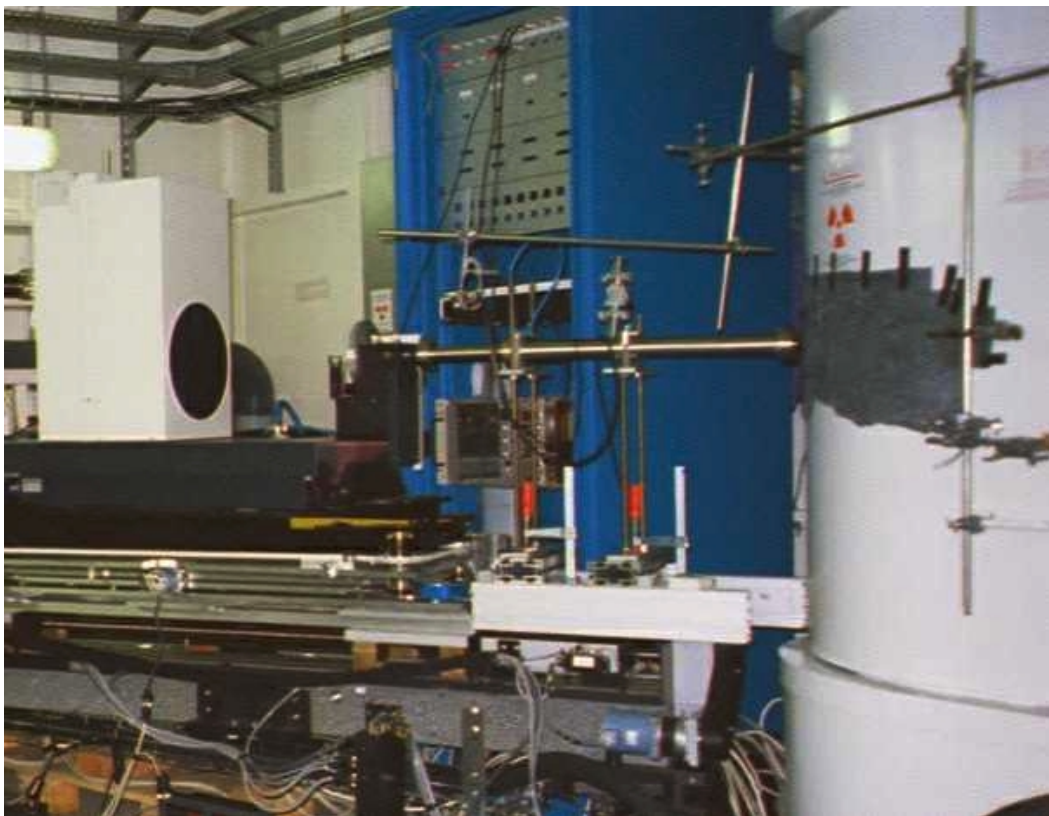
---

<sup>2</sup> Pour une faible amplitude d'oscillation, les différentes longueurs d'onde d'une même réflexion sont souvent sur des images adjacentes. Une même longueur d'onde peut également être répartie sur deux images (réflexion partielle), suivant la mosaïque du cristal.

## IV.B. Expérience préliminaire

### IV.B.1. Montage expérimental

#### IV.B.1.a. Présentation générale



*figure 9 : dispositif de diffraction lors de nos expériences SMAD. Le faisceau dispersif, issu du monochromateur et du système de fente en “peigne” (caché dans la cabane optique, à droite), est focalisé sur l'échantillon, qui est disposé sur l'axe de rotation d'un système Mar Research. Ce dernier comprend un système de fentes horizontales et verticales, un obturateur rapide, un axe de rotation, et un détecteur de type plaque imageante circulaire, avec lecture intégrée. Des moteurs assurent la translation et la rotation du système pour l'alignement par rapport au faisceau.*

Le montage utilisé a les fonctionnalités présentées dans le chapitre II. Mais dans le cas des cristaux biologiques, il est nécessaire d'enregistrer le plus rapidement possible un grand nombre d'images, afin d'obtenir des enregistrements complets sur un cristal peu dégradé. Par conséquent il est avantageux d'utiliser un montage de cristal oscillant tel que celui proposé par la société Mar Research (figure 9): ce dispositif permet d'automatiser la collecte de données de la même manière que pour les expériences MAD, avec un enregistrement automatique (oscillation – lecture de la plaque image – effacement de l'image) des clichés de diffraction. Durant la première expérience, le

centre du détecteur a été placé dans le prolongement du faisceau direct moyen, afin d'obtenir les raies de diffraction des deux cotés de l'axe d'oscillation.

La cryogénie est souvent utilisée en biocristallographie afin d'améliorer la résistance des cristaux, et donc pour permettre des collectes complètes sur un seul échantillon. Mais durant cette première expérience, nous avons préféré travailler à température ambiante de manière à ne pas augmenter la mosaïcité des cristaux, pour assurer une meilleure séparation des différentes longueurs d'onde.

#### IV.B.1.b. Choix des longueurs d'onde

Le dispositif des fentes en “peigne” est présenté dans la figure 10 : celui-ci permet de sélectionner un jeu de fentes avec un pas de 1 ou 0.5 mm. En outre, une fente verticale permet de ne sélectionner qu'une des longueurs d'onde. Cette dernière possibilité est importante car les programmes d'autoindexation des images de diffraction ne savent utiliser que des images monochromatiques : il est donc nécessaire d'en enregistrer 2 ou 3 pour chaque enregistrement (ou chaque cristal, si on en utilise plusieurs).

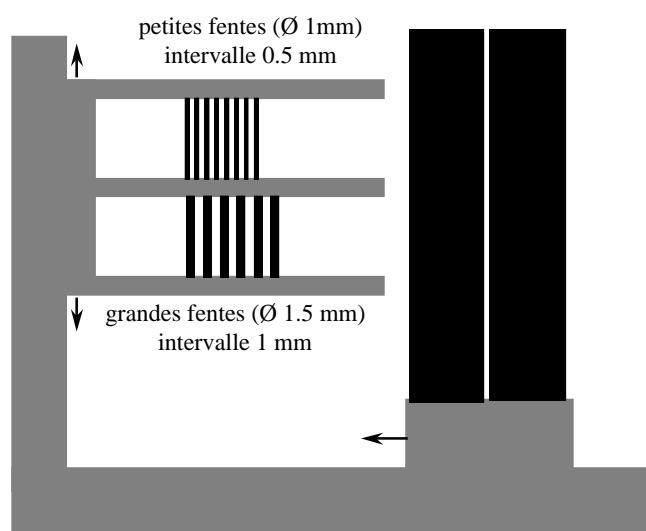


figure 10 : système de fentes en “peigne” (Bos (1999)). Deux jeux de fentes, étroites (intervalle 0.5 mm) et larges (intervalle 1 mm) peuvent être choisis à l'aide de la translation verticale motorisée. En translatant complètement vers le bas, il est également possible de travailler en faisceau dispersif continu, pour les études DAFS. Une fente verticale (en plomb), avec une translation horizontale motorisée, permet de travailler en monochromatique, en ne laissant passer le faisceau qu'à travers une des fentes.

Nous avons travaillé au seuil K du fer et au seuil  $L_{III}$  du mercure pour ces expériences. Afin de choisir les longueurs d'onde, le processus classique consiste à mesurer un spectre de fluorescence de l'échantillon, puis à choisir plusieurs points parmi les longueurs d'onde loin avant et après le seuil, au seuil (point d'inflexion de la courbe d'absorption), et au maximum d'absorption. Notre

dispositif ne permettant pas d'enregistrer un spectre de fluorescence, nous avons travaillé en transmission, en utilisant le détecteur CCD de la ligne ID24. L'inconvénient de cette méthode est qu'il n'est pas possible de mesurer le spectre d'absorption en transmission sur les cristaux<sup>3</sup>, et il est donc nécessaire d'utiliser des échantillons de référence : dans ceux-ci, l'état d'oxydation de l'élément peut être légèrement différent de celui dans le cristal, induisant un décalage du seuil et donc un choix non optimal des longueurs d'onde dans le seuil.

Nous avons donc utilisé une feuille de fer et une poudre d'acétate de mercure(II) comme standards pour les deux seuils d'absorption. Les spectres d'absorption ont été mesurés après avoir ajusté la focalisation du faisceau à la position du cristal, selon la procédure décrite dans le chapitre II. Dans le cas du seuil du fer, la focalisation était de très bonne qualité<sup>4</sup> (grandeur apparente sur la caméra interne du Mar : de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$  de largeur), contre 150 à 200  $\mu\text{m}$  au seuil du mercure<sup>5</sup>. Ensuite, pour chacun des seuils, nous avons disposés les fentes en "peigne" de manière à avoir à chaque fois une longueur d'onde au point d'inflexion du seuil (minimum de  $f'$ ), les autres longueurs d'onde étant situées loin du seuil.

Dans le cas du fer, les spectres correspondants sont présentés dans la figure 11. Du fait de la bande passante totale assez étroite à ce seuil (160 eV), nous avons utilisé les fentes larges, avec une longueur d'onde au milieu du seuil.

---

<sup>3</sup> Nos essais de mesure en transmission sur les échantillons lors de la seconde expérience en février 1999, sur des cristaux plus petits que le faisceau, n'ont pas donné de bons résultats, le pourcentage d'atome absorbeur étant trop faible.

<sup>4</sup> La focalisation du faisceau ne modifie que la taille horizontale du point focal. La taille verticale, elle, est définie par les fentes situées avant le monochromateur ou ici, par les fentes du dispositif Mar Research situées avant l'échantillon. Cette taille verticale a été fixée à 100  $\mu\text{m}$  durant cette série d'expériences.

<sup>5</sup> Cela s'explique notamment par l'écart énergétique entre les seuils utilisés lors de cette expérience (du fer (7 keV) au mercure (12 keV)). Les expériences se sont déroulées avec le même monochromateur, qui était optimisé pour les basses énergies (le seuil du fer), mais pas pour le seuil du mercure.

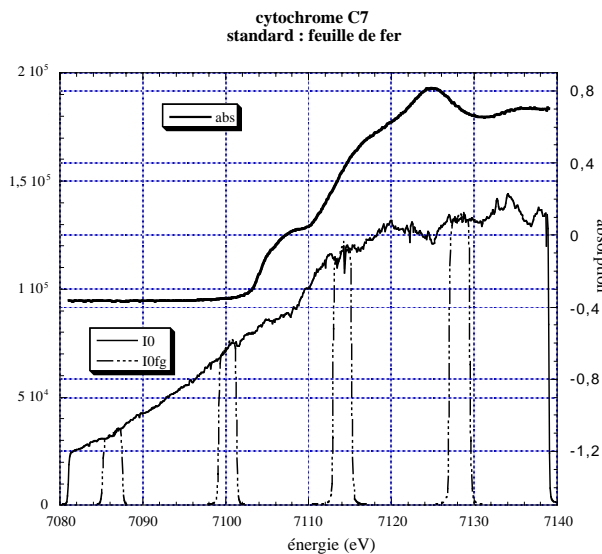


figure 11 : spectres de référence au seuil du fer : courbe d'absorption du fer, intensité incidente  $I_0$  (notez la structure fine du faisceau), et faisceau transmis au travers des fentes en "peigne" larges, créant 4 "fingers" : ce sont les 4 longueurs d'onde utilisées pour notre expérience. Le faisceau est limité à haute et à basse énergie par le jeu de fentes situé avant le monochromateur.

## IV.B.2. Collectes réalisées

### IV.B.2.a. Cytochrome c7

Durant cette première expérience nous avons utilisé deux cristaux, tous deux de bonne résistance au faisceau. Le premier est un cytochrome c (Banci *et al.* (1996)), dont la structure a été résolue (après notre expérience) par RMN : références cytochrome C551.5 (MMDB Id 7835, PDB Id 1NEW, 10 février 1998) et (MMDB Id 7830, PDB Id 2NEW, 3 février 1998)). Ce cristal présentait une maille de dimensions relativement modestes ( $37 \times 44 \times 45 \text{ \AA}^3$ ), ce qui permettait de commencer l'étude sans trop de difficultés liées à la complexité de la structure ou au recouvrement des réflexions trop nombreuses.

Nous avons donc choisi ce cristal afin d'avoir un jeu de données peu risqué à la fois pour l'analyse des images (avec peu de réflexions et de recouvrements) et pour la dégradation du cristal, car nous n'avons utilisé que 4 longueurs d'onde. La faible taille de la tache focale fut un avantage lors de cette collecte, car il était possible de faire diffracter différentes zones sur un même cristal, jusqu'à 20 zones différentes sur un cristal de dimensions  $500 \times 130 \times 100 \text{ \mu m}^3$ .

En fait, nous avons commencé par enregistrer des images sur une même zone d'un premier échantillon, sur lequel nous avons mesuré un jeu de données complet. Mais la qualité du cristal s'était rapidement dégradée, et ce jeu de donnée n'était pas traitable. Ensuite nous avons utilisé un

deuxième échantillon en optimisant l'utilisation de chaque portion du cristal, en changeant de zone sur le cristal chaque fois que les images se dégradent un peu. Nous avons ainsi collecté sur ce cristal un jeu de données complet ( $100^\circ$  / groupe d'espace  $P2_12_12_1$ ), toutes les images de cette collecte ayant été enregistrées en triple exemplaire afin de tester la reproductibilité des mesures.

Un exemple d'image obtenue, indexée par le programme DAD, est présenté en figure 12

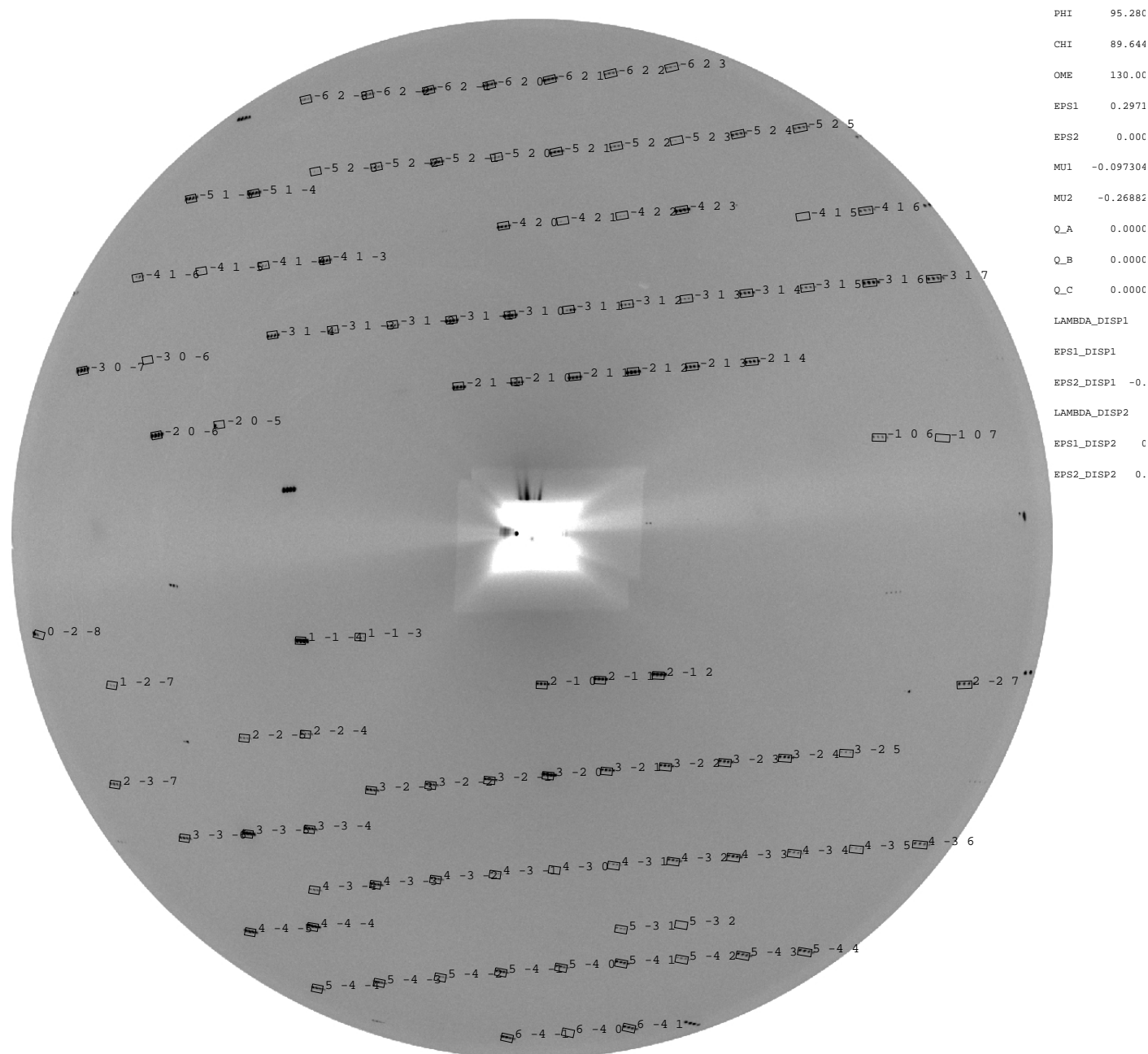


figure 12 : cliché de diffraction obtenu sur le cytochrome c7, pour une oscillation de  $10^\circ$ . L'indexation est donnée par le programme DAD. Les commentaires apparaissant à droite sont une partie des paramètres utilisés par DAD pour décrire l'expérience.

### IV.B.2.b. Cela

Le deuxième cristal était un cristal de structure connue (Alzari *et al.* (1996)), sur lequel nous avons effectué des tests de la méthode : la maille était plus grande ( $50 \times 64 \times 105 \text{ \AA}^3$ , groupe  $P2_12_12_1$ ), et nous avons utilisé 7 longueurs d'onde à l'aide des “fingers” étroits, autour du seuil d'absorption du mercure. Nous avons ainsi collecté  $80+60+20^\circ$  sur trois échantillons différents. Nous avons ensuite enregistré des images sur un dernier échantillon en utilisant le mode continu en énergie, donc sans le système de fentes en “peigne”. Un exemple de cliché obtenu pour cet échantillon est présenté en figure 13.

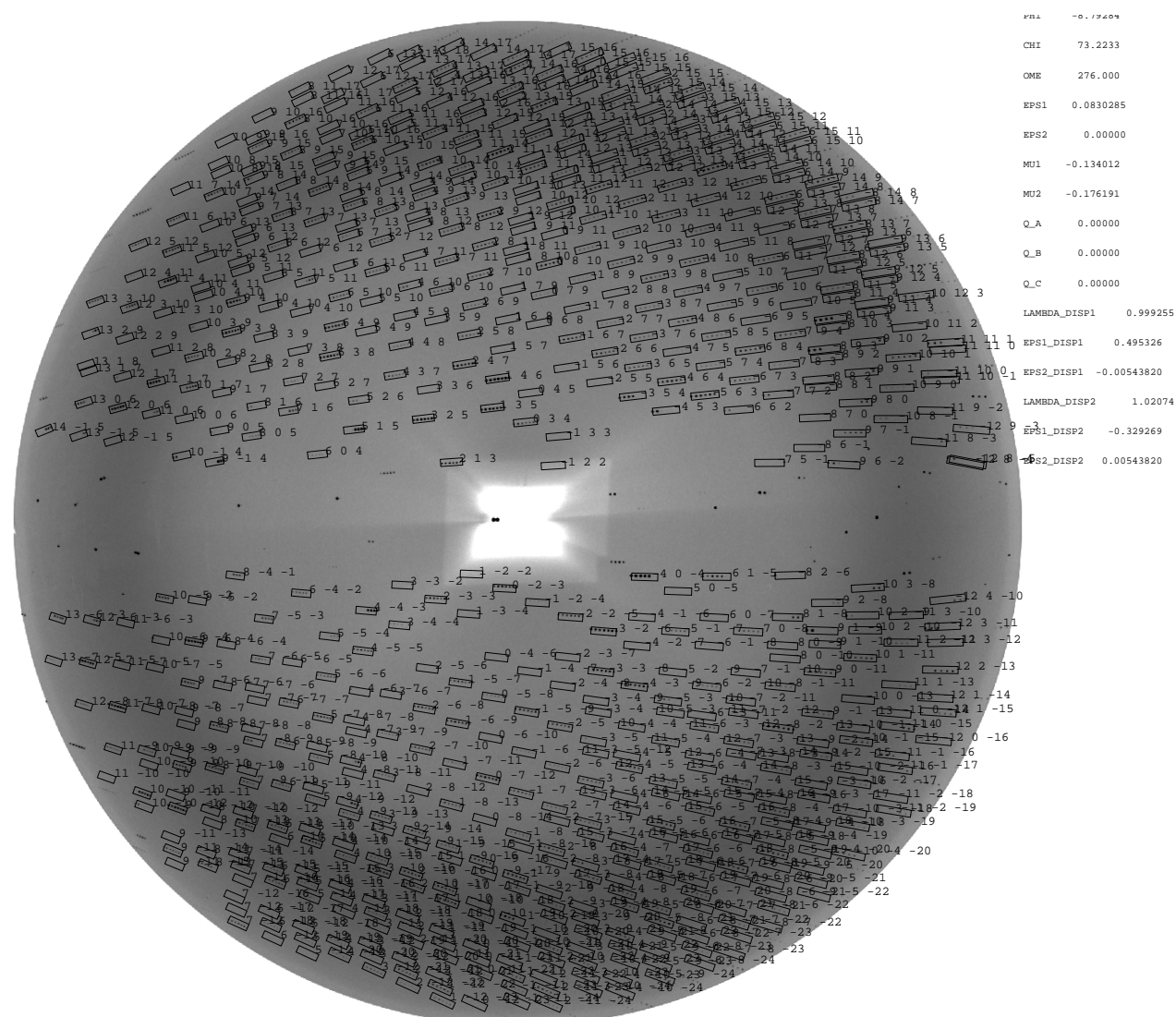


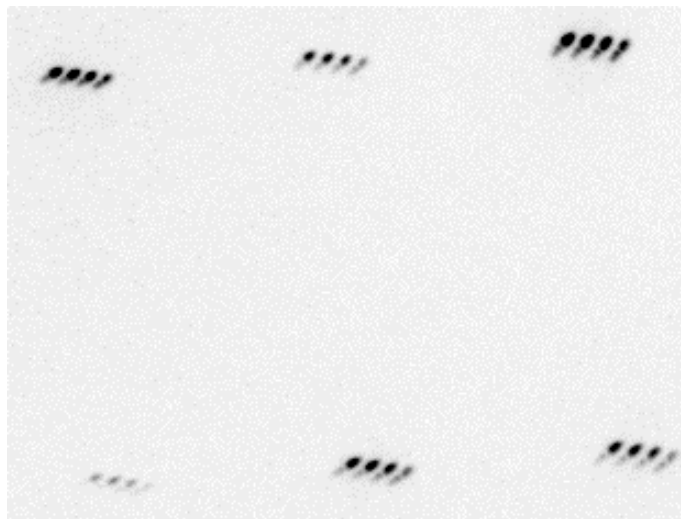
figure 13 : cliché de diffraction obtenu pour le cristal cela, pour une oscillation de  $2^\circ$ .

## IV.B.3. Analyse qualitative

### IV.B.3.a. Résistance des cristaux au flux

Lors d'une expérience SMAD, le flux total reçu par l'échantillon est proportionnel au nombre de longueurs d'onde choisies pour l'expérience. Il est donc important d'évaluer la vitesse de

dégradation dans ces conditions. Ainsi, lors de l'expérience sur le cytochrome, nous avons constaté que l'échantillon donnait des images de bonne qualité sur 3 à 4 oscillations de  $10^\circ$  (durée de l'oscillation : 240 s), pour un faisceau de 4 longueurs d'onde. Dans le cas du cristal celA, ce sont 10 à 12 images de  $2^\circ$  (60s par image) qui pouvait être enregistrées sans dégradation excessive. Cela montre une résistance des cristaux assez moyenne, ce qui était attendu pour ce type d'expérience sans cryogénie. Néanmoins, dans le cas du cytochrome, grâce à la bonne focalisation sur l'échantillon de cytochrome, nous avons pu enregistrer des images sur 20 zones différentes d'un même cristal, et donc un jeu de données complet sur un seul échantillon. Un exemple de raies de diffraction sur un cristal dégradé est présenté en figure 14.



*figure 14 : déformation des réflexions du cristal de cytochrome c7, après plusieurs images prises dans la même zone. Les 4 fingers correspondant aux 4 longueurs d'onde de l'expérience présentent la même structure allongée.*



## IV.B.3.b. Reproductibilité des images

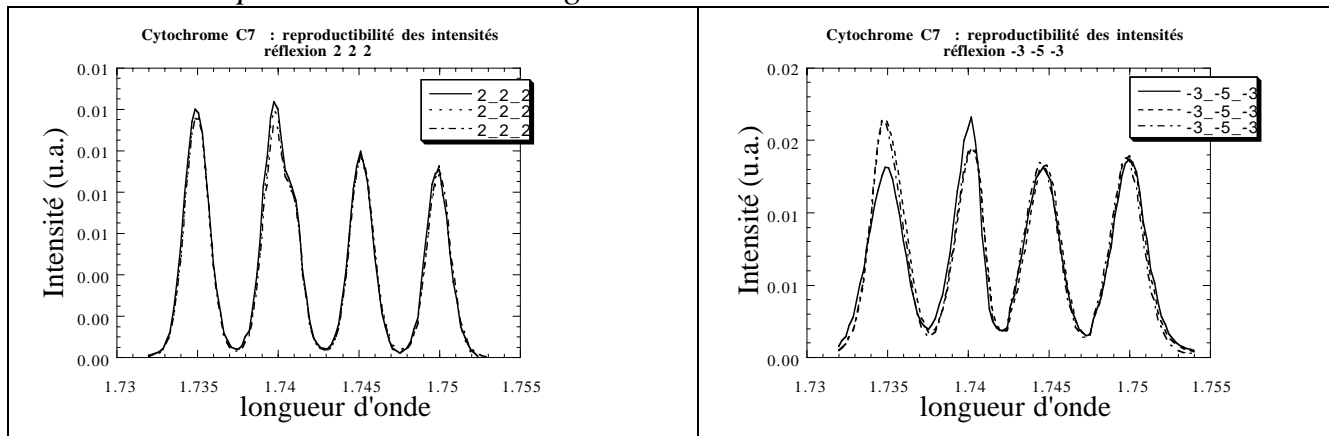


figure 15 : comparaison des intégrations de deux réflexions sur 3 images enregistrées successivement. La reproductibilité est bonne (réflexion [222]) sur certaines réflexions, mais aussi parfois nettement moins (réflexion [-3-5-3]).

Durant cette expérience, les variations d'intensités du faisceau incident  $I_0(\lambda)$  étaient assez importantes (voir chapitre II), et chaque image était donc enregistrée en utilisant 10 oscillations, afin de moyenner les fluctuations temporelles du faisceau incident. Durant l'enregistrement des images sur le cytochrome, nous avons enregistré de nombreuses images en triple exemplaires, afin de tester la reproductibilité de nos mesures. Un exemple de reproductibilité observé sur deux réflexions est présenté en figure 15.

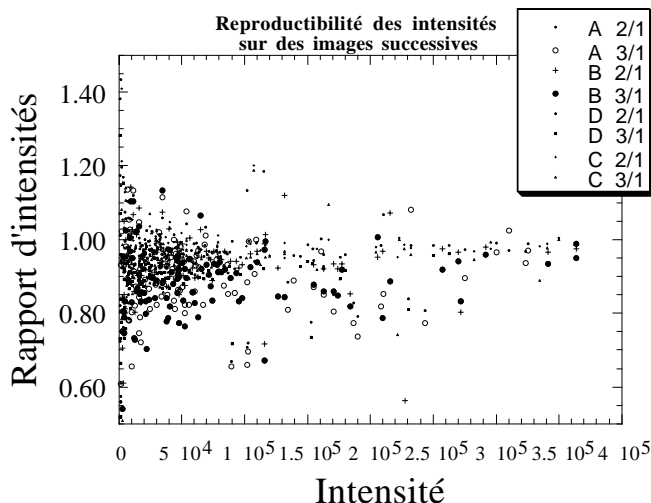


figure 16 : étude systématique de la reproductibilité des intensité mesurées, en calculant sur 3 images mesurées de manière identique, le rapport des intensités pour une même réflexion et une même longueur d'onde. Les lettres A, B C et D représentent les 4 longueurs d'onde, et les chiffres 1 à 3 les trois images. Ainsi les points "A 3/1" correspondent au rapport des intensités pour la longueur d'onde "A" (la plus petite), calculé entre l'image 3 et l'image 1.

Une étude plus systématique a été faite en comparant les rapports d'intensités pour une réflexion et une longueur d'onde donné, entre chacune des 3 images successives. Le graphe obtenu est présenté en figure 16. Il résume les écarts statistiques observés entre les différentes images. On peut en tirer plusieurs observations :

(a) Les rapports d'intensité entre l'image 3 et l'image 1 présentent une distribution plus grande (donc moins bons) que les rapports entre l'image 2 et l'image 1 . Cela est logique dans la mesure où les images 2 et 1 sont plus rapprochées dans le temps, mais cela indique une dégradation relativement rapide du cristal<sup>6</sup>.

(b) Les longueurs d'onde les plus courtes (donc *après* le seuil d'absorption) donnent des rapports d'intensités avec une distribution plus grande que celles avant seuil <sup>7</sup>. Une explication possible à ce phénomène<sup>8</sup> est que l'absorption est plus grande à ces longueurs d'onde, créant donc plus de défauts à ces longueurs d'onde. Cela implique aussi que les différentes longueurs d'onde ne

<sup>6</sup> Pour cette comparaison, les trois images ne présentaient pas de signe apparent de dégradation du cristal (diffusion au pied des raies, etc...).

<sup>7</sup> Les rapports d'intensité ont été calculés sur des réflexions *identiques* (même indice, même position sur l'image, même longueur d'onde), et pas sur des réflexions symétriques. Il n'y a pas de contribution anormale à cette distribution.

<sup>8</sup> Les intensités moyennes correspondant aux 4 longueurs d'ondes sont comparables. Cet écart ne peut venir du fait qu'une longueur d'onde a une intensité moyenne plus faible, donc une incertitude plus grande.

diffraquent pas exactement à la même position sur le cristal, i.e. que la focalisation n'est pas parfaite. Une explication plus probable, tenant compte d'un léger défaut de focalisation, vient du protocole suivi pour les mesures : chaque série d'images est enregistrée sans déplacement du cristal. Mais le cristal est déplacé entre chaque série de 3 images. Il y a donc un côté du cristal plus dégradé (déjà exposé). Si le point focal n'est pas parfait, alors il est possible qu'une des longueurs d'onde soit diffractée dans la zone déjà abîmée, ce qui pourrait expliquer la mauvaise reproductibilité observée.

<b>Longueurs d'onde et images comparées</b> (A,B,C,D : de la plus courte à la plus grande)	Ecart quadratique moyen (en %)	Ecart quadratique moyen, calculé sur les 80% des réflexions les plus intenses
A 2/1	9	7
A 3/1	11	9
B 2/1	8	7
B 3/1	11	9.6
C 2/1	7	3.7
C 3/1	9	5.5
D 2/1	10	4
D 3/1	12	4.5

*tableau 1 : écart quadratique moyen calculé sur les rapports d'intensités de réflexions identiques, mesurées sur des images successives.*

#### **IV.B.4. Intégration des images**

Un des problèmes soulevé par la méthode SMAD est le nombre plus important de réflexions et les recouvrements éventuels (voir figure 17) entre longueurs d'onde d'une même réflexion : il était donc nécessaire d'utiliser des programmes capables de traiter de telles images. Nous en avons testé deux :

- MOSFLM (Leslie (1990)) : ce programme est utilisé de manière générale pour l'intégration des images de diffraction monochromatique pour les macromolécules. L'intérêt de ce logiciel est qu'il est conçu et adapté aux expériences de diffraction en biologie, et donc présente de nombreuses optimisations pour ce type d'expérience (notamment lors de recouvrements de pics). Par contre, il ne permet de travailler que sur des images monochromatiques, et ne contient aucun paramètre permettant de décrire la géométrie dispersive. En particulier, le faisceau incident est supposé perpendiculaire à l'axe d'oscillation, ce qui n'est le cas que pour la longueur d'onde centrale. Avec ce logiciel, l'intégration se fait séparément sur chaque longueur d'onde, en imposant au programme de ne pas intégrer les autres longueurs d'onde, si

nécessaire en enlevant manuellement les pics à ne pas intégrer, ce qui est un travail assez long.

- DAD (voir chapitre II) : nous avons développé ce programme pour l'analyse des images de diffraction dispersive. Il présente donc l'avantage de bien décrire la géométrie dispersive. En contrepartie il n'est pas optimisé pour des cristaux biologiques (grande maille, petite oscillation), ne sait pas traiter des réflexions partielles, et n'a pas (encore) subi de tests *exhaustifs* par des utilisateurs indépendants. L'intégration se fait sur chaque image simultanément pour toutes les longueurs d'onde, suivant la procédure décrite au chapitre III.

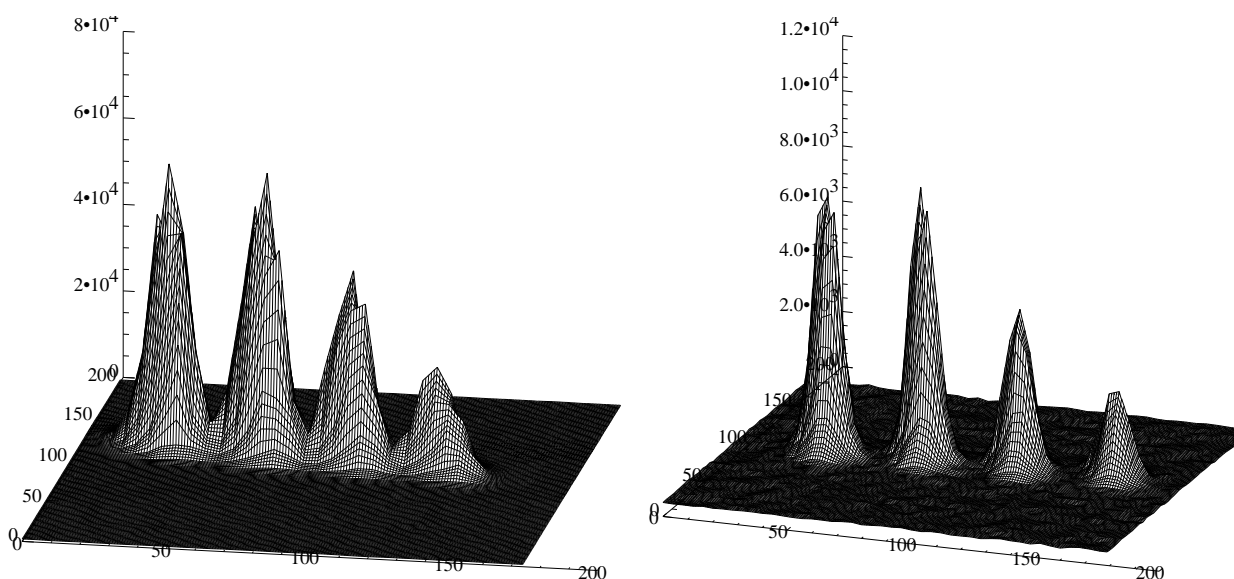


figure 17 : vue en perspective de deux réflexions enregistrées sur le cytochrome c7. La réflexion de gauche [-3-3-5] est située sur la gauche de l'image (vue du cristal), donc dans la partie où la dispersion angulaire est la plus faible. Dans la partie opposée (réflexion de droite [-3 1 7]), la séparation des pics est meilleure.

#### IV.B.5. Traitement des données MAD pour le cytochrome c7

(W. Shepard, R. Kahn)

Après intégration avec ces deux programmes, les données ont été traitées en utilisant la suite logicielle CCP4 (CCP4 (1994)). Les intensités ont été mises à l'échelle avec le programme AGROVATA, qui a donné un tableau caractéristique des données anormales enregistrées, pour les intégrations par les deux programmes (tableau 2 et tableau 3).

Les valeurs de  $R_{\text{fac}}$  obtenues montrent que la distribution d'intensités, pour un groupe de réflexion équivalentes, est plus grande pour le programme DAD que pour le programme MOSFLM. La qualité de l'intégration est donc un peu meilleure pour ce dernier. Les valeurs des  $R_{\text{anom}}$  montrent

néanmoins que les deux programmes obtiennent un signal anomal comparable : effectivement pour une réflexion donnée, la différence de Bijvoet  ${}^\lambda I(+\vec{h}) - {}^\lambda I(-\vec{h})$  est proportionnelle à  $f'' \sin(\Delta\phi)$ . L'augmentation du  $R_{anom}$  pour les courtes longueurs d'onde est donc due à la plus grande valeur de  $f''$ .

Longueur d'onde (Å)	$R_{fac} = \frac{\sum  {}^\lambda I(\pm\vec{h}) - \langle {}^\lambda I(\pm\vec{h}) \rangle }{\sum \langle {}^\lambda I(\pm\vec{h}) \rangle}$	$R_{anom} = \frac{\sum  \langle {}^\lambda I(+\vec{h}) \rangle - \langle {}^\lambda I(-\vec{h}) \rangle }{\sum \langle {}^\lambda I(+\vec{h}) \rangle + \langle {}^\lambda I(-\vec{h}) \rangle}$	$N_{anom}$
1.7395	0.083	0.084	136
1.7425	0.077	0.048	135
1.7455	0.086	0.043	137
1.7485	0.095	0.043	138

tableau 2 : caractéristiques anormales des données intégrées avec le programme DAD.  $N_{anom}$  désigne le nombre de réflexions indépendantes pour chaque longueur d'onde.

Longueur d'onde (Å)	$R_{fac} = \frac{\sum  {}^\lambda I(\pm\vec{h}) - \langle {}^\lambda I(\pm\vec{h}) \rangle }{\sum \langle {}^\lambda I(\pm\vec{h}) \rangle}$	$R_{anom} = \frac{\sum  \langle {}^\lambda I(+\vec{h}) \rangle - \langle {}^\lambda I(-\vec{h}) \rangle }{\sum \langle {}^\lambda I(+\vec{h}) \rangle + \langle {}^\lambda I(-\vec{h}) \rangle}$	$N_{anom}$
1.7395	0.052	0.081	139
1.7425	0.049	0.038	138
1.7455	0.046	0.033	133
1.7485	0.060	0.034	136

tableau 3 : caractéristiques anormales des données intégrées avec le programme MOSFLM.  $N_{anom}$  désigne le nombre de réflexions indépendantes pour chaque longueur d'onde.

Les données enregistrées par les deux programmes ont été ensuite traitées par la suite logicielle MADSYS (Hendrickson (1991)) : tout d'abord avec une re-mise à l'échelle par le programme WVSCL, puis un affinement des paramètres anomaux  $F_T$ ,  $F_A$ , et  $\Delta\phi$  pour chaque réflexions. Les différences de Bijvoet observées sont présentées dans le tableau 4 dans le cas des données obtenues par la programme DAD : celles-ci montrent un signal anomal net pour les longueurs d'onde les plus courtes où le terme  $f''$  est le plus important.

<b>Longueur d'onde</b>	1.7395	1.7425	1.7455	1.7485
<b>Toutes les réflexions</b>	11.1%	5.7%	4.7%	4.6%
<b>Réflexions centriques</b>	6.2%	3.8%	5.8%	5.5%

tableau 4 : différences de Bijvoet 
$$\frac{\sqrt{\langle (|F(\vec{h})| - |F(-\vec{h})|)^2 \rangle}}{\sqrt{\langle |F(\vec{h})|^2 \rangle}}$$

observées pour les différentes réflexions. Le terme réflexions centriques désigne les réflexions à phase contraintes, i.e. celles pour lesquelles la différence de phase est nulle. Les réflexions centriques symétriques doivent par conséquent avoir la même intensité, et la différence de Bijvoet calculée sur ces réflexions est due à l'incertitude sur la mesure. L'écart entre les différences de Bijvoet calculé sur toutes les réflexions, et les différences calculées sur les réflexions centriques correspond donc au signal anomal.

Ensuite les données ont été utilisées pour déterminer les positions de diffuseurs anomaux (les atomes de fer) en calculant les cartes de Patterson anomaux et dispersives. Deux des cartes obtenues sont présentées sur la figure 18. Ces cartes ne montrent pas de structure notable, et après comparaison avec les positions des atomes de fer déterminées par RMN, il s'est avéré que ceux-ci n'apparaissent pas sur nos carte de Patterson.

D'après les statistiques obtenues lors de nos mesures, les données présentent un signal anomal raisonnable pour une résolution de structure par MAD. Par conséquent, la non-détermination des positions des atomes de fer peut avoir plusieurs explications : (i) le matériau est désordonné (atomes anomaux fortement agités) et plusieurs conformations des hèmes, et donc du fer, existent dans le cristal, ou (ii) il peut y avoir un faible taux d'occupation des sites des atomes anomaux, ou (iii) les données ont été enregistrées à trop basse résolution. Cette dernière explication est celle que nous avons privilégiée, car afin d'être certains de pouvoir intégrer les données sans difficultés excessives (notamment avec le programme MOSFLM qui ne "voit" qu'une seule longueur d'onde à la fois), le détecteur a été placé loin du cristal (700 mm), et les données n'ont été enregistrées que jusqu'à une résolution de 5 Å, ce qui peut être insuffisant pour la résolution d'une structure.

Néanmoins la taille des hèmes aurait permettre leur détection sur les cartes de Patterson. Une expérience MAD "classique" à trois longueurs d'onde a été effectuée sur les mêmes échantillons à une résolution deux fois plus élevée, et les données obtenues pour cette expérience n'ont pas permis de déterminer les positions des atomes anomaux. La difficulté à déterminer les positions des atomes anomaux pourrait donc être due à un désordre important sur ces sites.

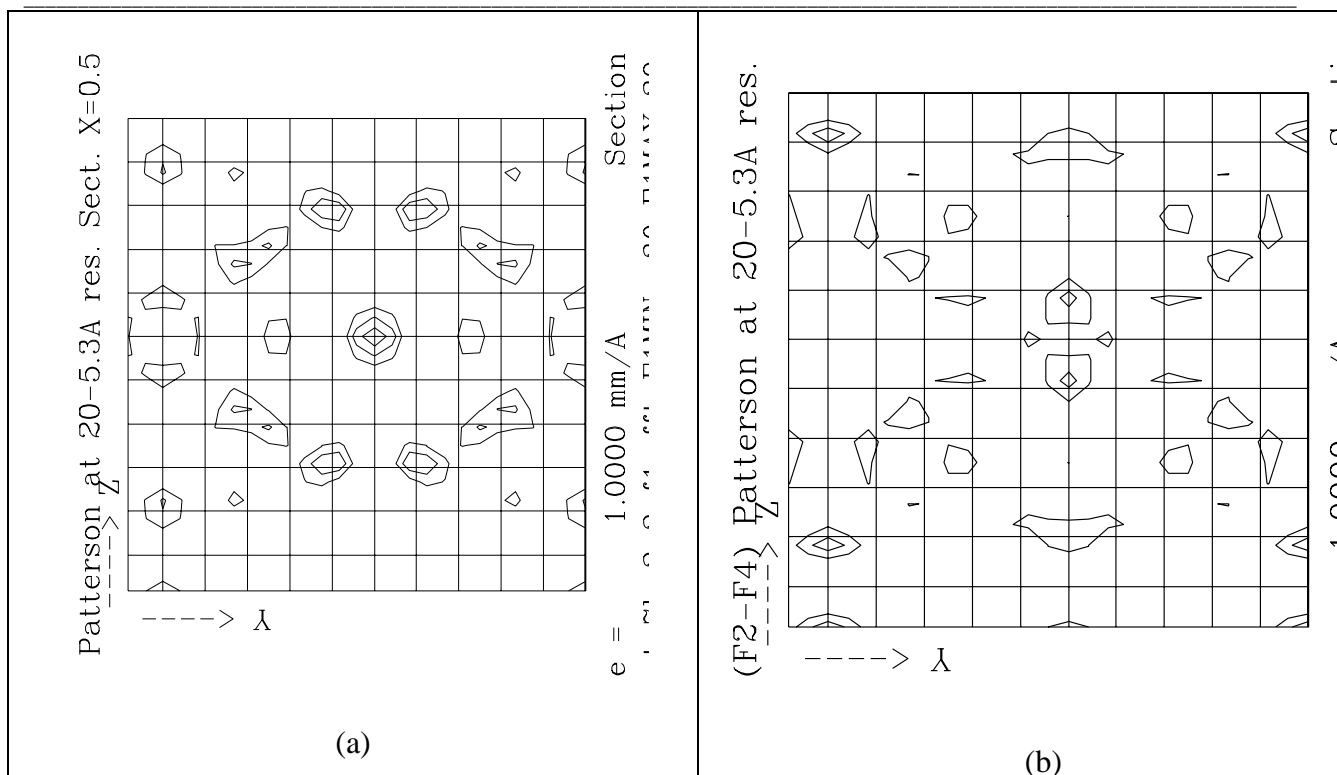


figure 18 : cartes de Patterson (a) anormale, en utilisant comme coefficients  $(\lambda_1 F(\vec{h}) - \lambda_1 F(-\vec{h}))^2$ , et (b) dispersive en utilisant comme coefficients  $(\lambda_2 F(\vec{h}) - \lambda_4 F(\vec{h}))^2$ . Seules les sections perpendiculaires à l'axe a sont présentées. Les contours sont tracés à partir de  $1\sigma$ , par intervalles de valeur  $\sigma$  ( $\sigma$  étant l'incertitude estimée sur la densité calculée).

#### IV.C. Expérience SMAD avec cryogénie et meilleure résolution

La première expérience ayant clairement montré les limites principales de la méthode (résistance des cristaux au faisceau, résolution de l'expérience), nous avons effectué une deuxième expérience en ayant apporté quelques modifications au montage utilisé lors de la première expérience :

- Utilisation de la **cryogénie** : tous les cristaux ont été mesurés congelés par une méthode de congélation rapide (flash-freezing), avec un jet froid produit par un système Oxford CryoSystem, à une température de 100K. Cela permettait de ralentir considérablement la cinétique de dégradation des cristaux. En contrepartie, il existe le risque d'augmenter la mosaïcité des cristaux, et donc les recouvrements des pics correspondants aux différentes longueurs d'onde d'une même réflexion.
- Décentrement du détecteur : le détecteur a été surélevé de sorte que le prolongement du faisceau direct tombe en bas de la plaque imageante, permettant ainsi **d'enregistrer avec une résolution deux fois plus élevée** en haut du détecteur. En outre, le détecteur était plus large que lors de la première expérience (Mar Ø 345

---

mm au lieu de 300 mm), et avait une meilleure résolution (100 $\mu$ m au lieu de 150 $\mu$ m)

- Possibilité de *choisir la résolution en énergie* : par une rotation (manuelle) du montage des fentes en “peigne” (voir chapitre II), nous avons la possibilité de réduire la petite bande passante correspondant à chaque longueur d'onde, afin d'être plus monochromatique.

#### IV.C.1. Mesures réalisées

Durant cette expérience uniquement consacrée aux cristaux biologiques, nous avons enregistré des jeux de données complets sur 4 cristaux différents. La cryogénie a été utilisée avec succès pour l'ensemble de ces cristaux, puisque (i) l'augmentation de mosaïcité lié à la congélation rapide n'a pas engendré des recouvrements trop importants entre longueurs d'onde, et (ii) chacune des collectes a pu être réalisée entièrement sur un seul (parfois deux) échantillons, sans qu'il soit nécessaire de changer de position sur le cristal.

Choix des longueurs d'onde : pour chacune des collectes, nous avons réalisé une expérience en utilisant 5 longueurs d'onde, 2 avant seuil, 2 après seuil et la longueur d'onde centrale positionnée au point d'inflexion du seuil, i.e. au minimum de  $f'$ . Ce choix permettait d'obtenir des données redondantes avant et après seuil. Les spectres standards enregistrés au seuil du sélénium sont présentés dans la figure 19. Grâce à la rotation du système des fentes en peigne, la résolution a pu être abaissée à 2 eV.



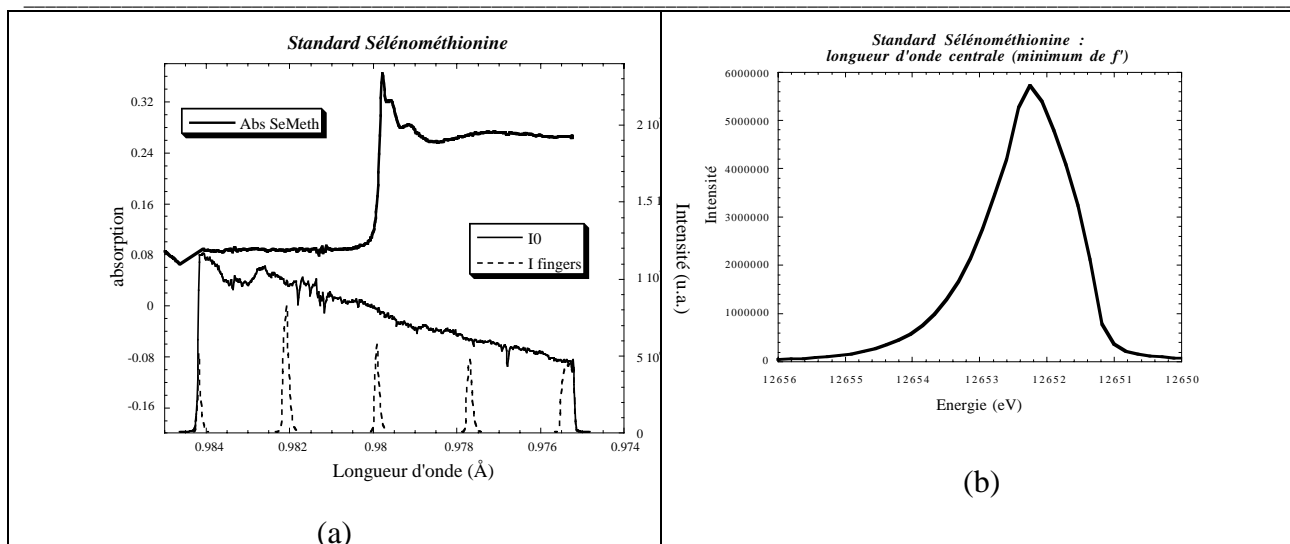


figure 19 : spectre standard enregistré au seuil du sélénium. (a) spectre complet, avec le  $I_0(\lambda)$ , le spectre au travers des fentes en peigne, et le spectre d'absorption d'une poudre de sélénométhionine. En (b) est présenté un agrandissement du spectre des "fingers", pour la longueur d'onde centrale. La largeur totale à mi-hauteur est d'environ 2 eV.

<b>cristal</b>	<b>Collectes réalisées</b>
<p><b>MurD</b> (Udp-N-Acetylmuramoyl-L-Alanine:D-glutamate Ligase) protéine sélénée PDB code : 1UAG Maille : 65x65x134 Å<sup>3</sup> Groupe d'espace : P4<sub>1</sub></p>	<p>Seuil : sélénium 400 images amplitude d'oscillation de 0.25°/image Temps d'exposition par image : 30s (80 images enregistrées avec les mêmes paramètres sur un autre cristal)</p>
<p><b>ToIB</b> Protéine sélénée de E. Coli Maille : 63x41x77 Å<sup>3</sup>, β=110° Groupe d'espace : P2<sub>1</sub></p>	<p>Seuil : sélénium 181 images (360.5°) amplitude d'oscillation : 2°/image Temps d'exposition par image : 180s (20 images enregistrées sur le même cristal à des position de moins bonne mosaïcité)</p>
<p><b>HIP</b> Protéine intestinale humaine, cristallisant en présence de Zn. Maille : 31x49x92 Å<sup>3</sup> Groupe d'espace : P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></p>	<p>Seuil : zinc 2x65 images en mode "reverse-beam"<sup>9</sup> Amplitude d'oscillation : 2°/image Temps d'exposition par image : 180s</p>
<p><b>CK2</b> Protéine kinase humaine (Chantalat <i>et al.</i>, Acta Cryst D55 (1999), 895) Maille : 132x132x64 Å<sup>3</sup> Groupe d'espace : P4<sub>2</sub>2<sub>1</sub>2</p>	<p><i>Protéine sélénée</i> Seuil : sélénium 120 images amplitude d'oscillation : 0.5°/image Temps d'exposition par image : 120s <i>Protéine native</i> Seuil : zinc 2x157 images en mode "reverse-beam"<sup>9</sup> amplitude d'oscillation : 0.75°/image Temps d'exposition par image : 180s</p>

tableau 5 : cristaux et enregistrements réalisées lors de la deuxième expérience.

#### IV.C.2. Intégration des images

Les amplitudes d'oscillation étant beaucoup plus petites lors de cette collecte (entre 0.25° et 2°), l'intégration devait se faire en utilisant un programme capable de tenir compte de la mosaïcité de l'échantillon, et donc capable d'intégrer des réflexions présentes sur plusieurs images successives. Bien que le programme DAD incorpore un paramètre décrivant la mosaïcité de l'échantillon, il n'a pas été conçu pour travailler simultanément sur plusieurs images, et il a donc été jugé préférable d'utiliser, dans un premier temps, des programmes dédiés aux cristaux biologiques. En plus du programme MOSFLM, le programme XDS (Kabsch (1993)) a été utilisé pour l'intégration des données du cristal MurD : ce programme tient compte du caractère non perpendiculaire du faisceau incident par rapport à l'axe d'oscillation, ce qui est très important dans

<sup>9</sup> Le mode "reverse-beam" permet de mesurer successivement une image avec un angle d'oscillation (par exemple) de  $\varphi = 0 \rightarrow 0.75^\circ$ , puis d'en mesurer une autre à  $\varphi = 180 \rightarrow 180.75^\circ$ . Ce mode de mesure permet de collecter les paires de Friedel sur des images proches dans le temps, donc avec le "même" cristal.

une expérience de diffraction dispersive. En outre, il intègre les réflexions en utilisant un profil tridimensionnel (2 dimensions par image, une dimension pour décrire la succession des images), ce qui permet une intégration précise lorsque les images ont été enregistrées avec de très petites oscillations.

Le programme DAD a également été testé fin juin 1999 pour intégrer les images enregistrées sur le cristal murD, mais l'intégration complète des 400 images n'a pas encore été réalisée, et donc aucune comparaison avec les données intégrées par XDS et MOSFLM n'a pu encore être faite. Bien que DAD ne soit pas conçu pour de si faibles oscillations, ces premiers tests ont montré que la mosaïcité telle qu'elle est prise en compte permet de prévoir correctement quelles sont les réflexions qui diffractent (voir la figure 20 pour un exemple d'image indexée par DAD sur le MurD). Mais les paramètres de mosaïcité et le zéro de l'angle d'oscillation doivent encore être déterminés à la main, puisque le programme ne sait pas tenir compte de l'information sur des images successives.

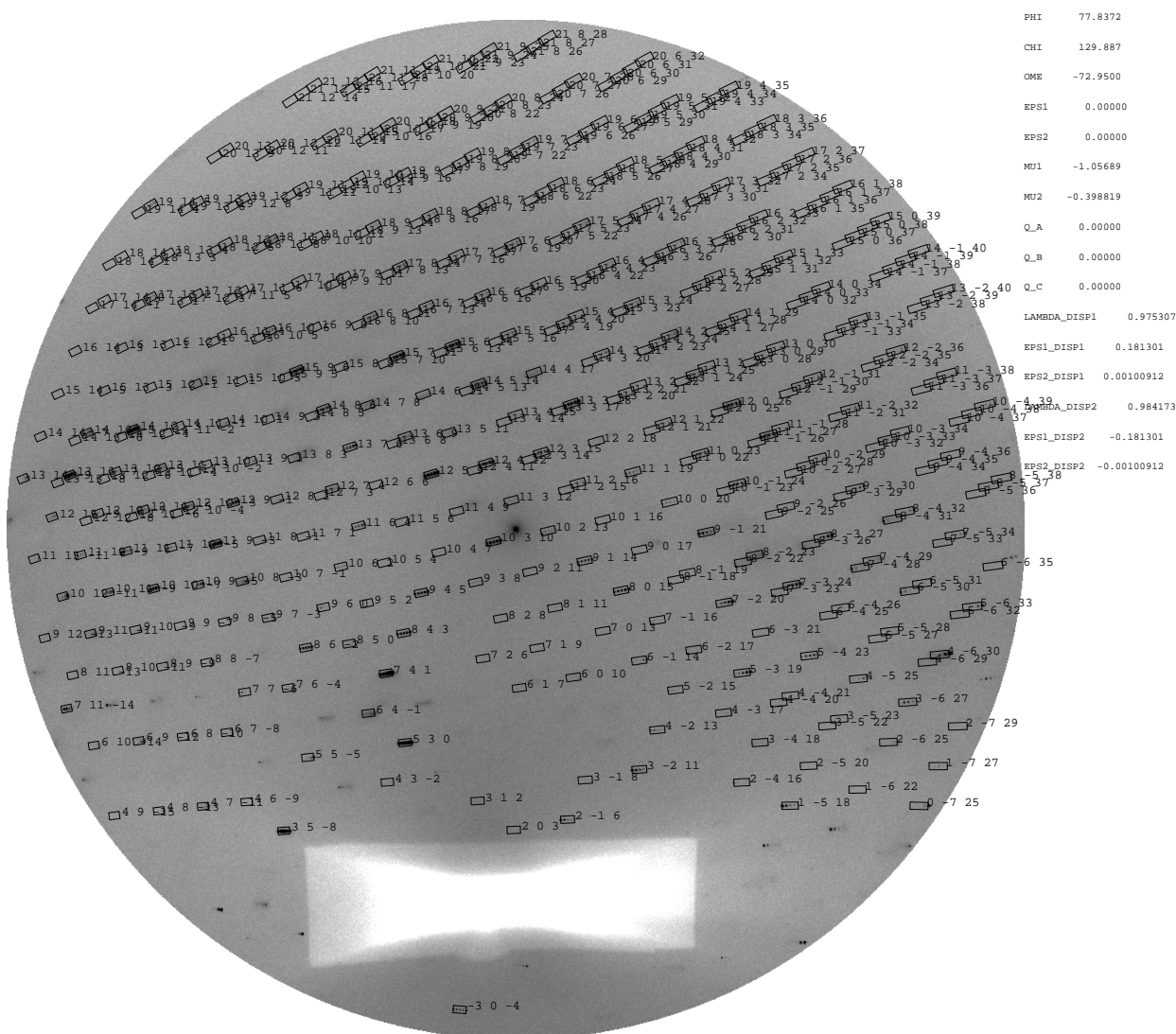


figure 20 : image de diffraction obtenue sur le cristal murD, pour une amplitude d'oscillation de  $0.25^\circ$ . Les positions de diffraction sont prédites par le programme DAD.

### IV.C.3. Traitement des données

#### IV.C.3.a. MurD

(M-L Chesne, R. Kahn, J. Vicat)

Après intégration par les programmes MOSFLM et XDS, ce sont environ 20000 réflexions qui ont été intégrées à chacune des longueurs d'onde, correspondant à une complétude de 65% (pour une résolution de  $2.5\text{\AA}$ ). Cette complétude assez faible s'explique par le décentrement du détecteur, qui permet d'obtenir une résolution assez élevée dans l'axe vertical ( $2.5\text{\AA}$ ), mais plus limitée lorsqu'on s'approche de l'axe horizontal. Ainsi la complétude de la tranche de résolution la plus haute descend jusqu'à 32%. Après ces intégrations, les cartes de Patterson dispersives n'ont pas permis de mettre en évidence les positions des 12 atomes de séléniums, qui sont par ailleurs connues.

Deux hypothèses peuvent expliquer ce résultat négatif : d'une part la résolution moyenne obtenue pour la collecte dans les directions de l'espace réciproque proches de l'axe d'oscillation, et d'autre part l'utilisation du programme de mise à l'échelle SCALA de CCP4 a montré des variations importantes d'intensité sur la longueur d'onde centrale, ce qui peut indiquer des fluctuations non seulement de l'intensité à cette longueur d'onde, mais également des fluctuations de la longueur d'onde du faisceau. Effectivement durant l'expérience, nous avons pu observer, à l'aide des écrans de contrôle de la ligne ID24, une (légère) dérive de la position de la source en fonction du temps, qui peut induire des fluctuations importantes de longueur d'onde au niveau du monochromateur. Nous étions d'autant plus sensibles à ce type de fluctuations que la bande passante correspondant à chaque "finger" avait été choisie très petite (2 eV).

#### IV.C.3.b. HIP

(C. Abergel, W. Shepard)

Les images obtenues pour la protéine HIP ont été intégrées avec le programme MOSFLM, l'indexation étant réalisée manuellement pour chacune des longueurs d'onde. Les données intégrées ont ensuite été rassemblées et mises à l'échelle, à l'aide de la suite de programmes CCP4 (CCP4 (1994)), et notamment les programmes SCALA (Evans (1993) ; Evans (1997)) et TRUNCATE (French et Wilson (1978)). Les statistiques obtenues sont présentées dans le tableau 6.

Longueurs d'onde, de la plus courte à la plus grande)	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\lambda_4$	$\lambda_5$
nombre de réflexions	10885	10718	10750	10668	10553
$R_{\text{fac}} = \frac{\sum \left  \langle \lambda I(\pm \bar{h}) \rangle - \langle \lambda I(\pm \bar{h}) \rangle \right }{\sum \langle \lambda I(\pm \bar{h}) \rangle}$	0.055	0.067	0.098	0.082	0.062
$R_{\text{anom}} = \frac{\sum \left  \langle \lambda I(+\bar{h}) \rangle - \langle \lambda I(-\bar{h}) \rangle \right }{\sum \langle \lambda I(+\bar{h}) \rangle + \langle \lambda I(-\bar{h}) \rangle}$	0.041	0.043	0.052	0.036	0.028
Complétude (%)	56.4	55.4	54.9	54.2	53.5

tableau 6 : statistiques anormales obtenues sur les données de la protéine HIP, calculées par le programme SCALA.

Les valeurs obtenues pour le  $R_{\text{fac}}$  ne sont pas très bonnes (de 5.5 à 9.8%), néanmoins les différences anormales montrent bien la variation attendue, avec de plus grande valeurs de  $R_{\text{ano}}$  aux longueurs d'onde les plus grande ( $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ ). La complétude de la collecte n'est pas très bonne, puisqu'elle dépasse à peine 50%. Cela est dû à la géométrie décentrée du détecteur, qui permet d'enregistrer à haute résolution perpendiculairement à l'axe d'oscillation, mais à une résolution assez limitée parallèlement à celui-ci. De fait, la complétude de la tranche de résolution supérieure n'est que de 33%.

Les différences dispersives ont également été calculées, à l'aide du programme SCALEIT (Howell et Smith (1992)), en comparant chaque longueur d'onde à la plus courte ( $\lambda_5$ ). Les résultats correspondants sont présentés dans le tableau 7. Le comportement observé pour ces différences dispersives est bien celui attendu, avec une différence plus importante pour la longueur d'onde centrale, située au minimum de  $f'$ .

Longueurs d'onde, de la plus courte à la plus grande)	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\lambda_4$	$\lambda_5$
$R_{fac} = \frac{\sum  \lambda_i F(\vec{h}) - \lambda_5 F(\vec{h}) }{\sum \lambda_5 F(\vec{h})}$	0.037	0.045	0.054	0.03	0.0
$\langle D_{iso} \rangle = \left\langle \frac{ \lambda_i F(\vec{h}) - \lambda_5 F(\vec{h}) }{ F(\vec{h}) } \right\rangle$	0.031	0.037	0.044	0.024	0.0

tableau 7 : statistiques dispersives obtenues sur les données de la protéine HIP, calculées par le programme SCALA.

Les données ont ensuite servi à la recherche des positions des atomes anomaux, mais comme pour le cytochrome c7, les cartes n'ont pas permis de les mettre en évidence. Néanmoins, il a été possible d'utiliser les données mesurées grâce à d'autres informations. En effet, la structure a été parallèlement résolue par remplacement moléculaire (i.e. en partant de la structure connue d'une molécule voisine), mais avec une incertitude sur la nature des sites de zinc. Il y a 3 atomes de zinc dans cette structure : le premier est un zinc intercalé entre 2 molécules, et permet la cristallisation de la protéine. Ce premier site de zinc est très nettement identifié par remplacement moléculaire. Les deux autres atomes de zinc sont inclus dans la structure de la protéine, mais n'ont pu être clairement identifiés lors de la résolution de la structure.

Les données obtenues en SMAD ont donc été utilisées, en utilisant les informations obtenues par remplacement moléculaire (dont le premier site de zinc), et cela a permis d'identifier les deux autres sites de zinc sans ambiguïté. Ces deux autres sites étaient en fait faiblement occupés (taux d'occupation 2 à 3 fois plus faibles que pour le 1<sup>er</sup> zinc), et donc difficiles à distinguer sur une carte de densité électronique d'un atome plus léger. La structure finale et le site du 3<sup>ème</sup> zinc sont présentés en projection stéréoscopique dans la figure 21 et la figure 22.

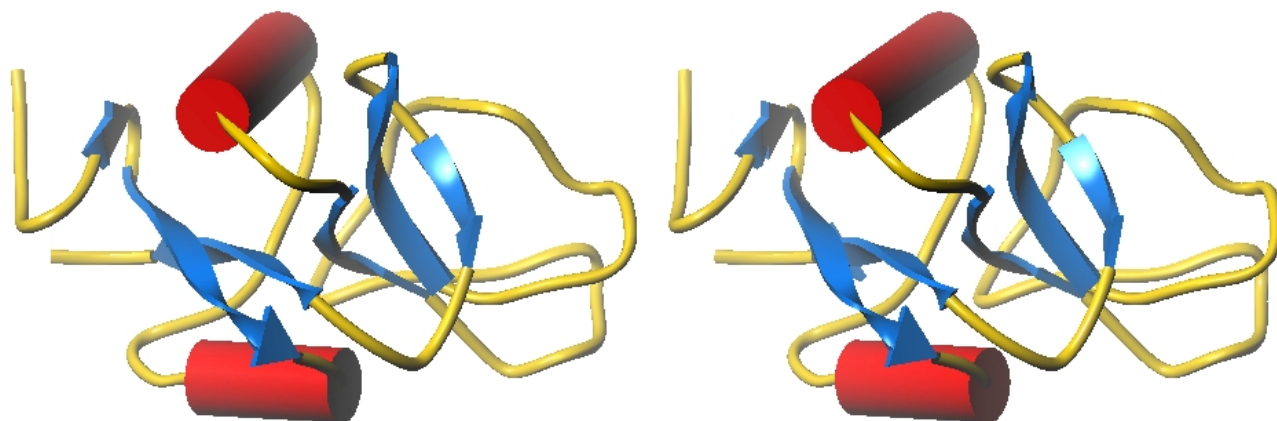


figure 21 : structure de la protéine HIP, en projection stéréoscopique

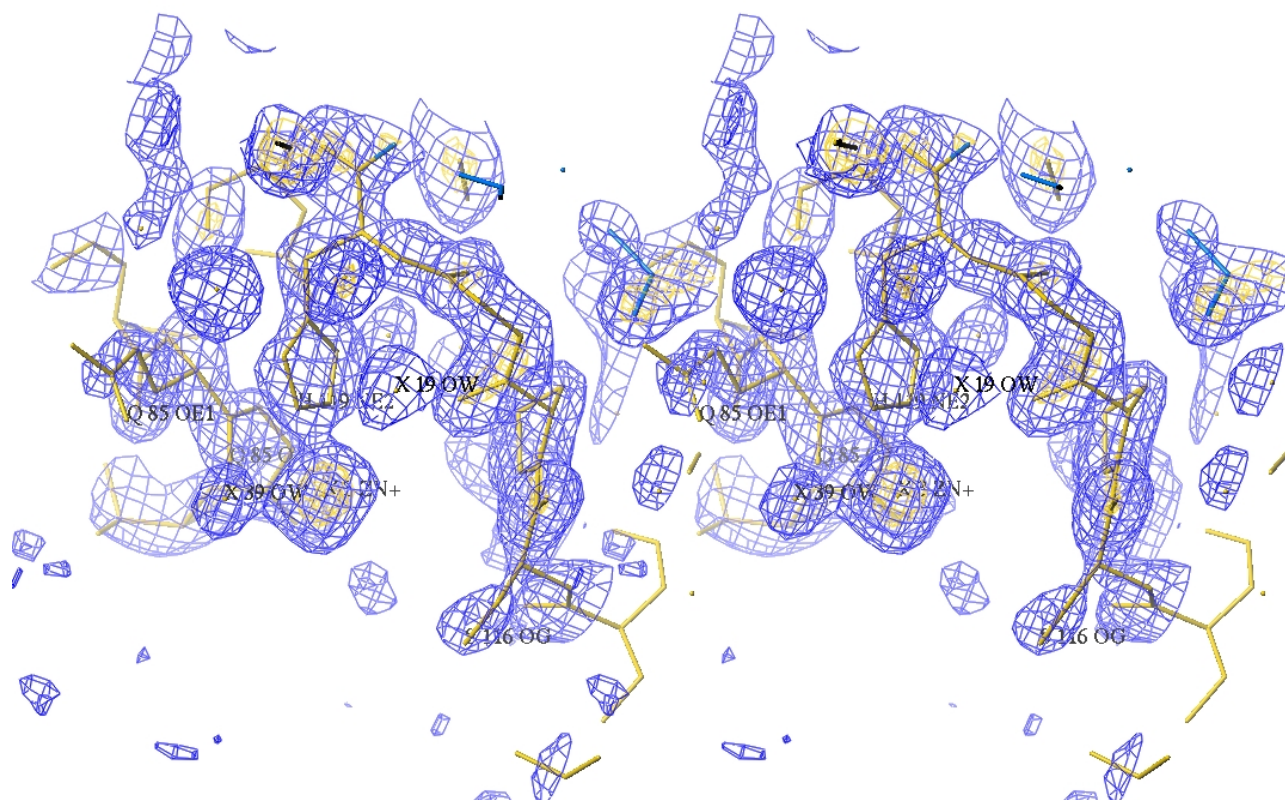


figure 22 : site du troisième zinc, en projection stéréoscopique. L'atome de zinc, quoique avec un taux d'occupation faible, a pu être identifié grâce aux données anormales enregistrées en mode SMAD.

## IV.D. Conclusion et perspectives de la méthode SMAD pour les cristaux biologiques

### IV.D.1. Qualité des données obtenues

Les résultats obtenus lors de nos expériences SMAD sur des cristaux biologiques restent en-deçà de nos attentes. Effectivement, nous n'avons pas pu résoudre entièrement une structure de cristal à l'aide des données SMAD. Cela indique une qualité moindre des données obtenues par rapport à une expérience MAD classique. Il y a plusieurs raisons à cela :

- Les *instabilités du faisceau* : celui-ci, provenant d'un onduleur, présente des instabilités temporelles et spatiales, qui induisent des variations dans l'intensité incidente  $I_0(\lambda)$ , et de légers décalages en énergie du faisceau (la source se déplace et l'ensemble du faisceau avec). Ces instabilités ont néanmoins largement été réduites par les modifications effectuées par les responsables de la ligne ID24.
- Les *recouvrements entre longueurs d'onde* : dans une expérience SMAD, toutes les longueurs d'onde d'une même réflexion diffractent avec un recouvrement plus ou moins important, suivant l'orientation de la réflexion par rapport au faisceau dispersif incident. Ce type de recouvrement se retrouve également dans les méthodes MAD et Laue, mais dans le cas de la diffraction dispersive, ce sont *toutes les réflexions* qui sont concernées, et non un pourcentage minoritaire. La qualité des données peut donc être sévèrement altérée si le programme d'intégration n'est pas adapté.

### IV.D.2. Comparaison de la rapidité de la collecte avec une expérience MAD "classique"

Les expériences MAD récentes permettant des mesures très rapides, il serait intéressant d'évaluer la rapidité de la méthode SMAD. Il faudrait pour cela utiliser un des cristaux qui a été utilisé afin de faire une comparaison directe avec un détecteur équivalent (30s de temps de lecture et effacement). Pour mémoire, la collecte la plus rapide effectuée dans la deuxième expérience se faisait par images de  $2^\circ$  exposées en 180s. Dans les mêmes conditions, avec un détecteur lisant les images en 30 s, il est possible de mesurer  $2^\circ$  en 210s, soit  $34^\circ$  en une heure. Si il est possible de travailler avec un faisceau centré sur le détecteur, alors une oscillation totale de  $90^\circ$  peut être enregistrée (*sans aucune amélioration au montage dispersif*) en un peu moins de 3 heures.

Pour comparaison, un des derniers records en date (Walsh *et al.* (1999)) est une collecte MAD réalisée en 23 min sur un cristal sélénométhioné de 16kDa, à une résolution de 2.25 Å. Le cristal avait une maille orthorhombique de 62.7 x 64.7 x 74.2 Å<sup>3</sup>, pour un groupe d'espace C222<sub>1</sub>. Il est important de noter que cette expérience a été réalisée (i) sur un cristal avec un fort pouvoir



diffractant et (ii) sur un détecteur de très grandes dimensions (un assemblage de 3x3 détecteurs CCD, avec un temps de lecture inférieur à 1 s). Cette différence importante de rapidité est liée à la perte importante de flux dans la méthode SMAD.

### IV.D.3. Evolutions possibles du montage expérimental

Les inconvénients actuels du montage de type SMAD sont :

- la non-possibilité de choisir deux longueurs d'onde dans le seuil, i.e. l'impossibilité d'utiliser à la fois le maximum de  $|f'|$  et le maximum de  $f''$ .
- la perte de flux conséquente (de 75 à 90 %, suivant la résolution énergétique choisie pour chaque longueur d'onde).
- les instabilités du faisceau en amplitude et en longueur d'onde, liées à l'optique dispersive utilisée sur un onduleur.

Afin de pallier ces inconvénients, il serait nécessaire de disposer d'une optique dispersive utilisant trois (par exemple) monochromateurs indépendants, chacun pouvant être réglé individuellement à une longueur d'onde. Dans le montage de Yamamoto *et al.* (1994), équipé de 3 monochromateurs de type "channel-cut" en diamant, les faisceaux sont alignés (sans dispersion angulaire), et il est donc impossible de collecter les énergies simultanément.

### IV.D.4. Développement d'un programme dédié

Dans le cadre de l'intégration des images SMAD pour des composés biologiques, deux types de programmes ont été utilisés, et leurs avantages et inconvénients vis-à-vis de l'intégration de données SMAD sont résumés dans le tableau 8.

<i>Programmes conçu pour les macromolécules</i> (MOSFLM, XDS)	<i>Programmes conçu pour la diffraction dispersive</i> (DAD)
<p style="text-align: center;"><b>Avantages</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- adapté aux suites de programmes de biocristallographie</li> <li>- traitement simultané ou coordonné d'images successives</li> <li>- prise en compte de la mosaïcité</li> <li>- intégration par "profil appris"</li> </ul>	<p style="text-align: center;"><b>Avantages</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- intégration simultanée des différentes longueurs d'onde</li> <li>- connaissance explicite de la géométrie dispersive</li> </ul>
<p style="text-align: center;"><b>Inconvénients</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- traitement séparé des différentes longueurs d'onde (le programme ne sait pas qu'il y a des pics proches et les profils de réflexions peuvent être mal calculés ou appris)</li> </ul>	<p style="text-align: center;"><b>Inconvénients</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- inadapté aux grandes mailles (partialité des réflexions)</li> <li>- pas d'intégration par profil appris</li> </ul>

*tableau 8 : bilan de quelques programmes permettant d'intégrer des images de diffraction enregistrées en mode SMAD.*

De ce tableau il ressort la nécessité de travailler sur un programme adapté aux caractéristiques des diagrammes de diffraction de macromolécules enregistrés en géométrie dispersive. Il s'avère en fait nécessaire, pour la diffraction dispersive, de travailler avec des programmes différents en fonction du matériau utilisé, à l'instar de ce qui se fait en diffraction monochromatique.

Le cahier des charges de ce nouveau programme serait alors :

- **Prise en compte de la géométrie dispersive** : la géométrie et les paramètres utilisés par le programme DAD peuvent être réutilisés sans modification importante.
- **Traitement séries d'images**, afin de déterminer finement les paramètres tels que la mosaïcité et le zéro de l'axe d'oscillation.
- **Procédure d'auto-indexation** : cette procédure devrait être voisine, sinon identique à celle utilisée actuellement dans les programmes de diffraction monochromatique, avec en amont un programme de détection de pics capable de trier les différentes longueurs d'onde.<sup>10</sup>

<sup>10</sup> Un programme, SMADSPOT, a été écrit par Richard Kahn, pour la séparation des différentes longueurs d'onde. Il extrait les données du fichier "spot.xds", qui contient les coordonnées des pics observés sur l'image, et les trie entre différentes réflexions et longueurs d'onde d'après la dispersion angulaire du faisceau. Mais cette séparation des longueurs d'onde n'est pas *intégrée* au programme XDS.

- **Intégration multi-longueurs d'onde avec des profils appris** : cette méthode devra permettre également de tenir compte de profils différents pour chacune des longueurs d'onde et pour différentes zones de l'image. Ce point sera sans doute la difficulté la plus importante, les programmes actuels utilisant des profils appris pour différentes zones de l'échantillon, mais sur des pics isolés. Une possibilité serait peut-être d'évaluer le profil non pas sur toute la réflexion, mais en excluant systématiquement le pied de la réflexion.

#### IV.D.5. Conclusion

Les résultats obtenus peuvent sembler décevants si on les compare à ceux obtenus pour des expériences MAD. Mais il ne faut pas oublier que seules 2 expériences<sup>11</sup> ont ainsi été tentées en SMAD, ce qui est peu compte tenu de la complexité de la technique. Effectivement le développement des expériences MAD a pris 5 (voire 10) ans entre la première structure résolue par MAD (Kahn *et al.* (1985)) et la maturité de la technique, qui est aujourd'hui développée sur de nombreuses lignes d'expériences dédiées sur les anneaux synchrotron.

La rapidité de la mesure ne semble pas présentement un argument convaincant pour le développement des expériences SMAD en biologie. Mais elle demeure néanmoins d'intérêt pour les expériences où il est critique de mesurer les différentes longueurs d'onde simultanément. Cela peut ainsi être le cas pour des expériences de cinétique "lente", ou encore pour des cristaux se dégradant très rapidement. Il reste néanmoins à apporter des améliorations pour rendre la méthode plus quantitative.

Ainsi, notre dernière expérience en février 1999 a montré plusieurs problèmes qui peuvent expliquer la qualité moyenne des enregistrements SMAD : (i) la **résolution** des données n'est probablement pas suffisante avec un détecteur décentré, (ii) les **fluctuations de position de la source** synchrotron créent des instabilités de la longueur d'onde et de l'intensité issue des différents "fingers", qui sont particulièrement gênantes pour la longueur d'onde située au seuil d'absorption, et (iii) les **recouvrements systématiques des réflexions** entre longueurs d'onde rendent difficile une intégration précise des intensités diffractées.

Il serait donc intéressant de procéder à une nouvelle expérience, avec des paramètres similaires à notre seconde expérience, mais avec les améliorations suivantes :

- un détecteur le plus large possible (Mar 345 ou mieux), *avec son centre dans l'alignement du faisceau*, pour obtenir une résolution équivalente dans toutes les directions de l'espace réciproque. Le détecteur serait placé de manière à obtenir une

---

<sup>11</sup> 2 expériences à l'ESRF, auxquelles il faut ajouter celle réalisée par Lee et Ogata (1995). D'après les images présentées dans cet article, les données obtenues l'ont été à très basse résolution sans espoir de résolution de structure. Et à ce jour aucune analyse de leurs données n'a été présentée.

---

*résolution de 2.5-3Å*. Cette proximité du détecteur serait compensée, pour ne pas avoir de recouvrement entre longueurs d'onde d'une même réflexion, par *l'utilisation de trois longueurs d'onde seulement*, choisies de manière à *accroître l'écart angulaire entre elles pour diminuer leur recouvrement*.

- une amélioration de la stabilité énergétique du faisceau, liée aux mouvements de la source et à l'optique dispersive.
- Le développement d'un *programme spécifique* pour l'intégration des données dispersives sur des cristaux biologiques, comme indiqué plus haut.

## Bibliographie

- Alzari, P. M., Souchon, H. et Dominguez, R. (1996), *The crystal structure of endoglucanase CelA, a family 8 glycosyl hydrolase from Clostridium thermocellum*, Structure **Mar 15 ; 4(3)**, 265-275.
- Arndt, U. W., Greenough, T. J., Helliwell, J. R., Howard, A. K., Rule, S. A. et Tompson, A. W. (1982), *Optimized anomalous dispersion in crystallography : a synchrotron X-ray polychromatic simultaneous profile method*, Nature **298**, 835.
- Banci, L., Bertini, I., Bruschi, M., Sompornpisut, P. et Turano, P. (1996), *NMR Characterization and solution structure determination of the oxidized cytochrome c7 from Desulfuromonas acetoxidans*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **93**, 14396-14400.
- Blundell, T. L. et Johnson, L. N. (1976), *Protein Crystallography*, Academic Press,
- Bos, S., *Etudes DANES : méthodologie et applications à des échantillons absorbants*, Thèse de l'Université Joseph Fourier (1999).
- CCP4 (1994), *Collaborationnal Computing Project, Number 4*, Acta Cryst **D50**, 760-763.
- Drenth, J. (1994), *Principles of Protein Crystallography*, Springer-Verlag,
- Evans, P. R., Proc. Conf. CCP4 Study Weekend, on Data Collection & Processing 1993), *Data reduction*, p.114-122.
- Evans, P. R., Proc. Conf. CCP4 Study Weekend : Recent Advances in Phasing 1997), *Scaling of MAD Data*,
- French, G. S. et Wilson, K. S. (1978), *On the treatment of negative intensity observations.*, Acta Cryst **A34**, 517.
- Green, D. W., Ingram, V. M. et Perutz, M. F. (1954), Proc. Royal Soc. London **A225**, 287-307.
- Hendrickson, W. A. (1991), *Determination of Macromolecular Structures from Anomalous Diffraction of Synchrotron Radiation*, Science **254**, 51-58.
- Hodeau, J. L. et Vacinova, J. (1996), *DAFS Analysis on Single Crystals: The Multi-Monochromatic Way or the Energy Dispersive one?*, Synchrotron Radiation News **9**, 15-22.
- Hodeau, J. L., Vacinova, J., Garreau, Y., Fontaine, A., Hagelstein, M., Elkaïm, E., Lauriat, J.-P., Prat, A. et Wolfers, P. (1995), *Diffraction anomalous fine structure measurements by using an energy/angular "dispersive diffraction" experimental setup*, Rev. Sci. Instrum. **66**, 1499.
- Howell, L. et Smith, D. (1992), *Identification of heavy-atom derivatives by normal probability methods.*, J. Appl. Cryst. **25**, 81-86.
- Kabsch, W. (1993), *Automatic processing of rotation diffraction data from crystals of initially unknown symmetry and cell constants.*, J. Appl. Cryst. **28**, 661-665.
- Kahn, R., Fourme, R., Bosshard, R., Chiadmi, M., Risler, J. L., Dideberg, O. et Wery, J. P. (1985), FEBS Lett. **179**, 133.
- Lee, P. L. et Ogata, C. M. (1995), *Simultaneous Multiwavelength Anomalous Diffraction (SMAD): an Energy-Dispersive Synchrotron Diffraction Method for Macromolecules.*, Journal of Applied Crystallography. **28**, 661-665.
- Leslie, A. G. W., in *Crystallographic Computing*, édité par Oxford University Press (1990).
- Peterson, M. R., Harrop, S. J., McSweeney, S. M., Leonard, G. A., Thompson, A. W., Hunter, W. N. et Helliwell, J. R. (1996), *MAD Phasing Strategies Explored with a Brominated Oligonucleide Crystal at 1.65 Å Resolution*, J. Synchrotron Rad. **3**, 24-34.
- Rossmann, M. G. (1960), *The accurate determination of the position and shape of heavy-atom replacement groups in proteins.*, Acta Cryst. **13**, 221-226.
- Shepard, W., Cruse, W. B. T., Fourme, R., de la Fortelle, E. et Prangé, T. (1998), *A zipper-like duplex in DNA : the crystal structure of d(GCGAAAGCT) at 2.1 Å resolution*, Structure **6**, 849-861.
- Vacinova, J., *Etudes Structurales des Oxydes de Platine par les Méthodes de Diffusion Anomale et de DAFS.*, Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I (1995).
- Walsh, M. A., Dementieva, I., Evans, G., Sanishvili, R. et Joachimiak, A. (1999), *Taking MAD to the extreme: ultrafast protein structure determination.*, Acta Cryst. **D55**, 1168-1173.
- Yamamoto, M., Fujisawa, T., Nakasoa, M., Tanaka, T., Uruga, T., Kimura, H., Yamaoka, H., Inoue, Y., Iwasaki, H., Ishikawa, T., Kitamura, H. et Ueki, T. (1994), *Conceptual design of SPring-8 contract beamline for structural biology.*, Rev. Sci. Instrum. **66**, 1833-1835.
- Zanotti, G., in *Fundamentals of Crystallography*; édité par Giacovazzo (Oxford University Press, 1992), p. 535-597.

## **Chapitre V**

### **Étude de (TaSe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>I**

<b>V.A.</b>	<b>Structure à température ambiante.....</b>	<b>170</b>
V.A.1.	Les chalcogénures de Nb et Ta .....	170
V.A.2.	Structure de $(TaSe_4)_2I$ .....	171
V.A.3.	Les cristaux de $(TaSe_4)_2I$ .....	172
V.A.3.a.	Synthèse.....	172
V.A.3.b.	Morphologie.....	173
V.A.3.c.	Qualité cristalline.....	173
V.A.4.	Affinement de la structure au laboratoire et défauts d'iode .....	174
V.A.4.a.	Collecte .....	174
Détecteur.....	174	
Taille des cristaux .....	175	
Paramètres de la collecte.....	175	
Intégration .....	176	
V.A.4.b.	Correction d'absorption .....	177
Correction analytique (cristal à facettes).....	177	
Correction empirique (SORTAV).....	178	
V.A.4.c.	Affinement de structure .....	179
Résultats du premier affinement .....	179	
Analyse des cartes de Fourier.....	180	
Ajout d'iode en $(0,0,0)$ .....	180	
Affinement avec l'iode $I(2)$ .....	181	
<b>V.B.</b>	<b>Transition de phase et structure à basse température .....</b>	<b>183</b>
V.B.1.	La transition de Peierls .....	183
V.B.2.	Transition observée sur $(TaSe_4)_2I$ .....	185
V.B.3.	Interprétation de la transition observée .....	185
V.B.3.a.	Problème.....	185
V.B.3.b.	Modélisation acoustique.....	186
V.B.4.	Bilan des connaissances : quid de la tétramérisation des atomes de tantale ?.....	187
Existence d'un couplage entre mode acoustique et mode de tétramérisation.....	187	
<b>V.C.</b>	<b>Structure en domaine et modulation acoustique .....</b>	<b>188</b>
V.C.1.	Domaines .....	188
V.C.1.a.	Structures envisageables.....	188
V.C.1.b.	Expérience.....	189
V.C.1.c.	Analyse qualitative : structure mono-q.....	191
V.C.1.d.	Dédoublement des réflexions .....	194
V.C.2.	Analyse quantitative du modèle acoustique (étude de la 1 <sup>ère</sup> approximation).....	196
V.C.2.a.	Confirmation du caractère acoustique .....	196
Rappels sur les intensités diffractées pour une modulation acoustique.....	196	
Affinement des paramètres de la modulation acoustique .....	197	
Extension aux satellites de 2 <sup>ème</sup> ordre.....	199	
Discussion : choix de l'orientation pour l'affinement .....	200	
Discussion : fluctuations des populations de domaines .....	200	
Discussion : intensités des satellites symétriques et écart au modèle acoustique.....	200	
V.C.2.b.	Bilan sur le modèle acoustique .....	201

<b>V.D.</b>	<b>Modèles de tétramérisation .....</b>	<b>202</b>
V.D.1.	Contraintes du modèle physique .....	202
V.D.1.a.	Contraintes de symétrie .....	202
V.D.1.b.	Modèle simple de tétramérisation (2 <sup>ème</sup> approximation).....	203
	Tétramérisation.....	203
	Composante acoustique.....	203
	Intérêt de ce modèle.....	204
	Limites de ce modèle .....	205
V.D.1.c.	Modèle tenant compte d'un couplage (3 <sup>ème</sup> approximation).....	205
V.D.2.	Simulations.....	206
V.D.2.a.	En diffraction monochromatique .....	206
	Description de la phase modulée à l'aide d'une supermaille.....	207
	Rapport des intensités des réflexions satellites et principales.....	208
	Rapport des intensités des satellites symétriques $\frac{I(\vec{H} + \vec{q})}{I(\vec{H} - \vec{q})}$ .....	210
	Intensités intégrées .....	211
V.D.2.b.	En diffraction anormale .....	212
V.D.2.c.	Conclusion sur ces simulations .....	212
<b>V.E.</b>	<b>Quantification de la tétramérisation .....</b>	<b>213</b>
V.E.1.	En diffraction monochromatique au laboratoire.....	213
	Objectif.....	213
	Présentation de la collecte et correction d'absorption .....	213
	Choix du groupe d'espace à basse température .....	214
	Moyenne des réflexions équivalentes.....	214
	Affinement .....	214
V.E.2.	Étude en diffraction anormale dispersive, au seuil $L_{III}$ du tantale .....	215
V.E.3.	Étude en diffraction anormale monochromatique .....	218
V.E.3.a.	Mesures à température ambiante.....	218
V.E.3.b.	Mesures à basse température .....	219
V.E.3.c.	Analyse qualitative des intensités à basse température .....	225
	Raie $l = 4n$ .....	225
	Raie $l = 4n+2$ .....	225
	Raies $l = 4n+1$ et $4n+3$ .....	225
V.E.3.d.	Évaluation du modèle obtenu .....	227
	Existence de la composante acoustique.....	227
	Existence d'un couplage entre les modes de tétramérisation et acoustique.....	227
	Rapports des intensités des satellites symétriques .....	227
	Note sur l'existence d'une contribution anormale aux réflexions-mères d'indice $l \neq 4n$ .....	227
	Remarque sur l'utilisation d'un vecteur de modulation de composantes supérieures à 1.....	227
<b>V.F.</b>	<b>Conclusion et perspectives .....</b>	<b>228</b>



## Introduction

Les cristaux unidimensionnels forment une classe de matériaux très intéressants pour leur propriétés physiques. Ils présentent des transitions de phase dans lesquelles interviennent d'une part les propriétés électroniques du matériau, et d'autre part une modulation des positions atomiques. L'archétype d'une telle transition est celle de Peierls, où des atomes métalliques se condensent afin de minimiser l'énergie du cristal (Peierls (1955)).

$(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$  fait partie de cette famille de matériaux quasi-unidimensionnels, avec des chaînes infinies de tantale. La structure du cristal permettait de prévoir l'existence d'une transition de Peierls à basse température, correspondant pour ce cristal à une tétramérisation des atomes de tantale. Une transition est bien observée pour ce matériau, mais la diffraction observée indique des déplacements atomiques acoustiques, perpendiculaires aux chaînes de tantale, donc à l'opposé des déplacements attendus, parallèles aux chaînes de tantale.

La caractérisation de cette transition de phase et de la phase basse température a été effectuée depuis 15 ans afin d'expliquer ce comportement inattendu du matériau. Un modèle (Lorenzo *et al.*(1998)) a ainsi été proposé, prévoyant la présence de *deux modulations simultanées* dans le matériau. La première modulation, acoustique, est celle déjà caractérisée par diffraction. Mais il reste à prouver l'existence de la seconde modulation, correspondant à la condensation des atomes de tantale.

L'objectif de notre étude a été cette caractérisation structurale de la phase basse température de  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ , avec pour principal objet la détermination des déplacements des atomes de tantale dans la phase basse température par rapport à la phase non modulée. Nous avons donc choisi d'étudier ces déplacements par diffraction anormale, car cette technique permet le sondage sélectif d'une espèce atomique, en l'occurrence le tantale.

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord la structure du matériau à température ambiante, telle que nous l'avons caractérisée. Ensuite, nous aborderons la structure basse température avec des modèles de complexité croissante. Le premier modèle étudié sera celui où seule une modulation acoustique est prise en compte. Nous étudierons quantitativement ce modèle en montrant qu'il rend compte d'une grande partie des intensités des réflexions satellites de ce matériau, mais avec des écarts systématiques notables. Cette étude nous permettra également de caractériser une structure en domaines ayant des modulations distinctes dans le cristal.

Ensuite nous présenterons les deux modèles permettant de rendre compte de la double modulation de structure. Le premier suppose une tétramérisation purement commensurable des atomes de tantale, superposée à la modulation acoustique. L'intérêt de ce modèle est sa simplicité, car il permet de prévoir l'influence d'une telle tétramérisation sur la diffraction du matériau.

---

Le dernier modèle rend également compte de cette tétramérisation, mais en tenant compte des contraintes du modèle physique qui implique que les deux modulations soient incommensurables. Les simulations effectuées dans le cadre de ce modèle permettent d'expliquer qualitativement les écarts observés au modèle acoustique, mais les paramètres de modulation ne peuvent être affinés du fait de leur grand nombre.

Enfin, nous présenterons les expériences réalisées en diffraction anormale afin de déterminer de manière spécifique les déplacements des atomes de tantale. Nous verrons ainsi comment une étude des intensités des satellites en diffraction anormale au seuil d'absorption du tantale a permis de montrer l'existence du vecteur de propagation correspondant à cette deuxième modulation, confirmant donc les prévisions du modèle physique.

## V.A. Structure à température ambiante

### V.A.1. Les chalcogénures de Nb et Ta

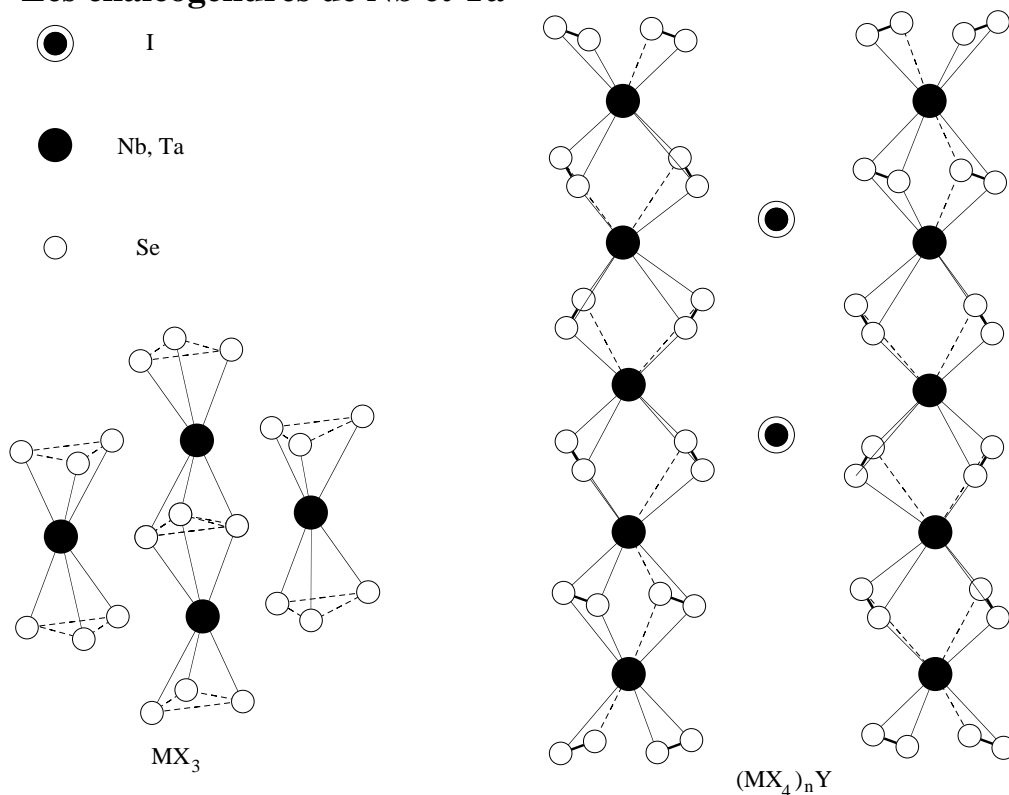


figure 1: modèles structuraux pour les chalcogénures de métaux de transition, d'après Gressier et al. (1984)

( $TaSe_4$ )<sub>2</sub>I fait partie de la famille des chalcogénures de métaux de transition (Gressier *et al.* (1984)). Cette famille de matériaux a été beaucoup étudiée pour ses propriétés unidimensionnelles : comme le montre la figure 1, leurs structures sont caractérisées par des chaînes infinies d'atomes métalliques, avec des empilements de prismes triangulaires  $MX_6$  pour les trichalcogénures ( $NbSe_3$ ,  $TaSe_3$ ), ou d'antiprismes à base rectangulaire  $MX_8$  pour les tétrachalcogénures halogénés  $(MX_4)_n Y$  ( $M = Nb, Ta$  ;  $X = S, Se$  ;  $Y = \text{halogène}$  ;  $n = 2, 3, 10/3, 4$ ).

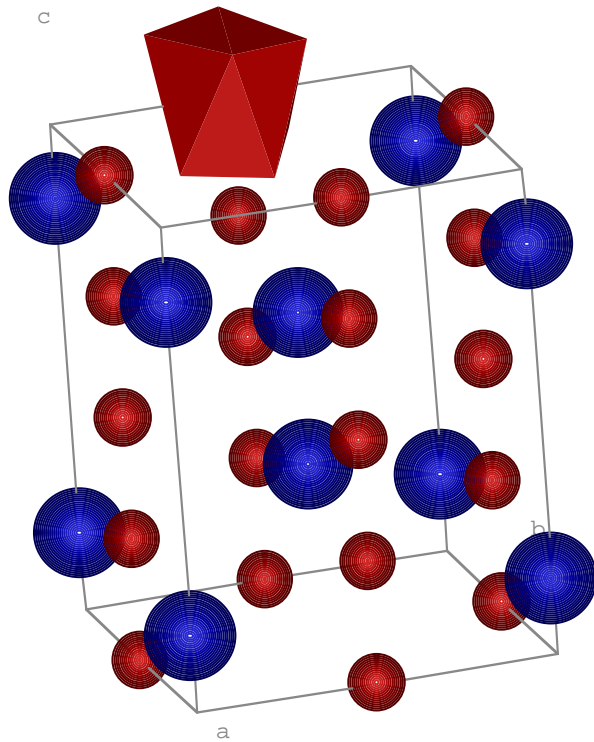
Ce sont les distances intermétalliques qui confèrent au matériau ses propriétés physiques très unidimensionnelles : par exemple dans le cas des tétrachalcogénures, les distances M-M sont de l'ordre de 3.2 Å le long des chaînes, alors qu'entre deux atomes de chaînes différentes elles sont au moins deux fois plus grandes. Cela permet l'existence d'une bande de conduction créée par recouvrement des orbitales  $dz^2$ .

Dans les empilements de type  $(MSe_4)_n I$ , les séléniums sont regroupés sous forme de deux dimères  $Se_2^{2-}$  sur chaque face rectangulaire, résultant en une valence formelle +IV pour l'atome métallique :  $M^{4+} (Se_2^{2-})_2$ . Les iodes, éloignés des autres atomes, peuvent être considérés comme des

ions I, la charge négative étant empruntée à un des atomes métalliques. De ce fait, la bande  $dz^2$  a un remplissage de  $\frac{n-1}{n}$  électron par atome métallique, soit 0.5 électron dans le cas de  $(TaSe_4)_2I$ .

C'est ce remplissage partiel qui confère aux matériaux leurs propriétés physiques intéressantes : effectivement, une bande de conduction incomplète dans une chaîne linéaire d'atomes correspond au modèle structural le plus simple donnant lieu à une transition de Peierls, i.e. une modulation des positions atomiques des atomes associée à une ouverture du gap au niveau de Fermi (§V.B.1). Nous allons maintenant présenter plus en détail la structure de  $(TaSe_4)_2I$ .

### V.A.2. Structure de $(TaSe_4)_2I$



<i>Groupe d'espace</i>	I422 (quadratique)
<i>Maille</i>	a = b = 9.531, c = 12.824 (Z=4)
<i>Atomes</i>	Ta1 (0 1/2 0 ) Ta2 (0 1/2 1/4 ) I (0 0 0.1553 ) Se1 (0.1212 0.3120 0.8809 ) Se2 (0.2160 0.5449 0.8693 )

figure 2: structure de  $(TaSe_4)_2I$  à température ambiante. Seuls les atomes d'iode (les plus volumineux) et les atomes de tantale sont représentés. Un antiprisme de séléniums entourant un tantale est également représenté.

Les caractéristiques de la structure de  $(TaSe_4)_2I$  (Gressier *et al.* (1982)) sont présentées dans les figure 2 et 3. Les chaînes d'atomes de tantale comportent 4 atomes équidistants par maille, la différence entre les deux atomes de tantale venant de la présence de l'iode. Ta1 ( $z=0$ ) a quatre atomes d'iode distants  $5.16 \text{ \AA}$  comme deuxième voisins alors que Ta2 ( $z=0.25$ ) en a également quatre, mais à une distance de  $4.92 \text{ \AA}$ , résultant en des valences formelles +IV et +V pour Ta1 et Ta2.

Dans la figure 3 sont également représentées les liaisons entre séléniums de couches successives, qui met en évidence la nature hélicoïdale de ces empilements  $(TaSe_4)$ . Comme les différentes chaînes de la maille sont images l'une de l'autre par l'axe d'ordre 4  $(0,0,z)$  (par exemple),

elles présentent toutes la même hélicité : la structure totale est donc chirale, et permet l'existence de deux énantiomères.

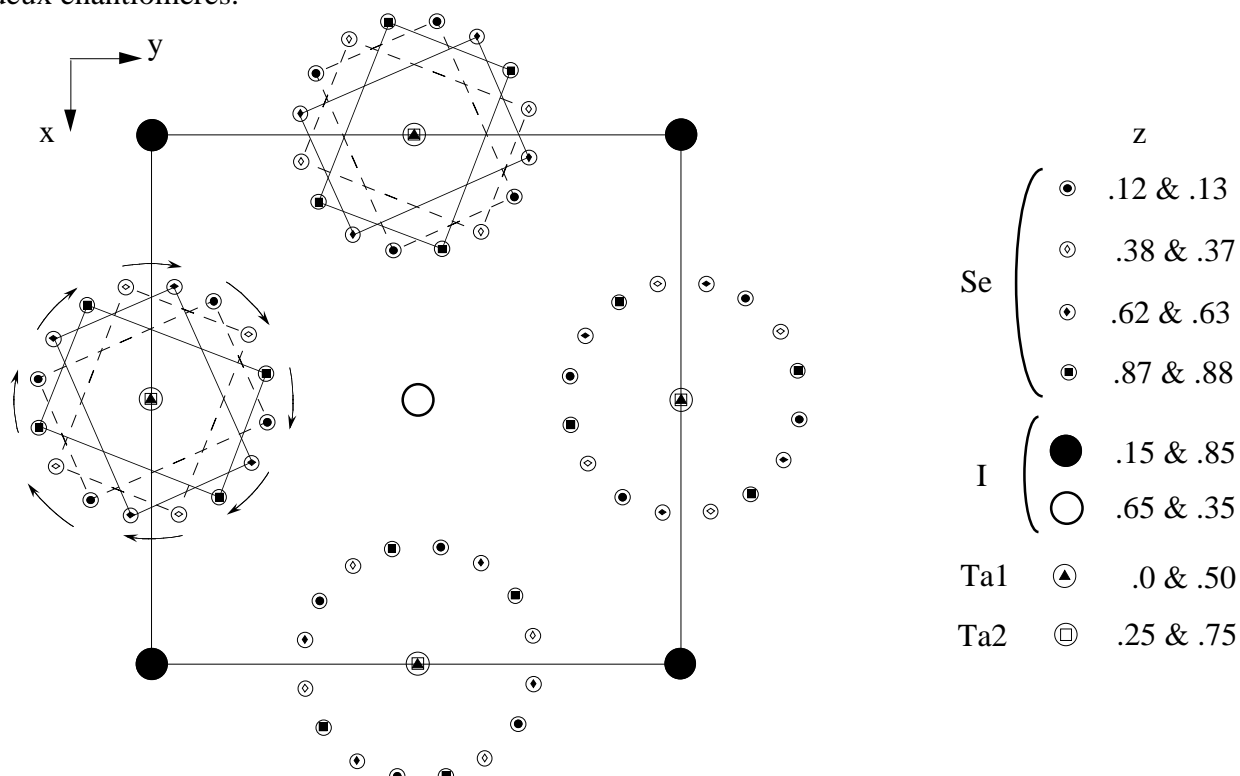


figure 3 : structure de  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ , projetée selon l'axe  $c$  (d'après Gressier et al. (1982)). Les chaînes infinies  $(\text{TaSe}_4)$  sont séparées par des canaux d'iode. Chaque flèche sur la chaîne  $(\text{TaSe}_4)$  centrée en  $(1/2, 0, z)$  représente une liaison entre un sélénium et son plus proche voisin dans la couche de sélénium supérieure, créant une hélice. Seules les liaisons les plus courtes entre séléniiums sont ainsi représentées (les liaisons plus longues entre les séléniiums d'une couche vers leur plus proche voisin de la couche supérieure mettent en évidence une autre hélice, d'hélicité opposée).

### V.A.3. Les cristaux de $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$

#### V.A.3.a. Synthèse

La synthèse de  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$  est réalisée par mélange de tantale, de sélénium et d'iode. Ces réactifs sont introduits en quantités stœchiométriques dans une ampoule de quartz, qui est ensuite portée à 850-900K. Les cristaux, sous forme d'aiguilles noires, croissent à partir de la poudre. Les cristaux utilisés dans cette thèse ont été synthétisés à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suisse), en 1988.

### V.A.3.b. Morphologie

Les cristaux de  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$  se présentent sous formes d'aiguilles de tailles variables, avec des faces naturelles de type  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 101 \rangle$ . Les faibles interactions entre chaînes entraînent une cohésion réduite du matériau dans le plan ab, et les cristaux se cassent très facilement pour créer de fines aiguilles, qui présentent des sections de dimensions inférieures à  $10 \mu\text{m}$ .

Durant cette étude nous avons utilisé deux types de cristaux :

- d'une part des cristaux de bonne taille ayant des faces naturelles bien définies pour les expériences sur synchrotron. Ces faces permettent de diffracter en réflexion sur une face, et donc d'avoir une bonne correction d'absorption, ce qui est essentiel pour les expériences anormales. Le cristal utilisé est présenté dans la figure 4.
- d'autre part de petits cristaux permettant une collecte sur un diffractomètre classique au laboratoire. Outre la qualité cristalline (pas de macles apparente), ces cristaux doivent présenter une section suffisamment petite pour permettre une bonne correction d'absorption.

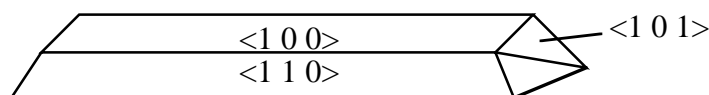


figure 4 : morphologie du cristal utilisée pour les expériences synchrotron. Seules les faces de bonne qualité cristalline sont indexées. La largeur des faces varie entre 0.8 et 1.3 mm.

### V.A.3.c. Qualité cristalline

Ces cristaux sont de très bonne qualité, comme le montre la figure 5 : les largeurs à mi-hauteur des réflexions sont de l'ordre de quelques centièmes de degré à température ambiante. De ce fait, ces cristaux sont de bons candidats pour des études en diffraction dispersive, puisque la bonne mosaïcité permet une bonne résolution énergétique des intensités diffractées en fonction de la longueur d'onde. Néanmoins le désordre dans le plan ab entraîne l'apparition de plans de diffusion perpendiculaires à l'axe c (figure 7).

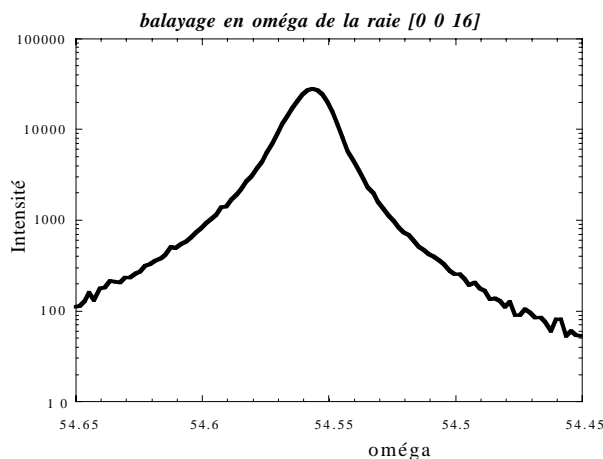


figure 5 : profil d'intensité de la raie [1 1 0], enregistré par un balayage en  $\omega$ . La largeur totale à mi-hauteur est de  $0.019^\circ$ .

#### V.A.4. Affinement de la structure au laboratoire et défauts d'iode

##### V.A.4.a. Collecte

###### Détecteur

L'ensemble des collectes présentées ici a été réalisé sur un diffractomètre Nonius à détecteur CCD (figure 6) (Nonius (1998)). L'intérêt de ce détecteur est la rapidité des collectes (quelques heures) par rapport à un diffractomètre 4-cercles classique avec détecteur ponctuel (1 à 2 semaines). Un des objectifs de ces collectes, outre la vérification de la structure à température ambiante, était de mesurer des jeux de diffraction complets, rapides, à basse température (100K). La rapidité de la mesure permet d'éviter la formation de glace sur le cristal et donc de diminuer les erreurs systématiques.

Le diffractomètre est équipé d'un goniomètre en géométrie Kappa pour diminuer l'encombrement et les zones d'ombre, et le détecteur CCD est disposé sur un bras  $2\theta$ . La surface de détection est de 65x65mm, avec une image finale (non "rebinnée") de 1152x1242 pixels. Le temps de lecture varie entre 0.8 et 6.6 s, en fonction de la taille d'image choisie et de la fréquence de lecture. La collecte peut comprendre une simple oscillation autour d'un axe (en général l'axe vertical  $\phi$ ), ou bien utiliser plusieurs orientations afin d'obtenir un jeu de données complet, sans la zone aveugle créée par oscillation autour d'un axe unique.



figure 6: diffractomètre Nonius Kappa-CCD, présenté ici avec un système de réfrigération Oxford Cryostream

### Taille des cristaux

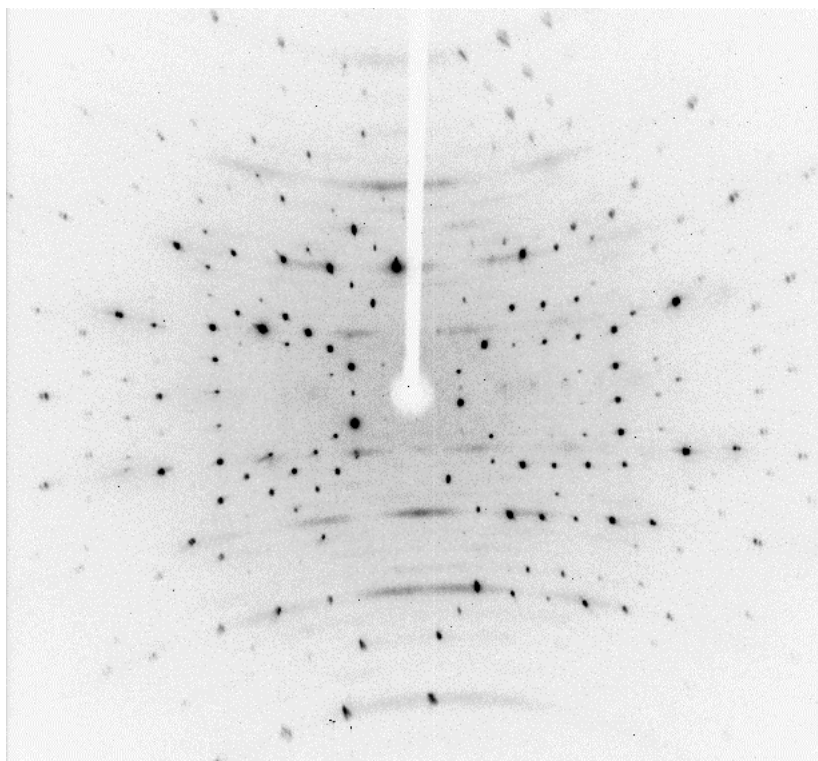
Les cristaux n'étant composés que d'atomes relativement lourds, et donc absorbants, nous avons choisi un tube à anticathode d'argent ( $\lambda = 0.56 \text{ \AA}$ ). A cette longueur d'onde, le coefficient d'absorption de  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$  est de  $25 \text{ mm}^{-1}$ , soit une profondeur de pénétration de l'ordre de  $40 \mu\text{m}$ . Deux cristaux (A et B) de tailles différentes ont été sélectionnés, l'un de section variant entre  $45$  et  $65 \mu\text{m}$  (A), et un autre de section variant entre  $120$  et  $150 \mu\text{m}$  (B). Le premier nous permettait une meilleure correction d'absorption, alors que le second permettait des collectes très rapides (1h30), ce qui est intéressant à basse température.

### Paramètres de la collecte

cristal	(A)	(B) (collecte ta_08)	(B) (collecte ta_09)
Nature	Oscillation autour de l'axe c.	Oscillation autour de l'axe c.	Oscillation autour de l'axe c.
Durée	46 images de $4^\circ$ 150 s / $^\circ$ (total 8h)	92 images de $2^\circ$ 25 s / $^\circ$ (total 1h30)	92 images de $2^\circ$ 100 s / $^\circ$ (total 6h)
Nb de réflexions	9228	7621	8882
Réflexions indép. (obs)	1385 (1322)	1145 (1127)	1271 (1234)



Pour tous les enregistrements, le détecteur CCD était placé au plus près du cristal, à 26.5 mm, avec le centre du détecteur dans l'axe du faisceau. Une rotation de 180° du cristal permet donc une collecte complète<sup>1</sup>. Un exemple d'image obtenue est présenté en figure 7.



*figure 7 : exemple d'image obtenue sur le diffractomètre CCD. L'axe de rotation (vertical sur cette image) est proche de l'axe c. Les plans diffus dans le plan ab reflètent du caractère unidimensionnel du cristal.*

### **Intégration**

Les intégrations des réflexions ont été réalisées avec une version de Denzo spécialisée dans les petites molécules (Denzo-SMN v. 0.93.0). Ce programme prend en charge l'auto-indexation des réflexions, l'affinement des paramètres de l'expérience (position du détecteur,...) et du cristal (paramètres de maille, mosaïcité), et intègre toutes les réflexions en utilisant un masque d'intégration ellipsoïdal pour tenir compte de l'élongation des réflexions (notamment due à la séparation des raies  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ ). Les corrections de Lorentz et de polarisation sont également appliquées.

Les données sont exportées dans un fichier contenant pour chaque réflexion [hkl] l'intensité observée, l'incertitude sur cette intensité, et les cosinus directeurs qui permettent de connaître les directions des faisceaux incidents et diffractés par rapport au cristal. Ces derniers permettent de calculer la correction d'absorption.

---

<sup>1</sup> A l'exception d'une petite zone aveugle autour de l'axe de rotation (en l'occurrence l'axe c).

#### V.A.4.b. Correction d'absorption

L'absorption est la correction la plus difficile à prendre en compte pour une expérience de diffraction, car elle dépend de la morphologie du cristal, et celle-ci n'est pas toujours facile à connaître avec une grande précision. Deux méthodes peuvent être utilisées :

##### *Correction analytique (cristal à facettes)*

(Alcock *et al.* (1972); De Meulanaer et Tompa (1965))

Cette méthode prend en compte la morphologie exacte du cristal : nature des faces et distances de celles-ci par rapport au centre du cristal. Une description du cristal (A) est donnée dans la figure 8, telle qu'elle a pu être évaluée au microscope optique.

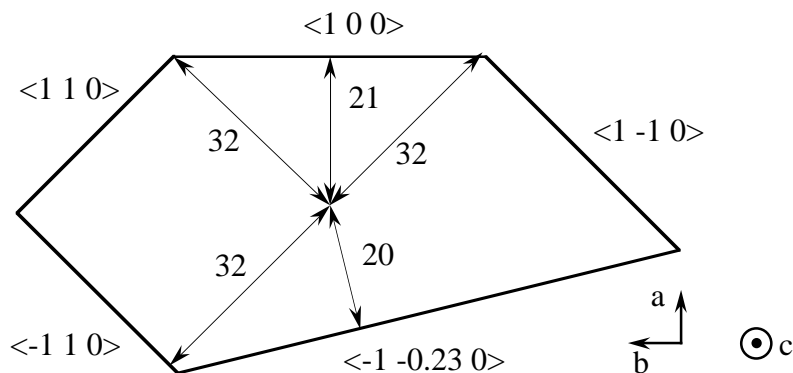


figure 8: morphologie du cristal (A), vu en coupe selon l'axe c. Les flèches indiquent les distances du centre du cristal aux faces, indiquées en microns. La face  $\langle -1 -0.23 0 \rangle$  est la seule face irrégulière du cristal.

Étant donné cette description du cristal, le programme de correction calcule alors le trajet total du faisceau en différents points du cristal. Ce calcul repose sur la décomposition du cristal, pour chaque réflexion, en polyèdres de Howells : chaque polyèdre est défini comme étant la portion du cristal où parviennent des rayons X provenant d'une face donnée du cristal et ressortant par une face donnée (éventuellement la même). Le coefficient de transmission est alors calculé pour chaque polyèdre puis pour le cristal entier.

L'intérêt de cette méthode de correction d'absorption est son exactitude, pourvu que la décomposition du cristal selon une grille (en général  $10 \times 10 \times 10$ ) soit suffisamment fine. Cela n'est vrai que si les faces du cristal sont (i) parfaites (planéité) et (ii) mesurées de manière précise, ce qui n'est pas très évident dans la pratique. Dans le cas du cristal  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ , une erreur sur une dimension de  $1 \mu\text{m}$ , pour une profondeur de pénétration de  $40 \mu\text{m}$ , crée une variation d'intensité d'environ  $2.5\%^2$ . Une telle précision de  $1 \mu\text{m}$  ne peut être atteinte, à moins d'utiliser un microscope à balayage, et sur ce dernier toutes les faces ne seront pas visibles.

<sup>2</sup> Cela dépend évidemment de la réflexion considérée.

De fait, il est donc nécessaire d'affiner les dimensions du cristal. Le critère indiquant la qualité de la correction d'absorption est le facteur de consistance interne  $R_{\text{sym}}$ , défini par :

$$R_{\text{sym}} = \sum_i \sum_j w_{ij} \frac{|I_{ij} - \langle I_i \rangle|}{\langle I_i \rangle} \quad (\text{V- 1})$$

où :

- $i$  décrit l'ensemble des réflexions indépendantes<sup>3</sup>
- $j$  parcourt l'ensemble des réflexions équivalentes<sup>3</sup>
- $I_{ij}$  est l'intensité de la réflexion ( $ij$ )
- $\langle I_i \rangle$  est l'intensité moyenne d'un groupe de réflexions équivalentes
- $w_{ij}$  est le poids associé à la réflexion ( $ij$ ). Ici nous avons pris un poids unitaire pour l'ensemble des réflexions.

Dans le cas du cristal (A), après quelques essais<sup>4</sup>, nous avons obtenu un  $R_{\text{sym}}$  de 3.9 %. Le programme utilisé pour cette correction d'absorption était Jana98 (Petricek et Ducek (1999)). Afin de pouvoir faire la correction d'absorption pour le cristal (B) plus volumineux (donc plus délicat à corriger), nous avons utilisé une autre correction d'absorption, empirique.

### ***Correction empirique (SORTAV)***

(Blessing (1995))

Cette correction repose sur un affinement par moindres carrés d'une fonction qui modélise la transmission par le cristal. Les grandeurs minimisées durant l'affinement sont les différences d'intensités entre réflexions équivalentes : soit (i) une même réflexion mesurée pour différentes orientations (variation de l'angle azimutal  $\psi$ ), soit (ii) des réflexions équivalentes. C'est ce dernier cas qui nous concerne pour les collectes réalisées sur le détecteur CCD.

Dans le cas du programme SORTAV, la fonction affinée est une combinaison linéaire d'harmoniques sphériques : celles-ci peuvent être soit d'ordre pair, soit d'ordre impair. Dans la mesure où le cristal est homogène et entièrement baigné dans le faisceau incident, seuls les ordres pairs devraient être utilisés. C'est ce que nous avons fait pour le cristal (A). Pour le cristal (B) nous avons également utilisé des ordres impairs (asymétriques) afin de minimiser le  $R_{\text{sym}}$ .

Cette correction a été faite en utilisant l'implémentation du programme SORTAV dans la suite de programmes cristallographique maXus (v. 2.1). Pour le cristal (A), avec 7 harmoniques sphériques paires, nous avons obtenu un  $R_{\text{sym}} = 3.34\%$  (pour les réflexions ayant  $I > 5\sigma$ ). Avant

<sup>3</sup> Réflexions "indépendantes" et "équivalentes" s'entend dans le groupe de symétrie du cristal, en tenant compte de termes anomaux.

<sup>4</sup> Ces essais de correction d'absorption par la morphologie du cristal n'ont pas été menés sur la collecte réalisée avec le détecteur CCD, mais avec un diffractomètre 4-cercles classique avec un détecteur ponctuel, avec un tube à argent.

correction, nous avons  $R_{\text{sym}} = 18.1\%$ . Cette correction étant légèrement meilleure que celle obtenue par la correction analytique, et étant adaptée aux données enregistrées sur le détecteur CCD, nous avons utilisé cette correction d'absorption pour toutes les collectes sur les deux cristaux.

Dans le cas du cristal (B) nous avons obtenu  $R_{\text{sym}} = 3.67\%$  (19.5% avant correction), avec un coefficient de transmission variant de 0.0328 à 0.128, en utilisant 7 harmoniques paires et 4 impaires.

#### V.A.4.c. Affinement de structure

##### Résultats du premier affinement

L'ensemble des affinements présentés ici ont été faits en utilisant le programme Jana98 (Petricek et Ducek (1999)), dans la version de juin 1999. Les paramètres de départ sont ceux donnés par Gressier *et al.* (1982). Les affinements ont été effectués sur les  $|F|^2$ , avec comme poids  $1/\sigma^2(F)$ . Tous les atomes ont été affinés avec des paramètres thermiques anisotropes. Les résultats sont présentés dans le tableau 1, en même temps que la comparaison avec les paramètres affinés par Gressier *et al.* (1982). La seule différence avec ce dernier affinement est que nous avons ajouté un taux d'occupation pour l'iode (il a déjà été observé des "pertes" d'iode, avec des cristaux de  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$  produisant des taches rousses de  $\text{I}_2$  sur le coton utilisé comme emballage).

Les facteurs de confiance obtenus sont (sur les  $F^2$ ) :  $R = 3.27\%$  et  $R_w = 7.14\%$

Atome	x	y	z	u11	u22	u33	u12	u13	u23	population
<b>Ta(1)</b>	0	1/2	0	.0072(1)	.0093(1)	.0214(1)	0	0	0	
	0	1/2	0	.0078	.0112	.0204	0	0	0	
<b>Ta(2)</b>	0	1/2	1/4	.0084(1)	.0084(1)	.0204	-.0003(1)	0	0	
	0	1/2	1/4	.0150	.0150	.0174	.0000	0	0	
<b>I</b>	0	0	.15493(5)	.0182(2)	.0182(2)	.0339(3)	0	0	0	82%
	0	0	.1553	.036	.036	.046	0	0	0	(100%)
<b>Se(1)</b>	.12147(3)	.31254(3)	.88063(3)	.0123(1)	.0113(1)	.0219(1)	.0024(1)	-.0024(1)	-.00011(1)	
	.1212	.3120	.8809	.0162	.0166	.0193	.0011	-.0015	-.001	
<b>Se(2)</b>	.21573(3)	.54493(3)	.86956(3)	.0095(1)	.0142(1)	.0215(1)	-.0023(1)	.0009(1)	-.0021(1)	
	.2160	.5449	.8693	.0152	.0189	.0192	-.0009	.0005	-.0015	

tableau 1: positions atomiques et facteurs thermiques anisotropes obtenus pour les atomes de la maille, pour le cristal (A). Les paramètres obtenus par Gressier *et al.* (1982) sont donnés sur la deuxième ligne. Les  $\sigma$  obtenus sont indiqués entre parenthèses, et sont en général trop petits pour rendre compte des erreurs systématiques.

Cet affinement confirme que l'iode est sous-stœchiométrique. Ce n'est pas structurellement très surprenant, dans la mesure où l'iode n'est fortement lié avec aucun autre atome, et est présent dans des canaux infinis le long desquels une diffusion est possible. Cette diffusion est certainement lente, mais nos cristaux ayant plus de 10 ans, elle peut expliquer ce déficit. Il faudrait un affinement

sur des cristaux frais pour vérifier que ces lacunes n'existent pas dès la synthèse du cristal. La comparaison avec les paramètres affinés précédemment montre un bon accord sur les positions des atomes, avec des différences observées pour les seuls paramètres d'agitation thermique.

### Analyse des cartes de Fourier

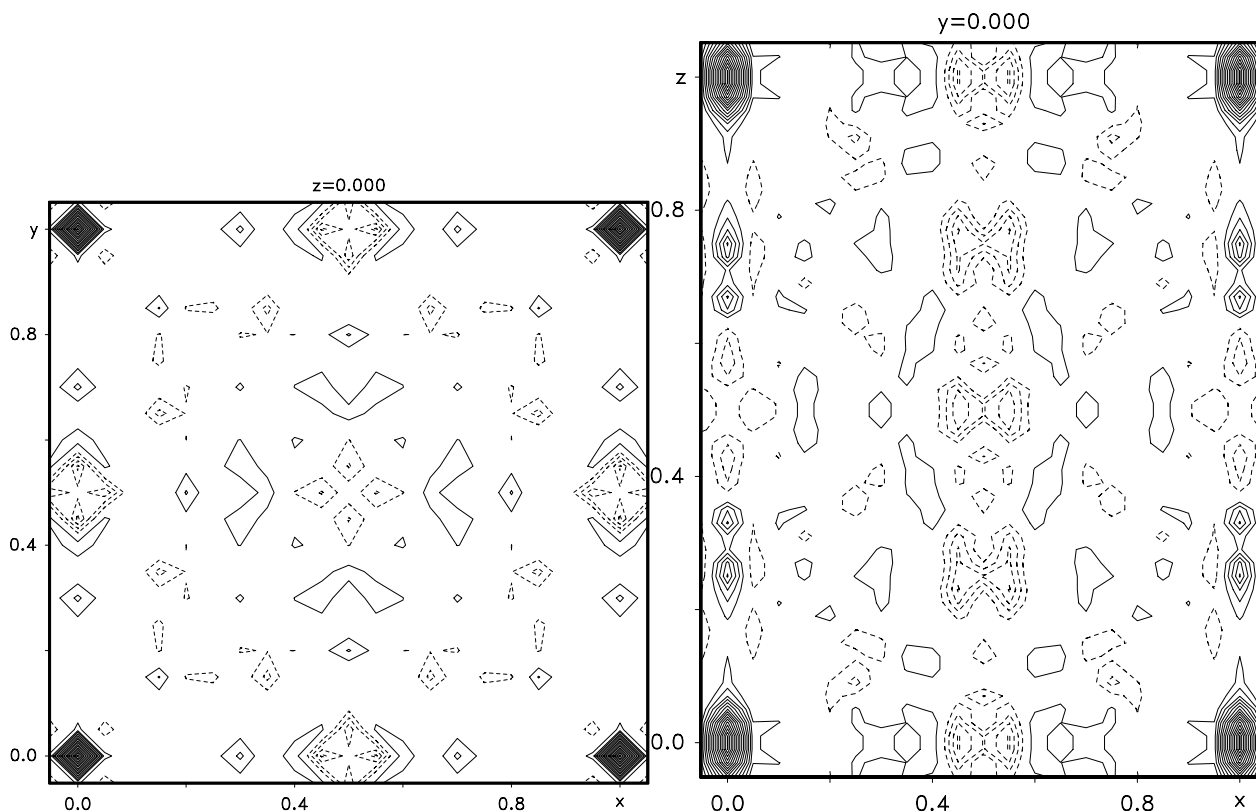


figure 9 : cartes de Fourier-différence. Les courbes d'isodensité électronique correspondent à des écarts de 0.5 électrons.

Afin de vérifier la validité des affinements, nous avons tracé des cartes de Fourier-différence pour voir où se situaient les écarts les plus notables à la structure (figure 9). On observe un pic en  $(0,0,0)$ , donc dans les canaux de l'iode, avec une amplitude d'environ 8 électrons par  $\text{\AA}^3$ . Nous avons donc refait un affinement en tenant compte d'un atome d'iode en  $(0,0,0)$ , que nous avons appelé I(2).

### Ajout d'iode en $(0,0,0)$

Pour procéder aux affinements avec ce nouvel atome d'iode I(2), nous lui avons tout d'abord imposé d'avoir les mêmes paramètres d'agitation thermique que pour l'atome d'iode I(1), en libérant les deux taux d'occupation. Nous avons alors constaté, avec différents paramètres d'affinements (sur les F, les  $F^2$ , en variant la pondération), que la population de I(1) variait entre 78 et 84%, alors que celle de I(2) variait entre 8 et 12%. En d'autres termes, nous pouvons approximativement écrire la relation :

$$\text{popu}(I_2) = \frac{1 - \text{popu}(I_1)}{2}$$

Il est donc vraisemblable que lors départ d'un iode I(1), l'iode restant se positionne au centre des positions normales des deux iodures, i.e. en (0,0,0) (figure 10).

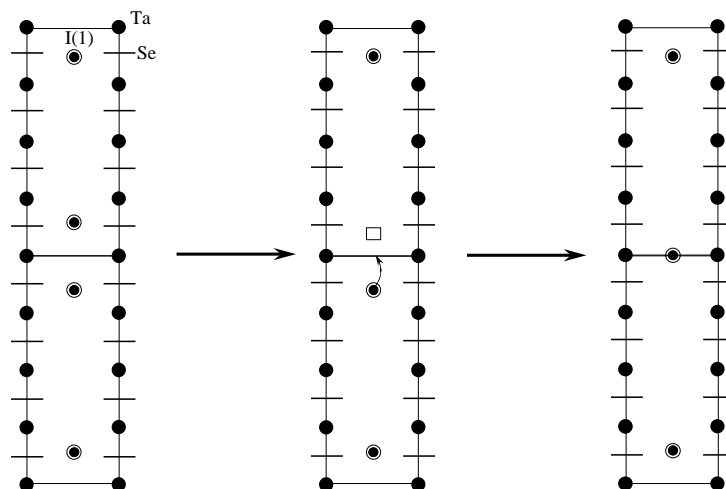


figure 10 : mécanisme de création de lacune d'iode avec déplacement de l'iode célibataire. Les segments horizontaux représentent les positions des atomes de sélénium.

En observant les coordinations de I(1) et de I(2), il apparaît que cette dernière est plus favorable du point de vue des répulsions entre anions :

- dans la position I(1), l'iode a une coordination de type plan carré<sup>5</sup>, avec une distance I(1)-Se(1) égale à 3.22Å.
- dans la position I(2), l'iode est au centre d'un antiprisme à base carrée de séléniums, avec une distance I(2)-Se(1) égale à 3.54 Å.

Enfin, il faut noter que cette coordination de l'iode n'est pas nouvelle dans cette famille de matériau : par exemple dans  $(NbSe_4)_{10/3}I$  (Gressier *et al.* (1984)), les deux coordinations de l'iode (plan carré et antiprisme à base carrée) sont naturellement présentes.

### Affinement avec l'iode I(2)

Par la suite, nous avons donc gardé cet iode I(2) dans tous les affinements, en imposant une population de I(2) égale à la moitié de la population manquante en I(1). En outre, ces paramètres de population étant contraints, il a été possible de libérer les paramètres d'agitation thermique de I(2). Après convergence nous avons obtenu, sur le cristal (A) (sur les  $F^2$ ) :  $R = 2.68\%$  et  $R_w = 4.78\%$

Nous avons également effectué cet affinement sur le cristal (B), pour tester si la taille importante du cristal ne rendait pas la correction d'absorption trop difficile et donc l'affinement moins bon. Pour ce cristal, nous avons obtenu comme facteurs de confiance (sur les  $F^2$ ) :  $R = 2.42\%$  et  $R_w = 4.69\%$ . Les nouveaux résultats d'affinement, pour les deux cristaux, sont présentés dans le tableau 2.

<sup>5</sup> En fait l'iode est très légèrement au-dessus (0.45 Å) du centre du carré formé par les 4 atomes.

<i>Atome</i>	x	y	z	u11	u22	u33	u12	u13	u23	population
<i>Ta(1)</i>	0	1/2	0	.0077(1)	.0094(1)	.0217(1)	0	0	0	
	0	1/2	0	.0116	.0133	.0312	0	0	0	
<i>Ta(2)</i>	0	1/2	1/4	.0085(1)	.0085(1)	.0206(1)	-.0003(1)	0	0	
	0	1/2	1/4	.0126	.0126	.0297	-.00039	0	0	
<i>I(1)</i>	0	0	.15514(1)	.0183(2)	.0183(2)	.0340(3)	0	0	0	81.8%
	0	0	.1554	.0239	.0239	.0447	0	0	0	83.1%
<i>I(2)</i>	0	0	0	.00(1)	.00(1)	.122(8)	0	0	0	9.1%
	0	0	0	.00672	.00672	.116	0	0	0	8.5 %
<i>Se(1)</i>	.12146(3)	.31252(3)	.88068(2)	.0125(1)	.0114(1)	.0220(1)	.00241(1)	-.0023(1)	-.0012(1)	
	.1215	.3127	.8806	.0166	.0164	.0319	.00236	-.00208	-.00087	
<i>Se(2)</i>	.21574(3)	.54493(3)	.86960(2)	.0098(1)	.0144(1)	.0219(1)	-.0023(1)	.0009(1)	-.0021(1)	
	.2157	.5449	.8696	.0147	.0186	.0320	-.00247	.00109	-.00236	

*tableau 2 : positions atomiques et paramètres d'agitation thermique anisotropes obtenus pour les atomes de la maille, avec l'iode I(2). La première ligne donne les résultats d'affinement pour le cristal (A), et la deuxième pour le cristal (B), plus gros. Les incertitudes données entre parenthèse sont, là encore, vraisemblablement trop faibles pour rendre compte des erreurs systématiques.*

Le très grand facteur thermique  $u_{33}$  de l'iode I(2) peut s'expliquer par la place laissée "vide" dans les anciennes positions I(1), soit environ  $2\text{Å}$  au-dessous et au-dessus de I(1). Les nouvelles cartes de Fourier-différence sont présentées dans la figure 11, sans structure notable : la densité électronique maximale est de 3 électrons par  $\text{Å}^3$ , au voisinage des positions des atomes de tantale.

La comparaison entre les résultats obtenus pour les deux cristaux montre que les coordonnées sont identiques ou très voisines. Par contre, les paramètres d'agitation thermique sont notablement différents, ce qui est très certainement dû à la correction d'absorption imparfaite pour le deuxième cristal. Cette imperfection n'est pas seulement due à la largeur trop grande du cristal, mais également à sa forme très anisotrope, puisque l'aiguille est nettement plus longue que le faisceau. Néanmoins les écarts se limitent aux paramètres d'agitation thermique, nous avons donc préféré ce cristal pour les collectes à basse température. Effectivement, l'autre cristal, sous le flux d'azote servant au refroidissement, risquait de vibrer à cause de sa forme (aiguille très étroite), et donc de générer des intensités de mauvaise qualité.

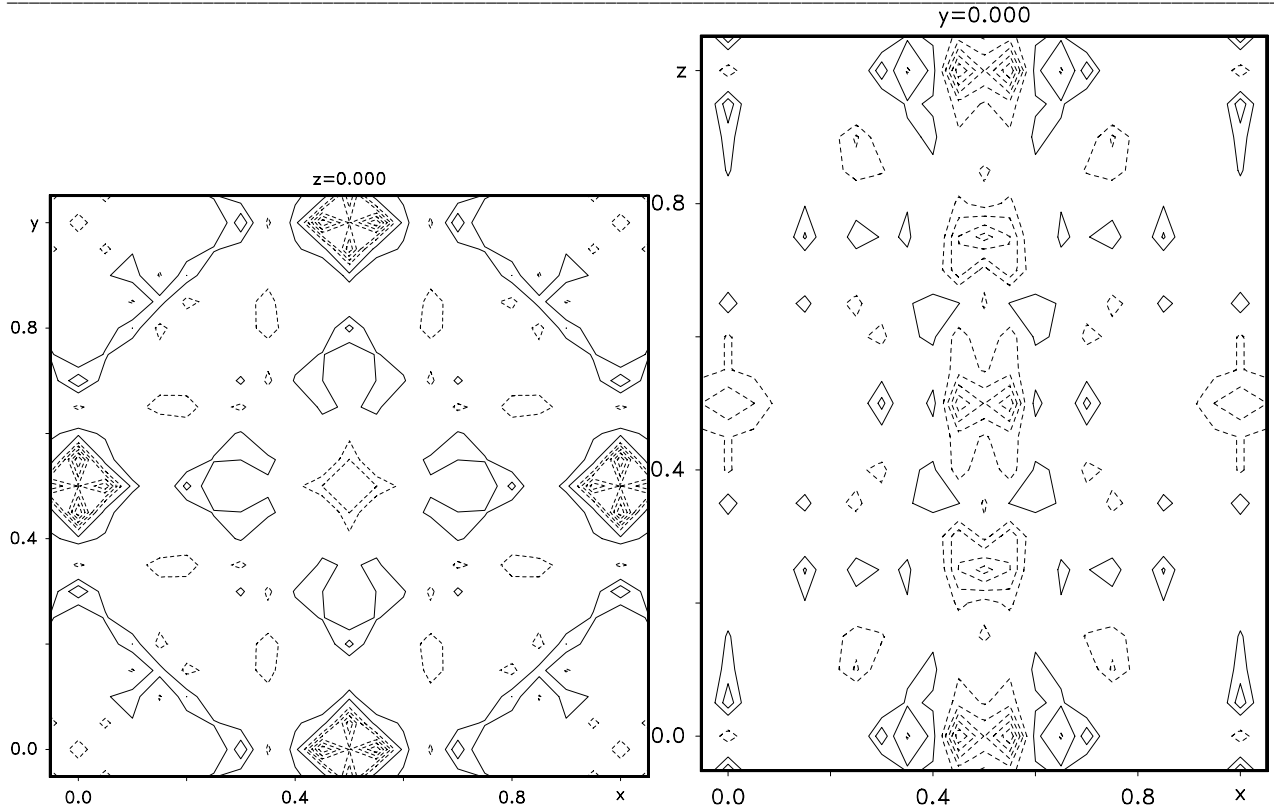


figure 11 : cartes de Fourier-différence après ajout de l'iode  $\text{I}(2)$ .  
 Les courbes d'isodensité électronique sont toujours séparées par 0.5 électrons.

### V.B. Transition de phase et structure à basse température

#### V.B.1. La transition de Peierls

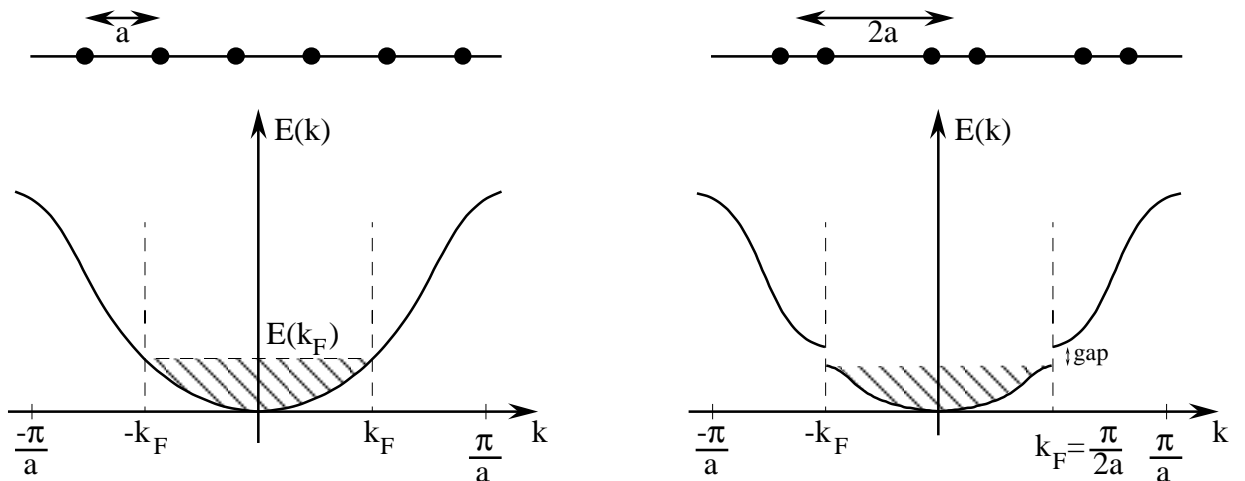


figure 12 : principe d'une transition de Peierls pour une chaîne linéaire d'atomes.

Il y a plus de 40 ans que Peierls (Peierls (1955)) a montré qu'un cristal unidimensionnel ne peut avoir de comportement métallique à basse température, car il est plus favorable énergétiquement de distordre le réseau périodiquement, rendant le composé isolant.



Le raisonnement, relativement simple dans le cas unidimensionnel, est présenté dans la figure 12. Considérons une chaîne linéaire d'atomes métalliques, avec des atomes répartis de manière équidistante. A basse température (0 K), les seuls états électroniques occupés sont ceux situés en dessous du niveau de Fermi. Supposons que le vecteur d'onde correspondant au niveau de Fermi soit égal à  $\frac{\pi}{2a}$ , où  $a$  est la période du réseau atomique. Considérons maintenant une distorsion du réseau atomique de manière à ce que les atomes se dimérisent, soit pour chaque atome :

$$x = x_0 + x_1 \cos(2k_F \cdot x + \varphi) \quad (\text{V- 2})$$

où  $x_0$  est la position initiale de l'atome,  $x_1$  l'amplitude du déplacement, et  $\varphi$  le déphasage du déplacement par rapport au réseau.

Ce déplacement entraîne l'ouverture d'un gap au niveau de Fermi. De ce fait l'énergie des états électroniques situés en-dessous du niveau de Fermi (donc les états peuplés) diminue. Cette diminution de l'énergie électronique est contrebalancée par l'augmentation de l'énergie élastique du cristal, du fait des répulsions des atomes qui se rapprochent. Lorsque les deux termes (diminution de l'énergie électronique et augmentation de l'énergie élastique) se compensent, un état d'équilibre est atteint avec un composé qui est isolant du fait de l'ouverture du gap au niveau de Fermi.

Cette distorsion périodique des positions atomiques (condensation) est reliée à une modulation de la densité électronique dans le matériau (Fröhlich (1954)), qui s'écrit alors :

$$\rho(x) = \rho_0 + \rho_1 \cos(2k_F \cdot x + \varphi)$$

où  $\rho_0$  est la densité électronique non perturbée du métal.

Cette modulation de la densité électronique est appelée *onde de densité de charge* (ODC), et joue un rôle très important dans les propriétés de conduction du matériau (la conduction s'exprimant alors par un déplacement de l'ODC, i.e. un déplacement collectif du condensat), intervenant par exemple pour les états supraconducteurs<sup>6</sup>.

Ces transitions ont été observées dans différentes classes de matériaux : les conducteurs organiques (tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodiméthane ou TTF-TCNQ), les matériaux inorganiques à base d'empilements ( $\text{K}_2 [\text{Pt}(\text{CN})_4] \text{Br}_{0,3} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ou KCP), et des matériaux inorganiques ( $\text{NbSe}_3$ ,  $\text{K}_{0,3}\text{MoO}_3$ ). Il faut noter que si l'exemple donné plus haut était celui d'une modulation commensurable, dans le cas général le vecteur  $k_F$  n'est pas commensurable avec le réseau cristallin<sup>7</sup>, et la modulation des déplacements atomiques ainsi que l'ODC ne sont pas commensurables avec le réseau non modulé.

Pour une description plus détaillées et "physique" de ces transitions de phases, il est possible de se reporter à l'article de revue par Grüner (1988) et au livre édité par Monceau (1986).

<sup>6</sup> Bien sûr la supraconductivité est un phénomène bien plus compliqué que la "simple" transition de Peierls présentée ici.

<sup>7</sup> Ou plus exactement son image dans l'espace réciproque.

### V.B.2. Transition observée sur $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$

Etant un matériau quasi-1D (§V.A.2), une transition de type Peierls était prévisible dans  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ , et effectivement, en mesurant la conductivité en fonction de la température, une transition métal-isolant a été observée (Wang *et al.* (1983)) avec  $T_p = 260\text{-}265\text{K}$ .

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, toute distorsion périodique du réseau induit une modification du spectre de diffraction du cristal, et effectivement, des réflexions satellites sont observées autour de chaque réflexion du réseau non modulé, en diffraction des rayons X (Fujishita *et al.* (1984)) ainsi qu'en diffraction électronique (Rouceau *et al.* (1984)). Un exemple de réflexion enregistrée sur un détecteur bidimensionnel sur la ligne D2AM à basse température est présentée en figure 13.

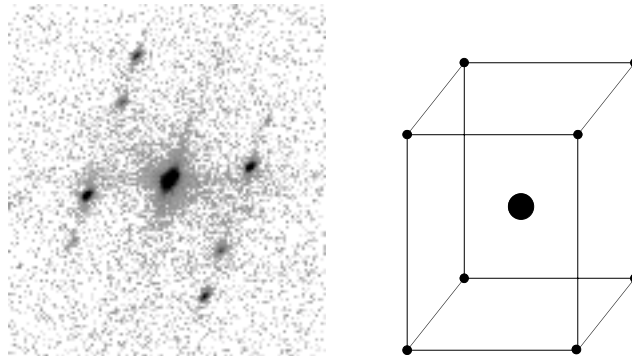


figure 13 : image de diffraction autour d'une réflexion principale, et schéma correspondant dans le réseau réciproque.

Au lieu d'une “simple” modulation de la structure, ce sont 8 satellites de premier ordre qui apparaissent autour de chaque réflexion, aux coordonnées  $\vec{G} = \vec{K} + n\vec{q}$ , où  $\vec{K}$  est le vecteur du réseau réciproque correspondant à la réflexion principale,  $\vec{q} = (\pm\eta ; \pm\eta ; \pm\delta)$  est le vecteur de modulation, et  $n$  l'ordre de la réflexion<sup>8</sup>. Les paramètres  $\eta$  et  $\delta$  dépendent de l'échantillon, et varient entre 0.045 et 0.05 pour le premier, et 0.075 à 0.085 pour le deuxième. Lors d'une expérience à l'ESRF sur la ligne ID10A, nous avons mesuré précisément pour nos échantillons, autour de la réflexion  $[4\ 2\ 0]$  :  $\eta = 0.00500(2)\ \text{\AA}^{-1}$  et  $\delta = 0.00625(2)\ \text{\AA}^{-1}$ , soit en coordonnées réduites  $\eta = 0.0480(2)$  et  $\delta = 0.0805(5)$ .

### V.B.3. Interprétation de la transition observée

#### V.B.3.a. Problème

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons vu que  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$  était constitué de chaînes linéaires d'atomes de tantale équidistants, créant une bande de conduction  $dz^2$  selon l'axe  $c$ .

<sup>8</sup> Nous avons pu observer des satellites jusqu'à l'ordre 3 durant nos expériences (cf. §V.C.1.b).

En outre, l'étude de la valence des différents atomes montre que chaque tantale ne comporte en moyenne qu'un demi-électron dans cette bande, qui n'est donc remplie qu'au quart<sup>9</sup>.

Par conséquent, la modulation attendue dans le cadre d'une transition de Peierls devrait conduire à une **tétramérisation des atomes de tantale**. Cela devrait correspondre à une modulation des positions atomiques avec une période  $\lambda = 4 \cdot d_{\text{Ta-Ta}}$ , **parallèle aux chaînes**. Etant donné que les chaînes sont composées de 4 atomes de tantale par maille, cela correspond donc à une modulation de vecteur d'onde  $\vec{q} = \vec{c}^*$ , soit une modulation **commensurable**.

Or cette modulation de vecteur  $\vec{q} = \vec{c}^*$  devrait faire apparaître des réflexions satellites en  $[h ; k, l+1]$ <sup>10</sup>, ce qui est contraire à l'expérience où les satellites apparaissent immédiatement autour de chaque réflexion du réseau non modulé. Il est néanmoins possible d'expliquer ces positions des réflexions satellites :

- Il existe une interaction entre atomes de sélénium de chaînes voisines, créant un dédoublement de la bande  $dz^2$ , et abaissant le niveau de Fermi à  $\vec{k}_F = 0.44\vec{c}^*$  (Gressier *et al.* (1984)), ce qui donne à la modulation un caractère incommensurable avec un vecteur de modulation pour l'ODC de  $\vec{q} = 2\vec{k}_F = 0.88\vec{c}^*$ , ce qui est équivalent à  $0.12 c^*$ , et proche des 0.085 observés.
- Un écart aux valences théoriques (+IV et +V) des atomes de tantale induirait un déplacement du niveau de Fermi, permettant ainsi d'expliquer la nature incommensurable de la modulation. Cette idée est appuyée par le fait que les coordonnées du vecteur de modulation dépendent de l'échantillon, donc vraisemblablement de la composition.
- Des considérations de symétrie (§V.D.1.a) montrent que les chaînes adjacentes doivent être modulées en antiphase. Le vecteur de modulation devient alors  $\vec{q} = \vec{a}^* + \vec{c}^*$  ou  $\vec{q} = \vec{b}^* + \vec{c}^*$ , ce qui expliquerait qu'aucune diffraction n'existe au voisinage de  $[h ; k ; l+1]$  mais existe plutôt en  $[h+1 ; k ; l+1]$  ou  $[h ; k+1 ; l+1]$ , i.e. près d'une autre réflexion.

### V.B.3.b. Modélisation acoustique

Bien que ces positions incommensurables puissent être expliquées au moins qualitativement, l'étude des intensités diffractées montre que les déplacements atomiques ne sont pas du tout ceux attendus pour une transition de type ODC : l'observation qualitative des intensités des satellites en fonction de la réflexion  $[hkl]$  montre que les satellites sont très faibles pour les réflexions au voisinage de  $c^*$ , impliquant une **polarisation transverse** des déplacements atomiques.

<sup>9</sup> Cette description correspond aux valences "formelles" pour les différents atomes, et ne tient pas compte de la non-stœchiométrie observée pour l'iode.

<sup>10</sup> Du fait de la structure centrée, seule les réflexions vérifiant  $h+k+l=2n$  peuvent diffracter. La position de diffraction attendue  $[h k l+1]$  n'est donc pas cachée par une autre réflexion.

Un affinement mené sur quelques réflexions satellites (Lee *et al.* (1985)) montre que la modulation s'apparente à une modulation *acoustique*, i.e. avec *tous les atomes se déplaçant en phase*, selon la loi  $\vec{r} = \vec{r}_0 + \vec{\mu} \sin(2\pi\vec{q}\cdot\vec{r})$ , avec :

$$\vec{\mu} = \mu_{\perp} \left( \vec{a} - \frac{q_a}{q_b} \vec{b} \right) + \mu_{\parallel} \vec{c} \quad (\text{V- 3})$$

avec  $\mu_{\perp} = 0.087 \text{ \AA}$  et  $\mu_{\parallel} = 0.022 \text{ \AA}$ ,  $q_a$  et  $q_b$  étant les composantes du vecteur de modulation  $\vec{q}$  selon les directions  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ . Ainsi pour un vecteur de modulation  $[0.05 ; -0.05 ; 0.085]$ , la modulation est polarisée selon  $\vec{a} + \vec{b}$ , et cette famille de satellite a donc son maximum d'intensité dans les directions de type  $[h h l]$ . De manière générale la polarisation  $\vec{\mu}$  de la modulation est située dans le plan  $ab$  (majoritairement), perpendiculairement au vecteur de modulation  $\vec{q}$ .

Ces déplacements sont à l'opposé de ceux attendus pour une transition de type ODC, où les déplacements devraient être observés le long des chaînes, avec des déplacements plus importants pour les atomes métalliques.

#### **V.B.4. Bilan des connaissances : quid de la tétramérisation des atomes de tantale ?**

La transition ODC dans  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$  est atypique pour diverses raisons : (i) vecteur de modulation ne correspondant pas à  $2k_F$ , (ii) intensités des satellites indiquant une polarisation transverse des déplacements atomiques...

Les différentes études menées depuis 15 ans donnent une explication partielle (et théorique) de ces faits : (i) le niveau de Fermi pourrait ne pas être exactement à  $0.5 c^*$ , expliquant ainsi l'incommensurabilité de la phase basse température, et (ii) la modulation correspondrait à des déplacements acoustiques des atomes. Néanmoins lors d'une transition de Peierls, les modifications structurales les plus importantes devraient être la condensation des atomes métalliques, i.e. la tétramérisation des atomes de tantale. Hors *il n'y a pas d'argument expérimental en faveur d'une telle tétramérisation*, et l'existence d'une modulation acoustique indique même une modification structurale fondamentalement différente.

##### ***Existence d'un couplage entre mode acoustique et mode de tétramérisation***

Afin d'expliquer les particularités de la transition dans  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ , Lorenzo *et al.* (1998) ont proposé un modèle qui permet d'expliquer l'existence de la modulation acoustique sans remettre en cause la nature de la transition (une condensation des atomes métalliques). La spécificité de la transition observée dans ce matériau vient du fait que celle-ci a lieu au voisinage de  $\vec{q} = 0$ , i.e. en centre de zone. De ce fait la description classique des couplages entre électron et phonon doit être modifiée. Les électrons de conduction ne se couplant normalement pas avec des modes de vibration acoustique transverse de grande longueur d'onde, il doit exister un **couplage** entre ces électrons et

une déformation optique (la tétramérisation), *cette déformation étant à son tour couplée avec un mode de vibration acoustique*.

Cette explication théorique sur la transition ayant été proposée, il reste à mettre en évidence la tétramérisation dans le matériau afin de confirmer *l'existence simultanée des deux modulations*. Cela a fait l'objet de notre recherche durant cette thèse, et nous allons maintenant présenter les différents résultats obtenus sur le matériau, en étudiant le matériau avec des modèles de plus en plus complets :

- Tout d'abord étude de la *modulation acoustique* dans le matériau (*1<sup>ère</sup> approximation*)
- Ensuite recherche de la *tétramérisation en tenant compte de la modulation acoustique* (*2<sup>ème</sup> approximation*)
- Enfin étude du *couplage existant entre les modes acoustique et de condensation* (*3<sup>ème</sup> approximation*)

## V.C. Structure en domaine et modulation acoustique

### V.C.1. Domaines

#### V.C.1.a. Structures envisageables

L'étude menée par Lee *et al.* (1985) a montré le caractère acoustique de la modulation incommensurable observée dans  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ , mais le modèle proposé ne permet d'expliquer que la présence d'un seul satellite à la fois, alors que 4 familles de satellites (4 pics + les satellites symétriques + les ordres supérieurs) sont observées sur chaque réflexion. Il faut donc expliquer la présence simultanée de 4 modulations différentes dans le cristal. Les différentes configurations possibles sont présentées dans la figure 14 : le cristal peut soit être composé d'un seul domaine où coexistent les 4 modulations (modèle 4-q), ou être séparé en domaines dans lequel une (1-q) ou deux (2-q) modulation(s) acoustique(s) coexistent.

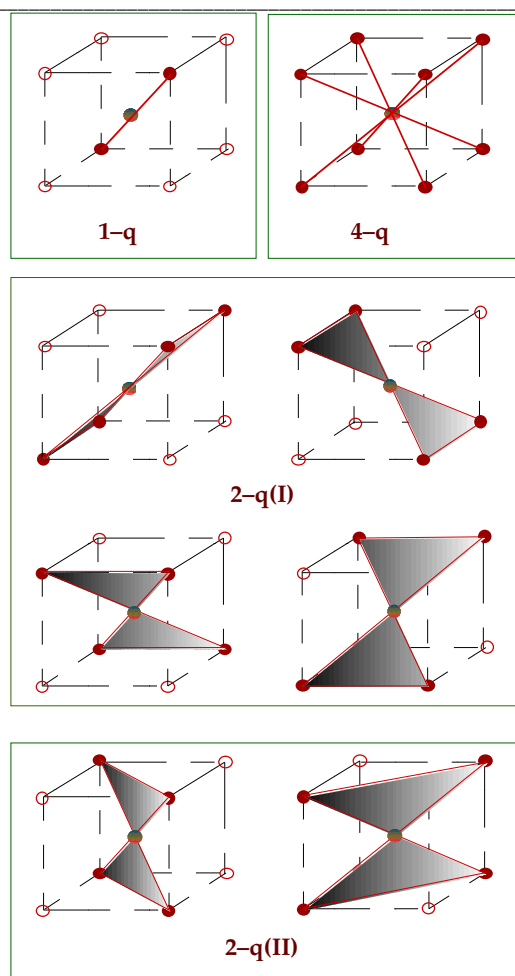
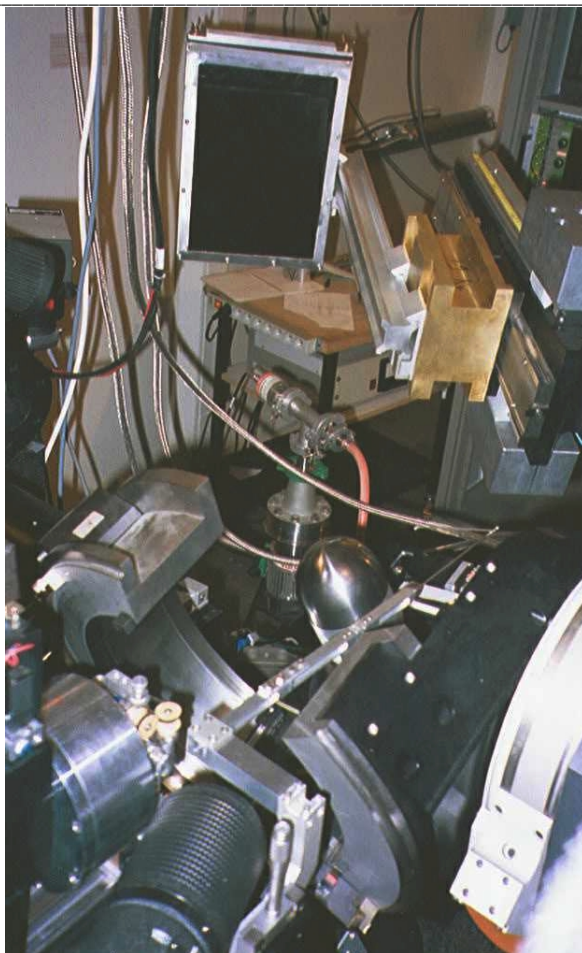


figure 14 : combinaisons possible pour les différents vecteurs de modulation du cristal. De 1 à 4 vecteurs de modulation peuvent coexister dans un même domaine du cristal.

### V.C.1.b. Expérience

Nous avons procédé à une expérience synchrotron en mars 1998 sur la ligne CRG D2AM (D2AM ; Ferrer *et al.* (1998)), au voisinage du seuil de l'iode ( $E = 33,17 \text{ keV}$  ;  $\lambda = 0,374 \text{ \AA}$ ). L'objectif initial de cette expérience était la diffraction anormale (donc le phasage) de  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$  au seuil de l'iode, en collectant des intensités diffractées longueur d'onde par longueur d'onde pour un grand nombre de réflexion. La diffraction était mesurée en faisant diffracter le cristal sur la face naturelle  $\langle 100 \rangle$ , par une oscillation de 10 à 15 degrés. Les intensités étaient enregistrées à l'aide d'une plaque imageante. Une photo de l'expérience est présentée dans la figure 15. Le goniomètre 7-cercles de la ligne D2AM nous a permis à la fois d'orienter le cristal en réflexion sur une face, et également de positionner le détecteur à volonté.



*figure 15 : configuration pour l'expérience : le faisceau arrive en bas à gauche de l'image, vers le cristal situé dans le dôme de béryllium du cryostat. On distingue en bas le cercle  $\chi$  du goniomètre 7-cercles, et en haut de l'image la boîte en aluminium contenant la plaque imageante, montée sur le bras  $2\theta$ .*

Nous avons d'abord mesuré quelques images à température ambiante, avant de collecter à plusieurs longueurs d'onde à  $T=145-150$  K. Un exemple d'image mesurée à basse température est présenté en figure 16. Chaque réflexion est indexée<sup>11</sup> par le programme DAD (voir chapitre III), et est accompagnée de réflexions satellites (8 satellites de 1<sup>er</sup> ordre). Du fait de la bonne résolution observée durant cette expérience<sup>12</sup>, nous avons pu étudier en détail la structure des satellites.

<sup>11</sup> Certaines réflexions (en bas de l'image) apparaissent avec une indexation fortement décalée : en fait cette indexation correspond à une autre réflexion proche de la sphère d'Ewald, mais ne diffractant pas, alors que la bonne indexation n'apparaît pas. Ces petites erreurs sont dues à la petite longueur d'onde utilisée, à une légère erreur dans la limite de l'amplitude d'oscillation  $\Delta\omega$ , et au fait que ces réflexions sont très proches de l'axe d'oscillation horizontal.

<sup>12</sup> Et ce malgré le fait qu'il s'agissait de la première expérience à haute énergie ( $> 25$  keV) réalisée sur D2AM.

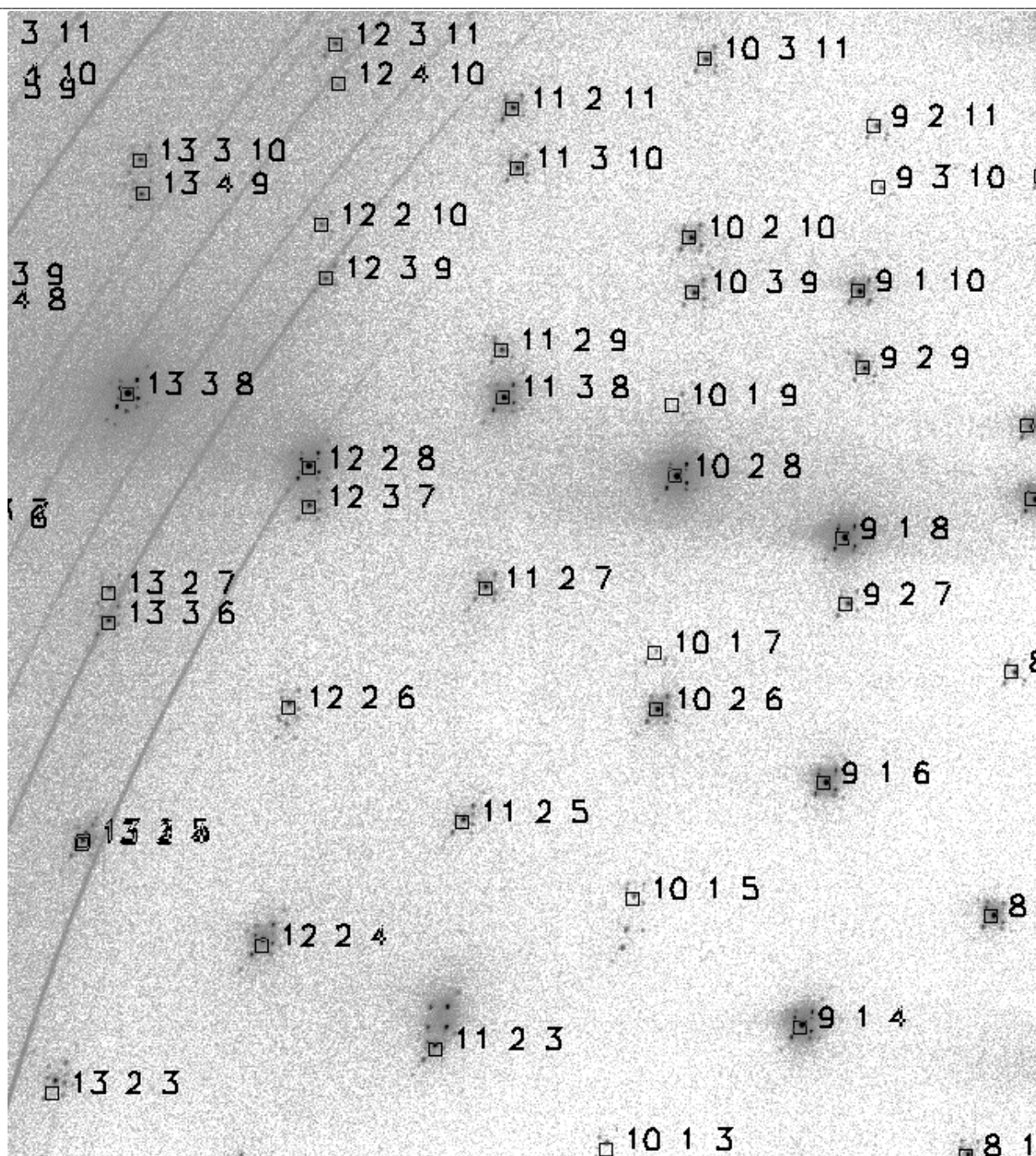


figure 16 : image de diffraction monochromatique de  $(TaSe_4)_2I$ , enregistrée à 33 keV avec un détecteur de type plaque imageante. L'image a été enregistrée à  $T=150K$ . Les anneaux de diffraction sont dus aux fenêtres de béryllium du cryostat utilisé pour l'expérience.

### V.C.1.c. Analyse qualitative : structure mono- $q$

Sur une orientation donnée, au lieu des 8 satellites de premier ordre, nous avons observé qu'il ne subsistait plus qu'une seule famille de satellites (figure 17), avec le vecteur de modulation égal à  $n^*(0.048 ; -0.048 ; -0.080)$  ( $n=-2,-1,1,2$ ), que nous noterons famille “+--”. Cette image est la preuve formelle du *caractère mono- $q$  de la modulation*, puisque nous avons pu observer une partie



du cristal dans laquelle seule une modulation existe. En fait, en changeant l'orientation et l'angle d'oscillation, nous avons fait diffracter une partie du cristal différente<sup>13</sup> des autres orientations, et par chance celle-ci était mono-domaine.

Pouvoir faire diffracter un seul domaine est surprenant si l'on tient compte de la profondeur de pénétration du faisceau, qui est d'environ 100  $\mu\text{m}$  au seuil de l'iode. Cela implique une taille de domaine très grande perpendiculairement à l'axe  $c$  (le cristal étant presque vertical durant l'expérience), alors que la cohérence du cristal dans le plan  $ab$  est de fait limitée d'un point de vue structural. Une explication très probable est que nous avons en fait diffracté sur une arête du cristal, à la limite entre la face  $\langle 100 \rangle$  et la face  $\langle 110 \rangle$ , et donc avec un volume moins important du cristal. Il est également possible que sur une telle arête existent des contraintes mécaniques, favorisant ainsi une déformation du cristal et donc un type de domaine, mais ceci n'est qu'une hypothèse de travail<sup>14</sup>.

Nous avons remesuré cette image pour confirmer notre première observation, avec une parfaite reproductibilité pour l'ensemble des réflexions. Par contre, nous n'avons pas eu le temps nécessaire pour remonter à température ambiante, puis redescendre ensuite à basse température pour vérifier si la structure en domaine était modifiée.

---

<sup>13</sup> Ce déplacement de la zone diffractante correspond à un défaut de centrage du cristal. Celui-ci est centré à l'aide d'une caméra en vérifiant que la zone choisie pour la diffraction tourne bien sur elle-même, mais lors de la descente en température du cryostat, la contraction des différentes pièces mécaniques déplace légèrement le cristal. Celui-ci étant caché par les fenêtres de béryllium, il n'est pas possible de centrer précisément le cristal à basse température.

<sup>14</sup> L'obtention d'un cristal mono-domaine fait l'objet de recherche actuellement, car il serait alors possible de déterminer beaucoup plus facilement la structure à basse température. Différents moyens sont utilisés pour cela : contraintes mécaniques, champ électrique,... mais aucune méthode n'a donné de résultat probant à ce jour.

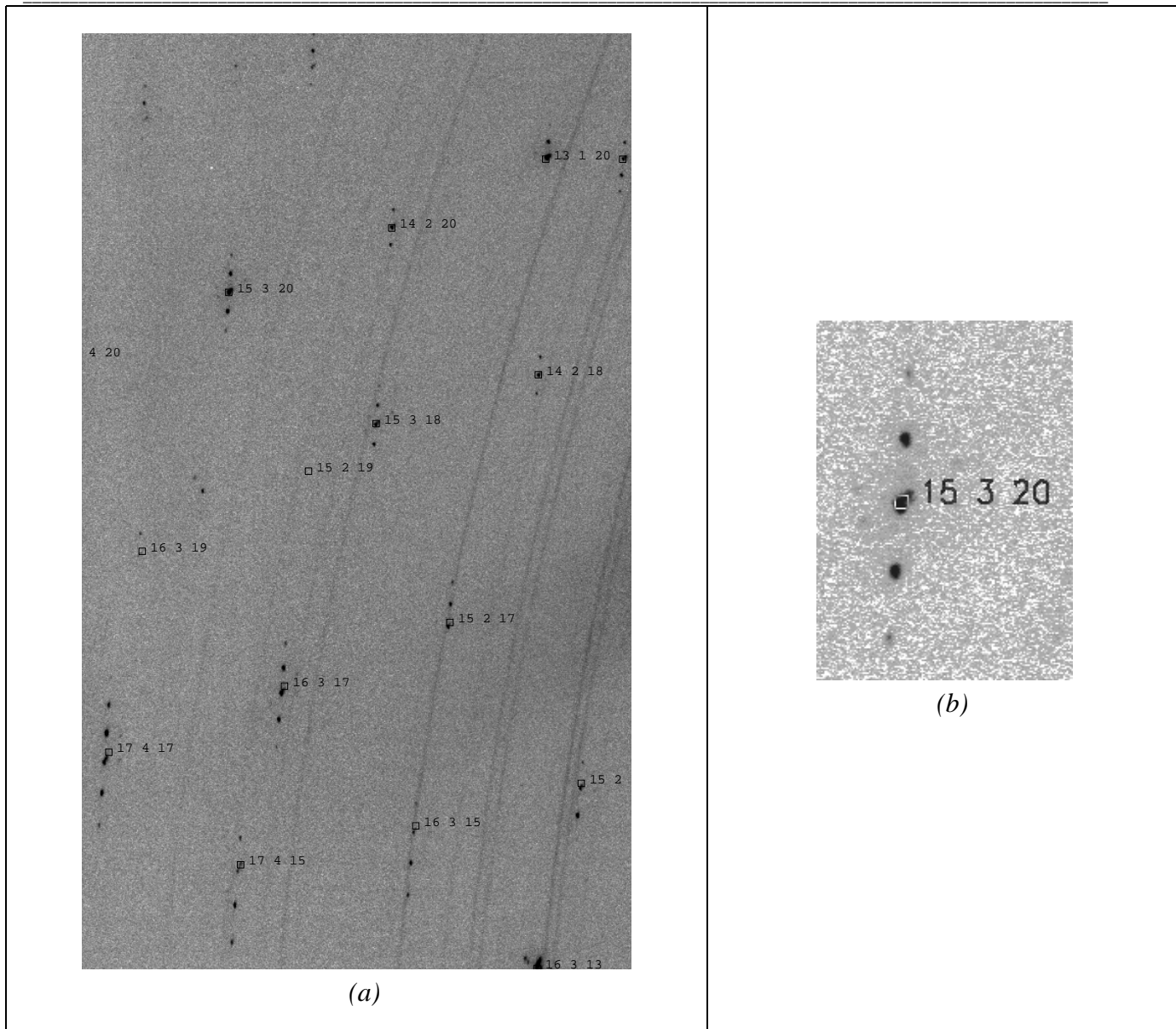


figure 17 : Orientation monodomaine du cristal. (a) Sur cette image, seule une famille de satellites (+--) est présente pour l'ensemble des réflexions. (b) agrandissement autour de la réflexion  $[15\ 3\ 20]$ . Cette image est la preuve du caractère "1-q" de la modulation, i.e. avec une seule modulation acoustique par domaine.

En fait en analysant finement les autres images, la décomposition en domaines de diffraction distincts est également visible, et apparaît sous la forme de démultiplication des raies de diffraction.

## V.C.1.d. Dédoublément des réflexions

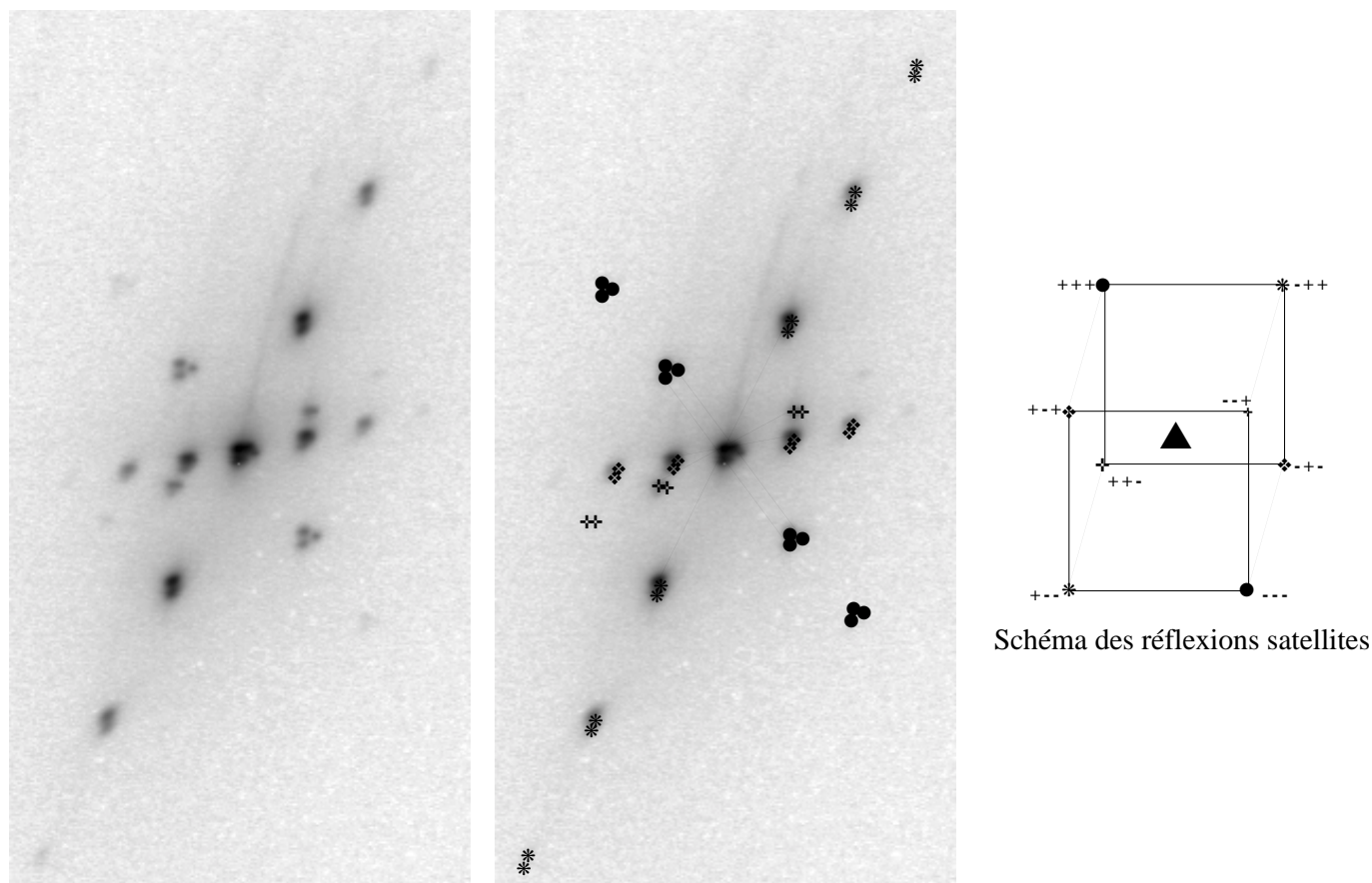


figure 18 : agrandissement de la réflexion  $[16\ 4\ 4]$  enregistrée à haute résolution. Les réflexions satellites sont dédoublées ou détriplées, ce qui apparaît également sur la réflexion principale. Les indexations des satellites autour de la réflexion principale sous la forme  $(\pm .048 ; \pm .048 ; \pm .085)$  sont présentés à droite de l'image, avec un symbole pour chaque famille de satellite. Sur l'image centrale, les différents pics pour chacun des satellites sont représentés, avec des lignes joignant les principales réflexions symétriques.

Sur la figure 18 est présenté un agrandissement de la réflexion  $[16\ 4\ 4]$  : l'image a été prise en reculant le détecteur à 1,33 m du cristal, avec un pas de balayage de  $100\ \mu\text{m}$  pour la lecture de l'image, soit une largeur angulaire de  $0.004^\circ$  par pixel<sup>15</sup>. Les satellites sont dédoublés ou détriplés, et en déterminant les centres de gravité de chacune des réflexions symétriques, il apparaît que la réflexion principale est également démultipliée : elle comprend en fait un pic pour chacun des domaines de chaque famille de satellites. Cela est encore plus clair sur la réflexion  $[12\ 2\ 16]$ , enregistrée pour une autre orientation du cristal (figure 19).

<sup>15</sup> Une image a été prise en reculant encore le détecteur à 2,33m, mais sans amélioration de la résolution, celle-ci étant alors limitée par la divergence du faisceau incident, qui est focalisé sur le cristal.

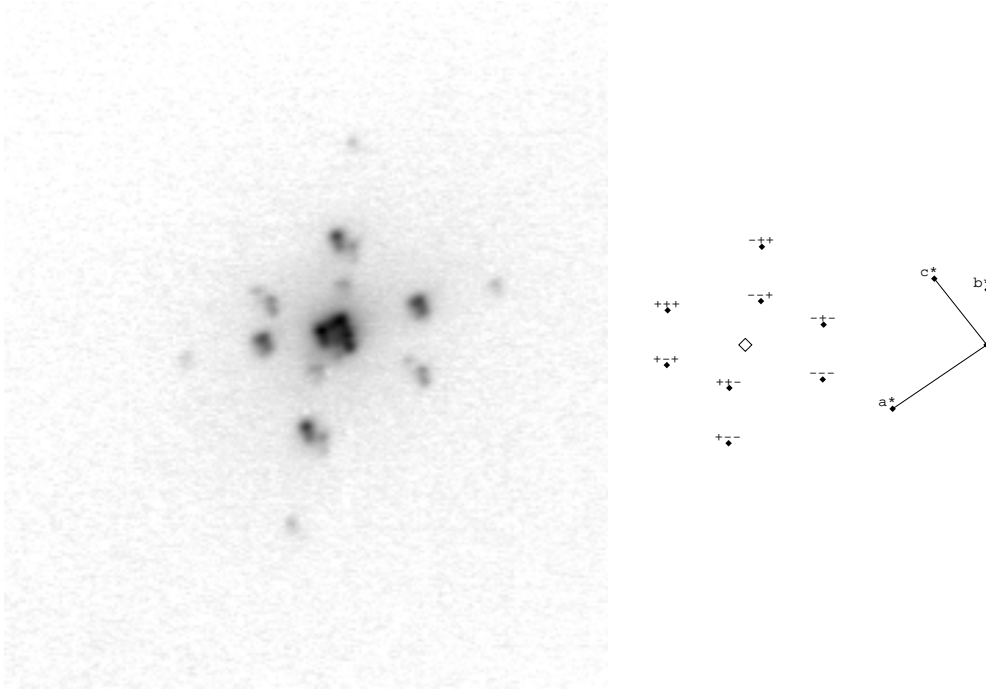
(TaSe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>I réflexion 12 2 16

figure 19 : agrandissement autour de la réflexion [12 2 16]. Une indexation est proposée à droite de la figure, avec en outre une projection des axes du réseau réciproque. Les dédoublements créés par les domaines sont très visibles, et il apparaît clairement que chaque famille de satellite (i.e. chaque domaine) correspond à un pic distinct de la réflexion principale. (pour le vérifier nous vous invitons à chercher le centre des satellites symétriques).

Il s'agit donc bien d'une structure en domaines, chacun présentant une seule modulation incommensurable (domaines mono-q). Chaque domaine diffracte avec un léger décalage angulaire par rapport aux autres domaines (même dans une famille de satellites donnée), créant un pic distinct pour chaque domaine, aussi bien pour les satellites que pour la réflexion principale du domaine considérée.

Ce décalage dans l'orientation des domaines s'explique par la distorsion induite par la transition de phase. Considérons par exemple le domaine de modulation “+-+” : d'après les études précédemment menées, la polarisation de la modulation est située dans le plan ab, perpendiculairement au vecteur de modulation, soit dans la direction  $\vec{a} + \vec{b}$  (figure 20). Du fait de la modulation acoustique, le cristal va présenter un cisaillement périodique de sa structure, pouvant engendrer de légers décalages angulaires entre domaines.

Une analyse des symétries à basse température sur la structure *moyenne* du cristal (à  $q=0$ ) montre également que l'axe c peut ne pas rester perpendiculaire au plan ab, la structure résultante étant alors monoclinique.

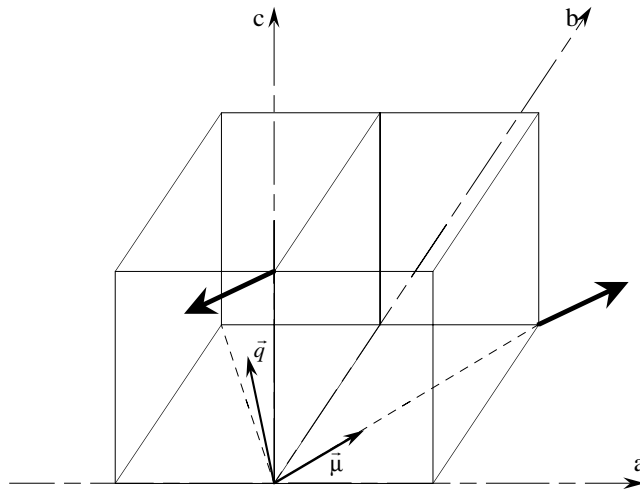


figure 20 : deux mailles de  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ . A basse température, la modulation acoustique de vecteur  $\vec{q}$  et de polarisation  $\vec{\mu}$  engendre un cisaillement périodique du cristal, indiquée par les flèches en gras.

## V.C.2. Analyse quantitative du modèle acoustique (étude de la 1<sup>ère</sup> approximation)

### V.C.2.a. Confirmation du caractère acoustique

#### Rappels sur les intensités diffractées pour une modulation acoustique

En supposant (première approximation) que la modulation à basse température est de nature purement acoustique, alors le facteur de structure d'une réflexion est proportionnel au facteur de structure calculé pour le même cristal sans la modulation, selon la loi (chapitre I) :

$$F(\vec{H} + m\vec{q}) = \left[ (-1)^m J_m(2\pi(\vec{H} + m\vec{q}) \cdot \vec{\mu}) e^{im\varphi} \right] F_{\text{non modulée}}(\vec{H}) \quad (\text{V- 4})$$

avec :

- $\vec{H}=(h,k,l)$  vecteur du réseau réciproque, avec h,k,l entiers
- $\vec{q}$  vecteur de propagation de la modulation acoustique
- m ordre du satellite
- $J_m$  fonction de Bessel du premier type et d'ordre m.
- $\vec{\mu}$  et  $\varphi$  vecteur de polarisation et déphasage du déplacement acoustique, pour une modulation qui s'écrit :  $\vec{r} = \vec{r}_0 + \vec{\mu} \sin(2\pi\vec{q} \cdot \vec{r}_0 - \varphi)$ , où  $\vec{r}_0$  et  $\vec{r}$  sont respectivement les positions de l'atome sans et avec modulation

En particulier, le rapport entre l'intensité d'une réflexion satellite et celle de la réflexion principale a une expression relativement simple :

$$\frac{I(\vec{H} + m\vec{q})}{I(\vec{H})} = \frac{J_m^2(2\pi(\vec{H} + m\vec{q}) \cdot \vec{\mu})}{J_0^2(2\pi\vec{H} \cdot \vec{\mu})} \quad (\text{V- 5})$$

Cette expression n'est évidemment valable que si l'intensité de la réflexion principale  $I(\vec{H})$  ne comprend que la contribution du domaine correspondant au vecteur  $\vec{q}$ . En tenant compte des contributions à la réflexion principale des différents domaines, ce rapport s'écrit en fait :

$$\frac{I(\vec{H} + m\vec{q})}{I(\vec{H})} = \frac{P_{\vec{q}} J_m^2(2\pi(\vec{H} + m\vec{q}) \cdot \vec{\mu}_{\vec{q}})}{P_{+++} J_0^2(2\pi\vec{H} \cdot \vec{\mu}_{+++}) + P_{+-+} J_0^2(2\pi\vec{H} \cdot \vec{\mu}_{+-+}) + P_{+--+} J_0^2(2\pi\vec{H} \cdot \vec{\mu}_{+--+}) + P_{+--} J_0^2(2\pi\vec{H} \cdot \vec{\mu}_{+--})} \quad (V-6)$$

où  $P_{\vec{q}}$  désigne la population des domaines correspondant au vecteur de modulation  $\vec{q}$ . Effectivement, bien que les domaines soient dégénérés, des paramètres extérieurs (contraintes, défauts...) peuvent favoriser localement certains types de domaines et les taux d'occupation ne sont donc pas nécessairement égales.

### Affinement des paramètres de la modulation acoustique

En intégrant les intensités des réflexions principales et des satellites sur 4 images différentes, nous avons obtenu entre 40 et 60 satellites de 1<sup>er</sup> ordre pour chacun des domaines, et nous avons déterminé les paramètres de modulation (population des domaines, polarisation  $\mu$ ) en affinant les rapports d'intensité comme précisé dans la dernière équation. Afin d'obtenir une meilleure précision sur les rapports d'intensité, nous avons pris pour chaque satellite la moyenne de l'intensité des deux satellites symétriques. Effectivement dans l'approximation acoustique, ces intensités doivent être égales. Ce point important sera discuté un peu plus loin dans le chapitre (p.200).

Nous avons pris  $\vec{\mu} = \mu_{\perp} \left( \vec{a} - \frac{q_a}{q_b} \vec{b} \right) + \mu_{//} \vec{c}$ , et nous avons trouvé lors de l'affinement

simultané sur les 4 domaines :

$$\mu_{\perp} = 0.0094 \pm 0.001 \text{ (soit une amplitude de déplacement de } 0.13\text{\AA)}$$

$$\mu_{//} = 0.001 \pm 0.001,$$

$$P_{+++} = 12\% \quad P_{+-+} = 11\% \quad P_{+--+} = 29\% \quad P_{+--} = 48\%$$

Les graphiques représentant les rapports observés et calculés sont présentés dans la figure 21, donnés en fonction de  $2\pi\vec{H} \cdot \vec{\mu}$ .<sup>16</sup>

<sup>16</sup> Il peut paraître surprenant, dans ces graphes, d'avoir des intensités calculées différentes pour une même valeur de  $2\pi\vec{H} \cdot \vec{\mu}$ . Mais en fait la variable  $2\pi\vec{H} \cdot \vec{\mu}$  n'est pas la même pour les différents domaines, puisque la polarisation  $\vec{\mu}$  change en fonction du type de domaine. C'est ce qui explique la distribution des points calculés pour une même abscisse dans les graphes, puisque pour plusieurs réflexions correspondant (par exemple) à une même  $2\pi\vec{H} \cdot \vec{\mu}_{+++}$ , il peut exister plusieurs valeurs de  $\vec{H} \cdot \vec{\mu}_{+++}$ , ce qui fait que le numérateur de (IV-1) peut prendre plusieurs valeurs pour une abscisse donnée  $\vec{H} \cdot \vec{\mu}$ .

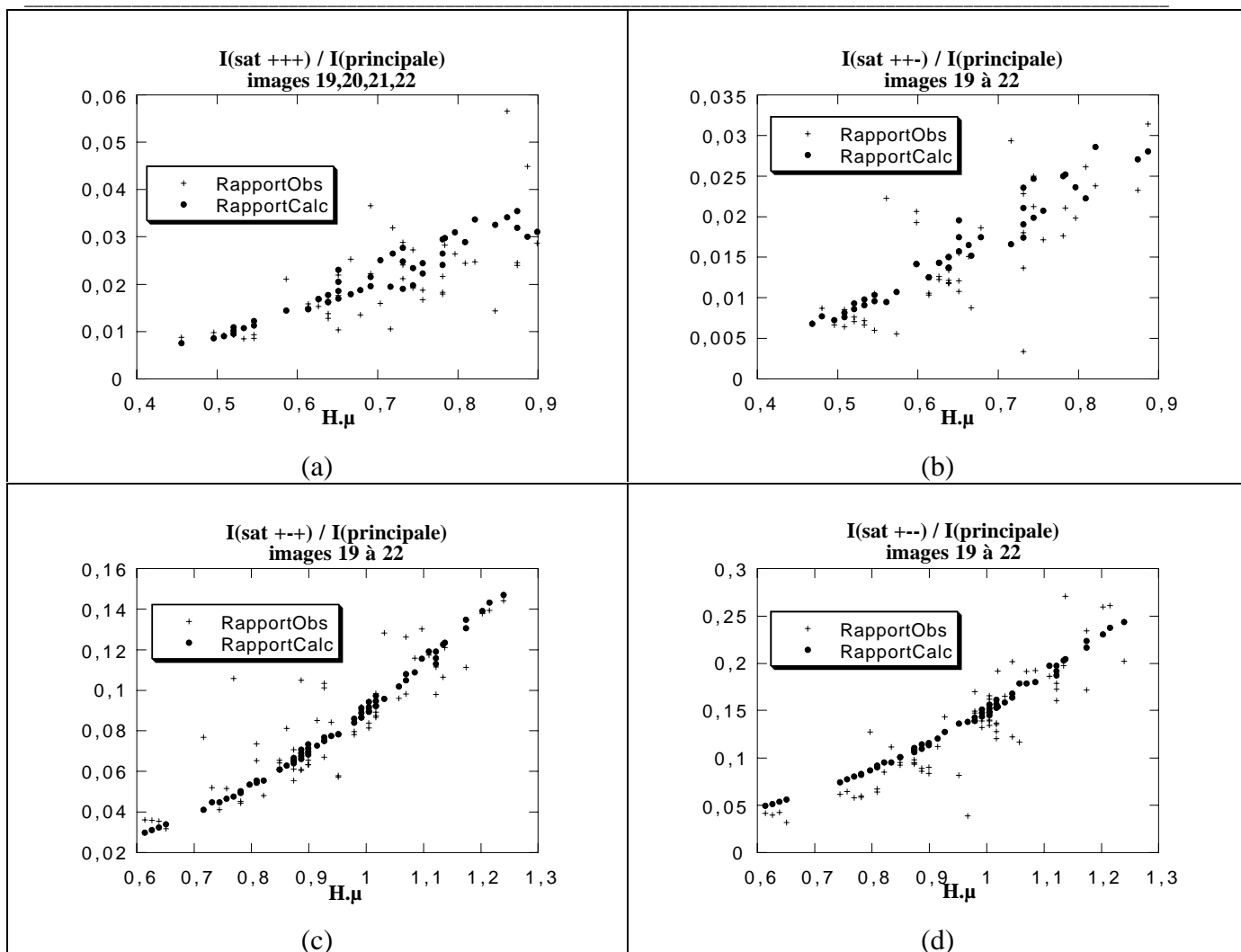


figure 21 : comparaison des rapports observés et calculés des intensités entre satellites de 1<sup>er</sup> ordre et réflexion principale, après affinement. Les quatre graphiques correspondent aux quatre domaines. Les faibles populations des domaines “+++” et “+-” impliquent des intensités plus faibles, donc avec des incertitude plus importantes, ce qui explique la distribution des rapports observés. Les incertitudes des mesures sont comprises entre 5 et 20%, suivant l'intensité du pic satellite.

Ces graphes montrent que les intensités observées suivent assez bien la loi acoustique donnée par l'équation (IV-1). En particulier, sur la famille de satellites la plus intense (+--), les écarts entre rapports observés et calculés sont relativement proches, sauf pour quelques réflexions.

Durant nos affinements, nous avons également essayé de modifier la polarisation de la modulation, sous la forme :

$$\bar{\mu} = \mu_{\perp} (\bar{a} - \varepsilon_1 \bar{b}) + \varepsilon_2 \mu_{//} \bar{c} \quad (\text{V-7})$$

en prenant pour valeurs de  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  :

- $\varepsilon_1 = -\frac{q_a}{q_b}$  et  $\varepsilon_2 = \frac{q_c}{q_b} \left| \frac{q_b}{q_c} \right|$  ou  $\varepsilon_2 = -\frac{q_c}{q_b} \left| \frac{q_b}{q_c} \right|$ , pour exprimer l'inversion de la polarisation parallèlement à l'axe c.

Aucun de ces affinements n'a donné de valeur pour  $\mu_{//}$  supérieure à 10% de celle de  $\mu_{\perp}$ . En d'autres termes, à la précision de l'affinement près, **la polarisation de la modulation acoustique est cantonnée dans le plan ab, à la fois perpendiculairement aux chaînes et au vecteur de propagation  $\vec{q}$** . Nous retrouvons donc, mais avec des données beaucoup plus nombreuses, les résultats obtenus par Lee *et al.* (1985) sur les satellites d'une seule réflexion.

**Extension aux satellites de 2<sup>ème</sup> ordre**

Nos images présentant souvent des satellites d'ordre supérieur, il est également possible d'affiner le rapport entre les intensités des satellites de 2<sup>ème</sup> ordre et celles des satellites de 1<sup>er</sup> ordre. L'intérêt d'un tel affinement, outre de vérifier encore la loi acoustique, est qu'il ne fait pas intervenir les paramètres de population, puisque :

$$\frac{I(\vec{H} + 2\vec{q})}{I(\vec{H} + \vec{q})} = \frac{J_2^2(2\pi(\vec{H} + 2\vec{q}) \cdot \vec{\mu})}{J_1^2(2\pi(\vec{H} + \vec{q}) \cdot \vec{\mu})} \quad (V- 8)$$

L'affinement pour 11 satellites “++” et 21 satellites “+-” donne des valeurs de  $\mu_{\perp}$  (0.012) et  $\mu_{//}$  (0.002) qui sont légèrement supérieures à celles affinées précédemment. Cela peut s'expliquer par la moindre précision d'intégration sur les satellites d'ordre 2, qui se reflète dans la distribution des intensités sur les graphes de la figure 22.

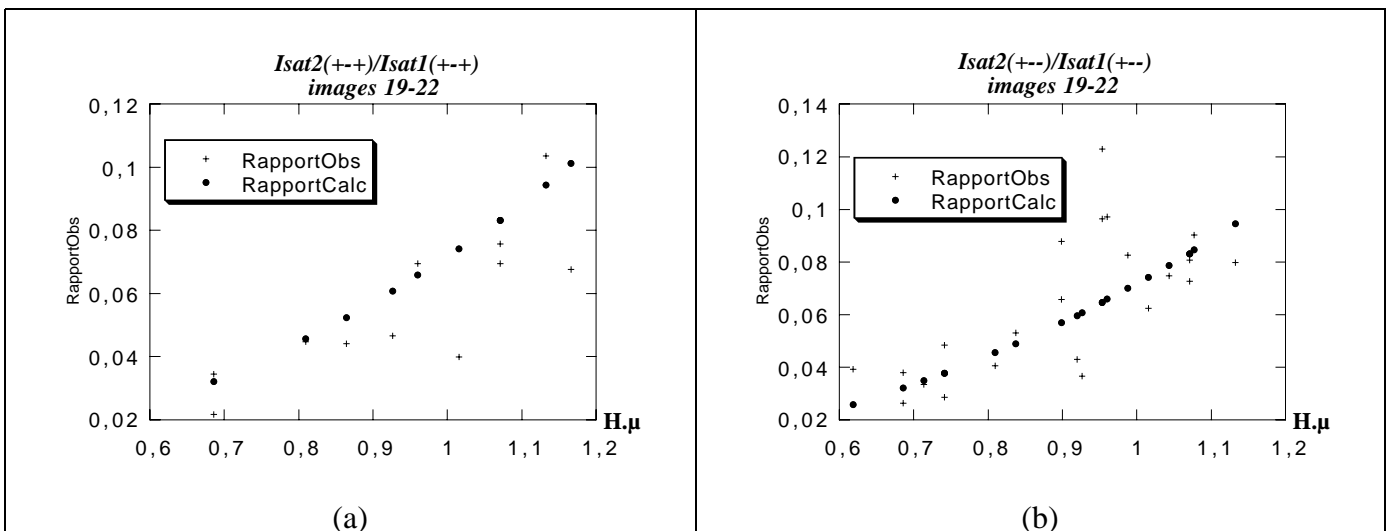


figure 22 : comparaison entre calculs et observations pour les rapports d'intensités entre satellites d'ordre 2 et d'ordre 1.



### ***Discussion : choix de l'orientation pour l'affinement***

Il est important de noter ici que les réflexions mesurées l'ont été sur une face  $\langle 100 \rangle$ , donc avec une sensibilité équivalente aux modulations selon les directions  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 1 -1 0 \rangle$ . Si nous avons travaillé sur une face  $\langle 110 \rangle$ , les satellites de type “++-” et “+++” auraient été éteints, car de modulation parallèle à  $\langle 1 -1 0 \rangle$ , le produit scalaire  $(\vec{H} + \vec{q}) \cdot \vec{\mu}$  est alors voisin de 0. De fait, l'orientation choisie n'influe pas sur les populations finales obtenues, puisque les vecteur de diffraction sont approximativement perpendiculaires aux vecteurs de polarisation de tous les domaines. Les réflexions prises en compte dans cet affinement avaient des indices variant de 9 à 16 pour  $h$ , de 0 à 5 pour  $k$ , et de 4 à 12 pour  $l$ .

### ***Discussion : fluctuations des populations de domaines***

Plusieurs hypothèses sont à discuter à propos de ces affinements : d'une part, les affinements sont effectués en supposant que la population des domaines est la même pour toutes les réflexions. Dans la mesure où les angles d'oscillation pour lesquels les raies diffractent ne sont pas les mêmes pour toutes les réflexions ( $30^\circ$  d'amplitude totale), le faisceau peut ainsi changer de position sur le cristal, et donc voir d'autres populations de domaines. Mais, pour les affinements proposés, nous n'avons pas changé l'orientation du cristal de manière importante, la seule modification étant l'angle d'oscillation. L'image montrant une diffraction sur une zone mono-domaine (figure 17) a, elle, été mesurée dans une orientation très différente. De fait, le simple fait que les affinements montrés dans la figure 21 convergent prouvent que la variation des populations de domaine est restée au moins limitée durant les mesures. Il est néanmoins possible que les écarts plus importants enregistrés sur les domaines de population les plus faibles soient dus en partie à des fluctuations des populations de domaines. Une analyse de la distribution des rapports d'intensités en fonction de l'angle d'oscillation n'a rien montré de systématique en ce sens.

### ***Discussion : intensités des satellites symétriques et écart au modèle acoustique***

Nous avons, afin d'obtenir une meilleure précision dans les affinements, utilisé non pas les intensités des satellites, mais la moyenne des intensités des satellites symétriques. Ce choix se justifie pleinement dans le cadre du modèle acoustique, puisque les intensités doivent alors être égales. Afin de vérifier cela, nous avons tracé le rapport des intensités des satellites symétriques (figure 23). Une systématique apparaît lorsque ces rapports sont tracés en fonction de l'indice  $l$  de la réflexion : les réflexions d'indice  $l$  pair sont présentes des rapports systématiquement voisins de 1 (entre 0.8 et 1.5), mais les réflexions d'indices  $l$  impair présentent des rapports variant entre 0.2 et 5. Ce fait ne peut s'expliquer par les incertitudes sur les intensités intégrées : c'est la ***première mise en évidence d'un écart net, systématique, au modèle acoustique.***

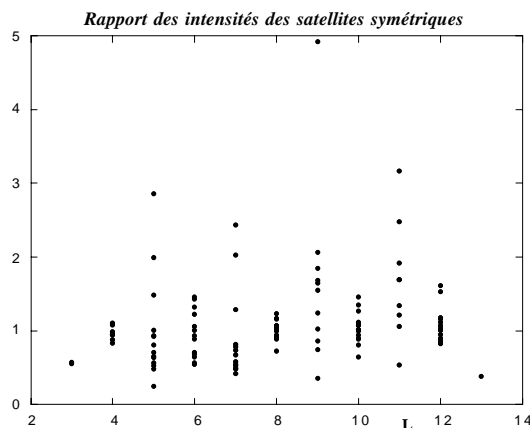


figure 23 : rapports de intensités des satellites symétriques  $\frac{I(\vec{H} + \vec{q})}{I(\vec{H} - \vec{q})}$ , en fonction de l'indice  $l$  de la réflexion. Les réflexions prises en compte sont les mêmes que pour les affinements présentés précédemment. Ce rapport n'est pas toujours égal à un, contrairement aux prévisions du modèle acoustique.

#### V.C.2.b. Bilan sur le modèle acoustique

D'après ce que nous venons de voir, les intensités des réflexions satellites indiquent que la modulation incommensurable est *de nature "essentiellement" acoustique*. Il existe toutefois plusieurs limites à cette modélisation :

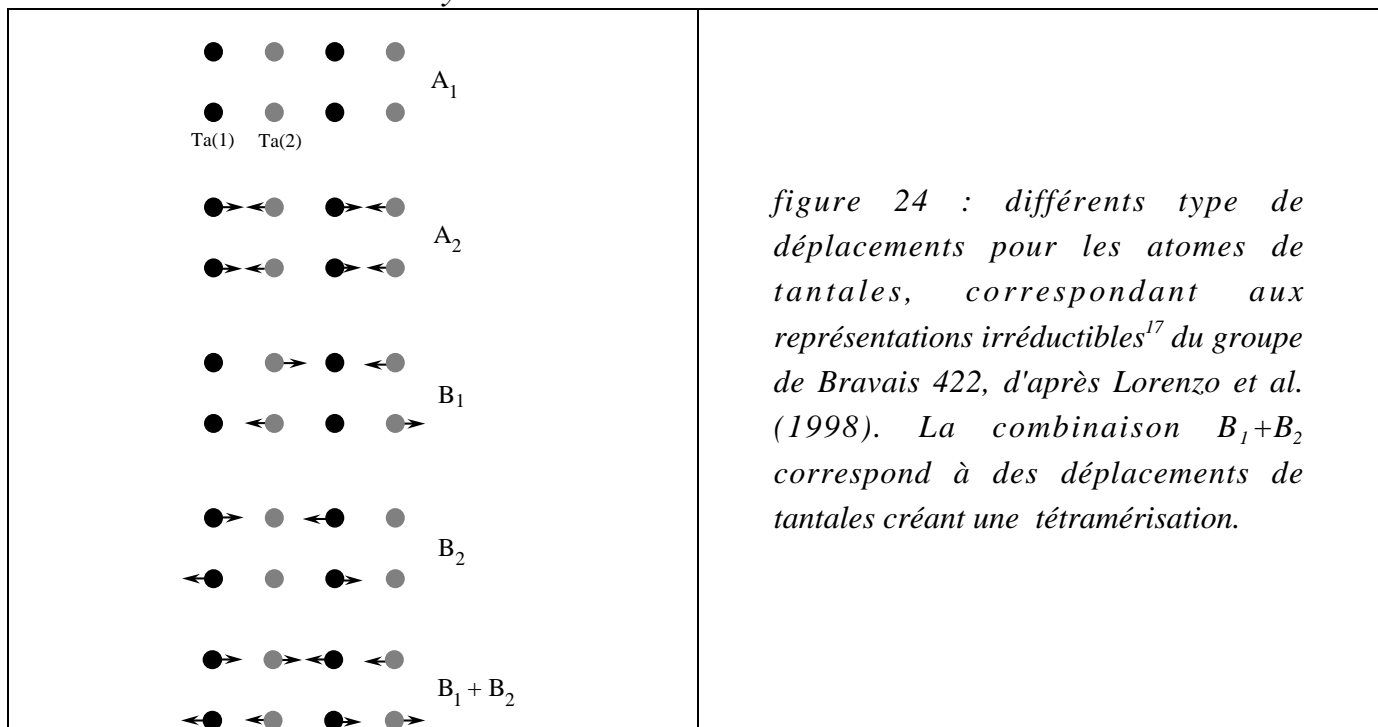
- *Expérimentalement* : les rapports d'intensités présentés dans la figure 21 montrent une bonne fidélité au modèle acoustique, mais il existe néanmoins des réflexions qui s'éloignent notablement de ce modèle. C'est en particulier l'étude des rapports d'intensités des satellites symétriques (figure 23) qui montre que le modèle acoustique est très insuffisant.
- *Théoriquement* : la modulation acoustique ne peut expliquer à elle seule la transition observée, il y a nécessairement une autre modulation correspondant à la tétramérisation des atomes de tantale.

Par conséquent, il est nécessaire de poursuivre l'étude sur  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ , en recherchant de manière spécifique la tétramérisation des atomes de tantale, tout en tenant compte du caractère majoritairement acoustique de la modulation incommensurable. Cette étude sélective du déplacement des atomes de tantale peut se faire par une étude de diffraction anormale sélective au seuil du tantale. Elle peut aussi se faire par un affinement global qui prend en compte divers modèles de tétramérisation.

## V.D. Modèles de tétramérisation

### V.D.1. Contraintes du modèle physique

#### V.D.1.a. Contraintes de symétrie



En étudiant les représentations irréductibles du groupe de Bravais 422 (Lorenzo *et al.* (1998)), il apparaît différents types de déplacements possibles pour les atomes de tantale (figure 24). Deux modes ( $B_1$  et  $B_2$ ) peuvent concourir à la tétramérisation des atomes de tantale. Nous attendons donc que la transition soit gouvernée par deux paramètres d'ordre,  $\eta_1$  et  $\eta_2$ , correspondant aux modes  $B_1$  et  $B_2$ , i.e. aux déplacements de Ta(2) et de Ta(1). Du fait de la grande similitude des environnements des deux atomes de tantale, il est vraisemblable que les mouvements de ces deux atomes soient d'amplitude similaires, résultant en un déplacement du type  $B_1 + B_2$ . Notons également que, dans ce mode, les déplacements des tantaes entre chaînes voisines sont en opposition de phase.

Dans les simulations de diffraction des rayons X effectuées pour prévoir les réflexions sensibles à ce mode de tétramérisation, nous utiliserons ce type de déplacements. Une description plus complète demanderait de tenir compte des déplacements des séléniums, mais le nombre

<sup>17</sup> La représentation dégénérée E n'est pas présentée ici, car elle ne donne lieu qu'à des déplacement de tantale dans le plan ab.

d'atomes mis en jeu serait alors trop important<sup>18</sup> : nous nous contenterons de supposer que seuls les atomes de tantale bougent, et éventuellement que les autres atomes suivent ces déplacements .

*V.D.1.b. Modèle simple de tétramérisation (2<sup>ème</sup> approximation)*

**Tétramérisation**

La tétramérisation des tantales, pour un remplissage de la bande  $dz^2$  égal à 0.5 électron par tantale, doit être commensurable, le vecteur de modulation étant alors égal au vecteur du réseau  $\vec{c}$ . En imposant des mouvements entre chaînes en antiphase, une modulation possible est alors (en n'envisageant que des mouvements selon z) :

$$z = z_0 + \sqrt{2}T \sin(2\pi\vec{q}_T \cdot \vec{r}_0 + \varphi_T) \tag{V- 9}$$

avec :

- $z_0$  et  $z$  les coordonnées des atomes parallèlement aux chaînes
- $\vec{r}_0$  position de l'atome dans la phase non modulée
- $\sqrt{2}T$  amplitude des déplacements de condensation selon  $\vec{c}$  (de l'ordre de 0.1 Å)
- $\vec{q}_T = \vec{b} + \vec{c}$  ( $\vec{a} + \vec{c}$  serait équivalent), la composante dans le plan de base permettant à deux chaînes adjacentes d'être en antiphase
- $\varphi_T$  phase du déplacement

En choisissant  $\varphi_T = \frac{\pi}{4}$ , les déplacements obtenus pour les atomes de tantale situés en  $z=0, .25, .5$  et  $.75$  produisent effectivement un mouvement de tétramérisation, comme montré sur la

figure 25.

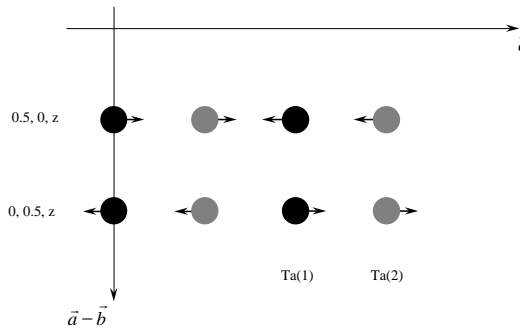


figure 25 : déplacement des atomes de tantale avec la modulation proposée (équation V-9). Tous les mouvements indiqués sont de même amplitude  $\frac{T}{\sqrt{2}}$ . Dans cette modulation, les chaînes adjacentes présentent des mouvements en antiphase.

**Composante acoustique**

<sup>18</sup> Bien que des considérations de symétrie sur les atomes de sélénium permettent également de réduire considérablement le nombre de paramètres mis en jeu.

Il convient de rajouter, après cette modulation purement commensurable, la composante acoustique de modulation, à savoir un mouvement selon la loi :

$$\vec{r} = \vec{r}_1 + \vec{\mu} \sin(2\pi\vec{q} \cdot \vec{r}_1) \quad (\text{V- 10})$$

en prenant  $\vec{\mu} = \mu_{\perp} \left( \vec{a} - \frac{q_a}{q_b} \vec{b} \right)$ ,  $\vec{r}_1$  étant la position des atomes après la modulation de tétramérisation. Le déphasage  $\varphi$  intervenant normalement dans cette expression a été supprimé, car dans la cas d'une modulation acoustique de très grande longueur d'onde, et si on se limite à une étude *structurale*<sup>19</sup>, la phase peut être choisie arbitrairement.

### ***Intérêt de ce modèle***

Ce modèle est relativement simple car il suppose que la tétramérisation est purement commensurable, structurellement indépendante de la modulation acoustique. Dans le cas d'une telle modulation dont la composante incommensurable est purement acoustique, nous avons vu qu'il existait une relation simple entre l'intensité d'une réflexion satellite (ou même la réflexion principale) dans la phase modulée et la réflexion principale du même cristal *sans* modulation acoustique :

$$I(\vec{H} + m\vec{q}) = J_m^2(2\pi(\vec{H} + m\vec{q}) \cdot \vec{\mu}) I_{\text{non modulée}}(\vec{H}) \quad (\text{V- 11})$$

Une des principales difficultés dans la détermination de la structure à basse température vient de la superposition de la diffraction des différents domaines. Or, d'après cette équation (dans le cadre du 2<sup>ème</sup> modèle, sans couplage), nous pouvons accéder à l'intensité de la réflexion principale simplement en mesurant celle de la réflexion satellite, à un simple facteur près. Ceci étant vrai aussi bien en diffraction monochromatique qu'anomale, il est donc possible de déterminer ***l'intensité en fonction de la longueur d'onde pour la réflexion principale correspondant à un seul domaine, simplement en mesurant une réflexion satellite correspondant à ce domaine.***

L'intérêt de l'étude en diffraction anomale sur des réflexions satellites est alors légèrement différent de celui annoncé en début cette thèse : nous partions du principe que les réflexions satellites *contiennent une information spécifique sur la modulation*, d'où l'intérêt de leur étude. De fait dans le cas de (TaSe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>I ce n'est pas exactement le cas car le caractère incommensurable de la structure est du principalement à une modulation acoustique, qui est la partie "peu intéressante" de la transition : *les réflexions satellites ne sont donc utilisées que comme seul reflet des réflexions principales*. L'information obtenue correspond par contre à un seul type de domaine.

Le deuxième intérêt de ce modèle vient d'une propriété des fonctions de Bessel de premier type :

$$\forall x, \sum_{m=-\infty}^{+\infty} J_m^2(x) = 1 \quad (\text{V- 12})$$

<sup>19</sup> Ce déphasage peut jouer un rôle fondamental dans les propriétés collectives de l'ODC, et par exemple la dérivée de  $\varphi$  par rapport au temps peut être reliée à la conductivité du matériau.

Par conséquent, en écrivant la somme des intensités de toutes les réflexions satellites et de la réflexion principale, la relation suivant est obtenue :

$$\sum_{m=-\infty}^{+\infty} I(\vec{H} + m\vec{q}) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} J_m^2(2\pi(\vec{H} + m\vec{q}) \cdot \vec{\mu}) I_{\text{non modulée}}(\vec{H}) = I_{\text{non modulée}}(\vec{H}) \sum_{m=-\infty}^{+\infty} J_m^2(2\pi(\vec{H} + m\vec{q}) \cdot \vec{\mu}) \quad (\text{V- 13})$$

Dans la mesure où  $\vec{H} + m\vec{q} \approx \vec{H}$  car le vecteur de modulation acoustique est très petit<sup>20</sup>, il est donc possible d'écrire :

$$\sum_{m=-\infty}^{+\infty} I(\vec{H} + m\vec{q}) \approx I_{\text{non modulée}}(\vec{H}) \quad (\text{V- 14})$$

En d'autres termes, *en intégrant les réflexions satellites et la réflexion principale, l'intensité obtenue est la même que sans modulation acoustique*, donc uniquement avec la modulation commensurable de tétramérisation. Dans la pratique, il suffirait donc de réaliser une collecte "classique" de diffraction des rayons X, avec un détecteur d'ouverture large pour intégrer le cortège de satellites avec la réflexion principale, puis d'affiner la structure en faisant abstraction de l'incommensurabilité du cristal.

En fait, cette formulation reflète le fait que la diffraction totale d'une réflexion se conserve approximativement lors de la transition de phase. Cette approximation est souvent utilisée dans les phases incommensurables pour trouver une première approximation de la structure modulée (Kobayashi (1974)).

### *Limites de ce modèle*

Ce modèle offre donc des perspectives expérimentales intéressantes, aussi bien en diffraction classique qu'en diffraction anormale. Mais, bien que l'étude des réflexions satellites montre un caractère acoustique fortement marqué, les limites en sont également connues : expérimentalement certaines réflexions s'éloignent d'un comportement purement acoustique, et surtout le modèle physique expliquant la transition impose l'existence d'un couplage entre la modulation acoustique et la tétramérisation. Ce couplage ne peut pas exister si la tétramérisation est purement commensurable comme nous l'avons supposé ici.

### *V.D.1.c. Modèle tenant compte d'un couplage (3<sup>ème</sup> approximation)*

Pour tenir compte du couplage entre les deux modulations, il faut que la tétramérisation soit modulée avec la même périodicité spatiale que la modulation acoustique. Une modulation de l'amplitude de la tétramérisation s'écrit alors (par exemple) :

---

<sup>20</sup> Cette approximation est d'autant meilleure que les termes avec  $m > 0$  et  $m < 0$  vont se compenser mutuellement.

$$\vec{r} = \vec{r}_0 + \vec{c} \left[ T_1 + T_2 \sin(2\pi \vec{q} \cdot \vec{r}_0 + \varphi) \right] \sin \left( 2\pi \vec{q}_T \cdot \vec{r}_0 + \frac{\pi}{4} \right) + \vec{\mu} \sin(2\pi \vec{q} \cdot \vec{r}_0) \quad (\text{V- 15})$$

avec :

- $\vec{r}_0$  et  $\vec{r}$  positions de l'atome, respectivement dans les phases non modulée et modulée
- $\vec{q}_T = \vec{b} + \vec{c}$  vecteur caractérisant la tétramérisation
- $\vec{q} = (\pm 0.048 ; \pm 0.048 ; \pm 0.080)$  vecteur de modulation acoustique
- $T_1$  et  $T_2$  amplitudes des déplacements de condensation selon  $\vec{c}$ , pour les parties respectivement commensurable et incommensurable
- $\varphi$  déphasage entre la modulation acoustique et la modulation de la tétramérisation<sup>21</sup>
- $\vec{\mu} = \mu_{\perp} \left( \vec{a} - \frac{q_a}{q_b} \vec{b} \right)$  polarisation du déplacement acoustique

C'est à partir de ce modèle que nous tenterons d'évaluer si nos données mettent en évidence un couplage entre les deux modulations, acoustique et de tétramérisation.

*NOTA BENE* : le modèle de couplage présenté ici pour ces simulations est plus simple que celui proposé par Lorenzo *et al.* (1998). Effectivement les déplacements incommensurables des deux atomes de tantale sont supposés en phase (selon un mode “ $B_1+B_2$ ”), alors que de manière générale il existe un déphasage entre les modes  $B_1$  et  $B_2$ , ainsi qu'avec les déplacements acoustiques. Le modèle proposé suggère l'existence d'un décalage de  $\pi/2$  entre les modes  $B_1$  et  $B_2$ . Ces déphasages n'ont pas été pris en compte lors des simulations faites, mais ils doivent être déterminés lors de l'affinement.

## V.D.2. Simulations

### V.D.2.a. En diffraction monochromatique

Trois types d'étude peuvent être envisagées en diffraction mono-longueur d'onde :

- (a) Une détermination complète de structure en utilisant les intensités mesurées pour les réflexions principales et les intensités satellites. L'affinement, global, doit alors tenir compte des différents domaines et est donc complexe. Nous n'avons pas les données nécessaires à cet affinement<sup>22</sup>.
- (b) La détermination de structure en utilisant les intensités intégrées comme indiqué en §V.D.1.b.

<sup>21</sup> La phase de la modulation acoustique, incommensurable et de grande longueur d'onde peut être choisie de manière arbitraire (en changeant l'origine du réseau cristallin), mais pas le déphasage entre cette modulation et la modulation de l'amplitude de tétramérisation.

<sup>22</sup> Une telle collecte a été réalisée au printemps 1998 sur la ligne suisse-norvégienne de l'ESRF par une équipe allemande (S. Van Smalen, J. Lüdecke), collectant près de 2000 réflexions. A ce jour l'affinement à basse température n'a pas encore réussi, malgré la diversité des groupes d'espace envisagés pour l'affinement.

(c) La tétramérisation peut aussi être recherchée de manière spécifique en étudiant les écarts de la structure à basse température avec une structure où n'existerait que la modulation acoustique.

Afin d'évaluer cette dernière méthode (c), nous avons procédé à des simulations de diffraction pour déterminer sous quelle forme la tétramérisation pourrait se manifester lors de nos expériences

### *Description de la phase modulée à l'aide d'une supermaille*

Bien que la structure de  $(TaSe_4)_2I$  soit incommensurable à basse température, il est possible de modéliser cette structure par une structure commensurable proche, en utilisant une maille plus grande. Ainsi le vecteur de modulation  $\vec{q}=(0.048 ; 0.048 ; 0.08)$  est peu différent du vecteur commensurable  $\left(\frac{1}{20}; \frac{1}{20}; \frac{1}{12}\right)$ . Nous avons donc décrit la structure dans une nouvelle supermaille de  $20 \times 20 \times 12$  mailles, comprenant donc  $44 \times 20 \times 20 \times 12 = 211200$  atomes.

Dans cette description, les facteurs de structure des satellites peuvent être calculés exactement comme pour une réflexion d'une structure non modulée :

$$F(\vec{k}) = \sum_{\text{atomes } i} f_i \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) e^{2i\pi \vec{k} \cdot \vec{r}_i} e^{-B_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (V-16)$$

la somme décrivant ici l'ensemble des atomes de la supermaille.

Les calculs ont été effectués à l'aide d'un programme écrit en C++, et exécutés soit sur Macintosh, soit sous Linux. Les paramètres (coordonnées, facteurs d'agitation thermique) décrivant les atomes étaient ceux affinés à température ambiante. Afin de garder des temps de calculs raisonnables, les facteurs d'agitation thermique ont été pris isotropes et les termes anomaux n'ont pas été pris en compte. Les positions des atomes dans la supermaille ont été calculées en reprenant la formule tenant compte du couplage modulation acoustique-tétramérisation, soit pour les atomes de tantale :

$$\vec{r} = \vec{r}_0 + \vec{c} \left[ T_1 + T_2 \sin(2\pi \vec{q} \cdot \vec{r}_0 + \varphi) \right] \sin \left( 2\pi \vec{q}_T \cdot \vec{r}_0 + \frac{\pi}{4} \right) + \vec{\mu} \sin(2\pi \vec{q} \cdot \vec{r}_0) \quad (V-17)$$

et pour les autres atomes uniquement la partie acoustique (en supposant que les séléniums ne se déplacent que très peu) :

$$\vec{r} = \vec{r}_0 + \vec{\mu} \sin(2\pi \vec{q} \cdot \vec{r}_0) \quad (V-18)$$

avec :

- $\vec{q} = \left( \frac{-1}{20}; \frac{1}{20}; \frac{1}{12} \right)$
- $\vec{\mu} = (0.01 ; 0.01 ; 0)$
- $\vec{q}_T = (0 ; 1 ; 1)$
- les paramètres  $\varphi$ ,  $T_1$  et  $T_2$  étant choisis en fonction du type de modulation testé.



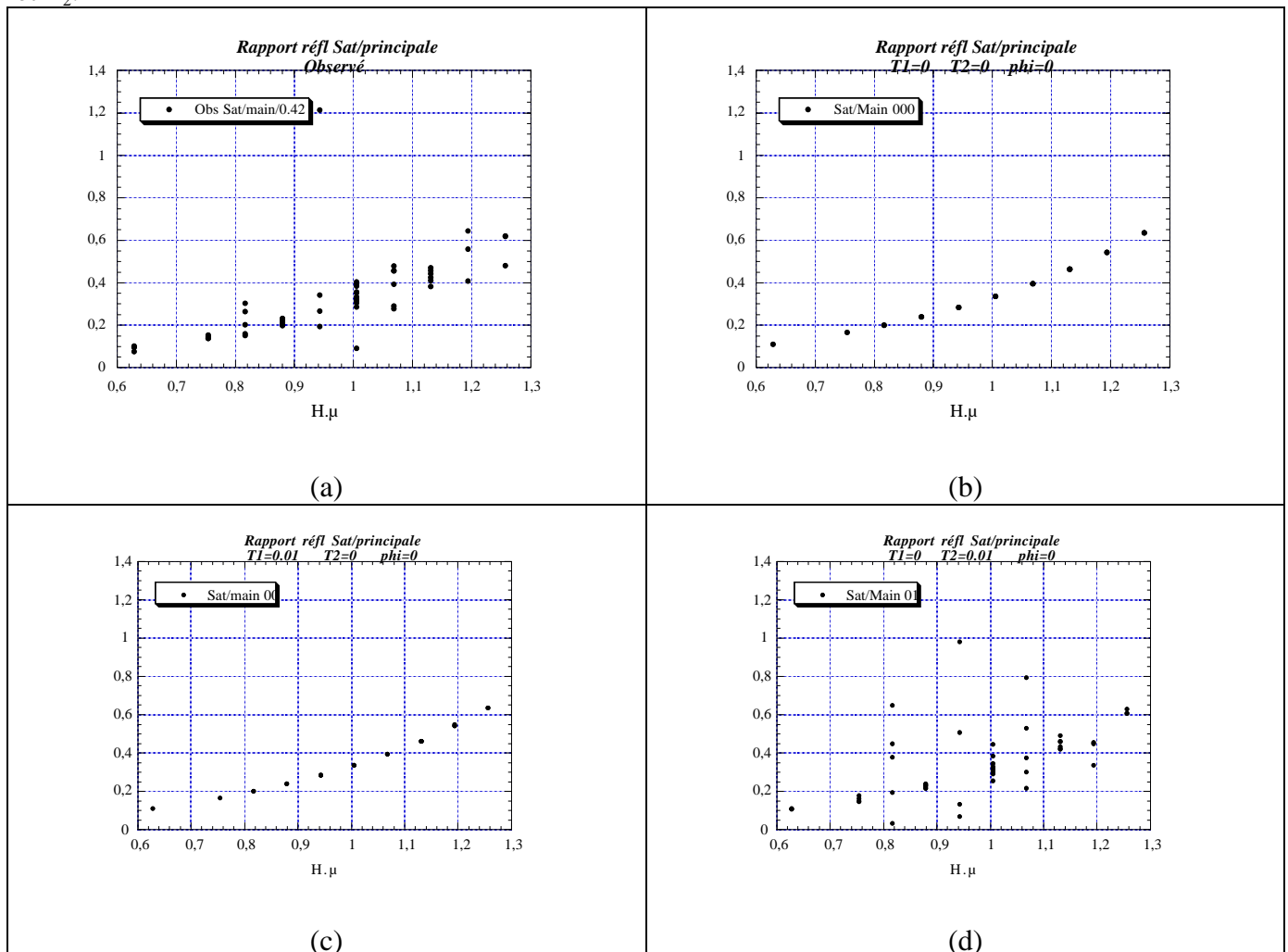
Le facteur de structure était calculé selon les formules<sup>23</sup>. (à la fois pour les réflexions principales et satellites) :

$$\text{Re}(F) = \sum_{\text{atomes } i} f_i \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) e^{-B_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \cos[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \quad (\text{V- 19})$$

$$\text{Im}(F) = \sum_{\text{atomes } i} f_i \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) e^{-B_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \sin[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \quad (\text{V- 20})$$

### Rapport des intensités des réflexions satellites et principales

Pour une modulation purement acoustique, le rapport des intensités d'une réflexion satellite et de la réflexion principale s'exprime par des fonctions de Bessel. Les simulations effectuées ont eu pour but de chercher les écarts à cette loi, engendrés par le couplage avec la tétramérisation. Notre expérience menée sur D2AM nous ayant fourni un grand nombre de tels rapports pour la famille de satellites “+--”, c'est principalement pour cette famille que nous avons effectué les calculs. Les rapports calculés et ceux observés sont présentés dans la figure 26, en fonction des paramètres  $\varphi$ ,  $T_1$  et  $T_2$ .



<sup>23</sup> Ce mode de calcul n'est pas très rapide : avec 211200 atomes, une réflexion est calculée en 0.5 à 1.5 secondes sur un ordinateur personnel. Mais le temps m'a manqué pour optimiser ce calcul.

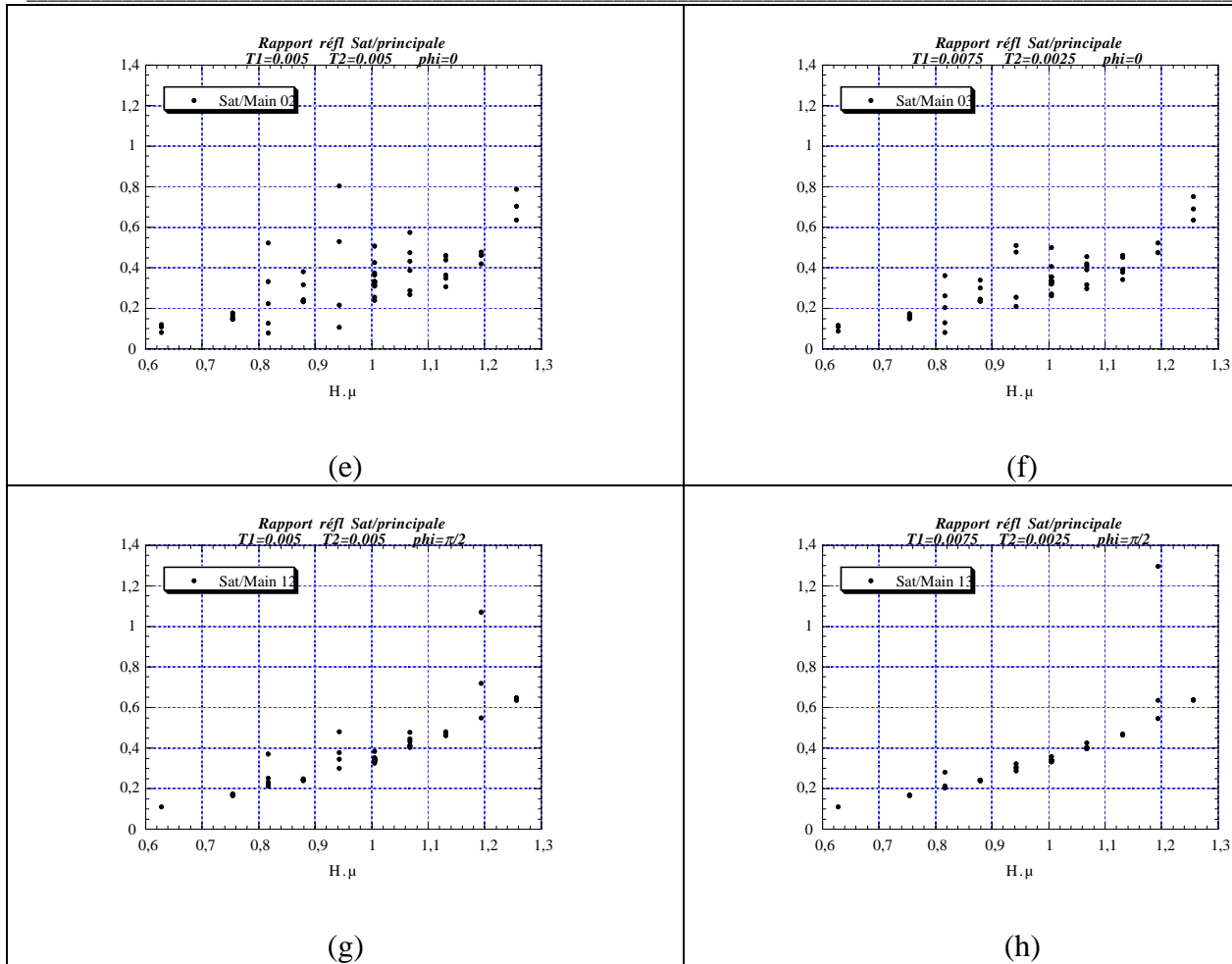


figure 26 : graphiques des rapports d'intensités des satellites et de la réflexion principale, observés sur la famille de satellites “+--”. Les courbes calculées et observées représentent  $\frac{I(\vec{H} + \vec{q}) + I(\vec{H} - \vec{q})}{2I(\vec{H})}$ , en fonction de  $2\pi\vec{H}\cdot\vec{\mu}$ .

Sur le graphe (b), la variation calculée du rapport des intensités suit le rapport des fonctions de Bessel, ce qui est normal car aucune tétramérisation n'est présente. Pour le graphe (c), la tétramérisation a été introduite, mais uniquement de manière commensurable ( $T_2=0$ ), et la variation des rapports d'intensités est exactement la même qu'en (b).

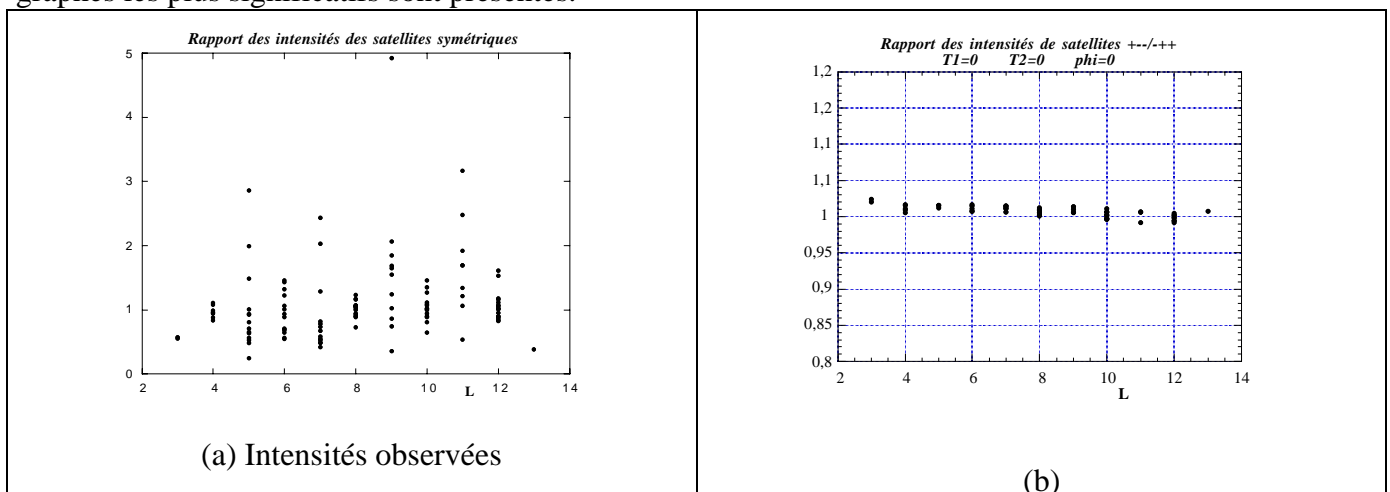
Pour les figures (d) à (h), le couplage entre les deux modulations a été introduit, via les paramètres  $T_2$  et  $\phi$ . L'effet qualitatif est une distribution des intensités autour de la courbe acoustique, d'autant plus importante que  $T_2$  est grand. En comparant les graphes (e) et (g), ainsi que (f) et (h), il semblerait que le déphasage  $\phi$  égal à  $90^\circ$  fasse diminuer fortement cette distribution. En fait, cet effet disparaît en traçant le rapport des intensités d'un seul satellite et de la réflexion principale, et non en utilisant la moyenne des réflexions satellites symétriques. Les couples de graphes (e) et (g), ainsi que (f) et (h), sont alors équivalents du point de vue de la distribution des points.

Sur les rapports d'intensités observées (a), la loi acoustique n'est effectivement pas rigoureusement suivie et les points présentent une distribution autour de cette loi. Mais cet écart est plus important que celui attendu du seul fait des incertitudes, qui sont de l'ordre de 5 à 10% suivant la réflexion. Nous pouvons donc considérer cela comme un indice –sinon une véritable preuve– de l'écart à la modulation acoustique.

En regardant de plus près ce graphe (a), il apparaît une systématique dans ces rapports d'intensités : l'abscisse  $2\pi\vec{H}\cdot\vec{\mu}$ ,  $\vec{\mu}$  étant approximativement égal à (0.01;0.01;0), est proportionnelle à  $h+k$ . Nous avons donc, en tenant compte de la condition d'extinction  $h+k+l=2n$ , une alternance sur l'axe des abscisses de réflexion avec  $l$  pair (par ex.  $2\pi\vec{H}\cdot\vec{\mu}=0.88$ ) et  $l$  impair ( $2\pi\vec{H}\cdot\vec{\mu}=0.82$ ). Or la distribution des intensités observées est (presque) systématiquement plus importante pour les  $l$  impairs que pour les  $l$  pairs. Et ce phénomène se retrouve dans les simulations (d) à (h). Il s'agit d'une indication plus spécifique de tétramérisation, car c'est effectivement (voir le §V.D.2.b) sur les réflexions de type  $l=2n+1$  que les modifications d'intensités doivent être les plus importantes à cause de la tétramérisation. Cette systématique correspond à celle observée sur les rapports d'intensités des satellites symétriques, où la distribution est plus grande pour les réflexions d'indice  $l$  impair.

**Rapport des intensités des satellites symétriques**  $\frac{I(\vec{H} + \vec{q})}{I(\vec{H} - \vec{q})}$

Pour une modulation purement acoustique, les intensités des satellites symétriques doivent être approximativement équivalentes, les seuls écarts provenant de la variation du facteur de diffusion atomique  $f_0(\vec{H} \pm \vec{q})$  et de la variation de  $2\pi(\vec{H} \pm \vec{q})\cdot\vec{\mu}$  dans la fonction de Bessel. Donc un écart entre ces deux intensités est également caractéristique d'une tétramérisation modulée. Ayant observé une systématique dans ces rapports, nous les avons calculés, ainsi que ceux observés sur la famille de satellite “+--” Les résultats de ces calculs sont présentés dans la figure 27. Seuls les graphes les plus significatifs sont présentés.



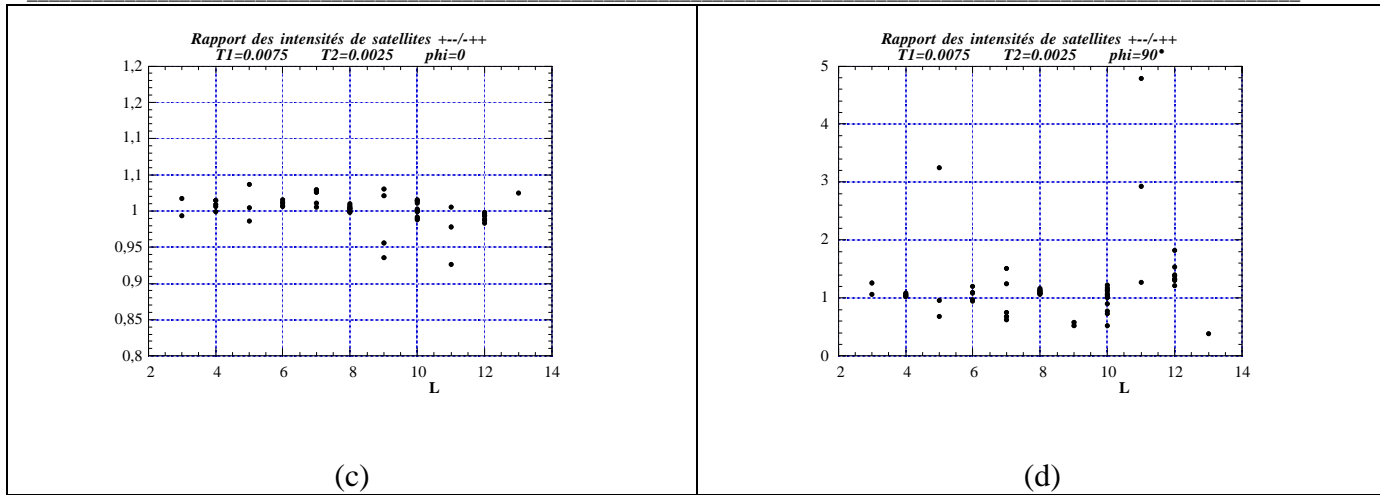


figure 27 : rapports (calculés et observés) des intensités des satellites symétriques d'ordre 1, pour les satellites “+-”.

Dans le calcul (b), seule la modulation acoustique est présente et les deux satellites sont donc d'intensités équivalentes. Par contre, en tenant compte d'une tétramérisation modulée (graphe (c)), les écarts sont notables, voire même très importants selon la valeur de la phase  $\phi$  choisie (graphe (d)). Ces simulations montrent également qu'en tenant compte de la modulation de la tétramérisation, les rapports d'intensités sont plus distribués pour les indices  $l$  impairs que les indices  $l$  pairs, ce qui correspond aux observations (graphe (a))

**Intensités intégrées**

Considérons la phase hypothétique correspondant à la 2<sup>ème</sup> approximation : modulation commensurable des atomes de tantale, comme présentée dans la figure 25, et modulation incommensurable purement acoustique. L'intensité intégrée (réflexion principale+satellites) est la même que celle de la réflexion principale de la phase non modulée. Calculons maintenant la contribution au facteur de structure des atomes de tantale, pour une modulation (§V.D.1.b) :

$$z = z_0 + \sqrt{2}T \sin\left(2\pi(y + z) + \frac{\pi}{4}\right) \tag{V- 21}$$

Les positions de tous les atomes de tantale deviennent donc :

(0 ; 0.5 ; -T) (0.5 ; 0 ; +T) (0.5 ; 0 ; 0.5-T) (0 ; 0.5 ; 0.5+T) pour Ta(1) et  
 (0 ; 0.5 ; 0.25-T) (0.5 ; 0 ; 0.25+T) (0.5 ; 0 ; 0.75-T) (0 ; 0.5 ; 0.75+T) pour Ta(2)

Le facteur de structure des seuls atomes de tantales est donc proportionnel à :

$$G = e^{i\pi(k-2lT)} + e^{i\pi(h+2lT)} + e^{i\pi(h+l-2lT)} + e^{i\pi(k+l+2lT)} + e^{i\pi(k+\frac{l}{2}-2lT)} + e^{i\pi(h+\frac{l}{2}+2lT)} + e^{i\pi(h-\frac{l}{2}-2lT)} + e^{i\pi(k-\frac{l}{2}+2lT)} \tag{V- 22}$$

soit à :

$$G = e^{2i\pi lT} \left[ e^{i\pi h} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+\frac{l}{2})} + e^{i\pi(k-\frac{l}{2})} \right] + e^{-2i\pi lT} \left[ e^{i\pi k} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+\frac{l}{2})} + e^{i\pi(h-\frac{l}{2})} \right] \tag{V- 23}$$

Ce qui peut également s'écrire :

$$G = e^{2i\pi lT} \left[ (-1)^h + (-1)^{k+l} + i^l \{ (-1)^h + (-1)^{k-l} \} \right] + e^{-2i\pi lT} \left[ (-1)^k + (-1)^{h+l} + i^l \{ (-1)^k + (-1)^{h-l} \} \right] \tag{V- 24}$$

Ou encore... (h, k et l étant des entiers):

$$G = \left[ 1 + (-1)^{h+k+l} \right] \left[ (-1)^h e^{2i\pi l T} (1 + i^l) + (-1)^k e^{-2i\pi l T} (1 + i^l) \right] \quad (\text{V- 25})$$

Nous retrouvons dans cette dernière équation la condition  $h+k+l \equiv 0[2]$ , et différents cas se présentent suivant la valeur de  $l$  :

- $l \equiv 0[4]$  :  $G = \pm 8 \cos(2\pi l T)$
- $l \equiv 2[4]$  :  $G = 0$
- $l \equiv 1[4]$  :  $G = \pm 4 (1 + i) \sin(2\pi l T)$
- $l \equiv 3[4]$  :  $G = \pm 4 (1 - i) \sin(2\pi l T)$

Cela permet de déduire la sensibilité des différentes réflexions à une tétramérisation des tantales : les réflexions pour  $l = 2n$  ne sont pas affectées par ces déplacements, les réflexions  $l = 4n$  sont peu affectées (sauf pour des indices  $l$  très grands), et c'est sur les réflexions avec  $l$  impair que les modifications les plus importantes doivent intervenir. Ces réflexions ne comportent aucune contribution des atomes de tantale à température ambiante, et sont donc des réflexions relativement faibles par rapport aux réflexions de type  $l = 4n$ . Les variations d'intensités devraient en être d'autant plus visibles.

Par conséquent ***la recherche de la tétramérisation par diffraction des rayons X passe par l'étude des réflexions de type  $l = 2n+1$ , avec  $l$  grand.***

#### V.D.2.b. *En diffraction anormale*

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, une tétramérisation (dans le modèle simple, commensurable) des atomes de tantale doit engendrer une contribution des atomes de tantale aux raies de type  $l = 2n+1$ , qui ne présentent pas cette contribution à température ambiante. La diffraction anormale est particulièrement intéressante pour ce type de phénomène, car elle permet de déterminer sélectivement quelle est la contribution d'un type d'atome au facteur de structure.

La mesure en diffraction anormale des réflexions  $l = 2n+1$  devrait donc permettre de prouver l'existence ou la non-existence d'une contribution du tantale à ces réflexions, et donc de tester l'existence d'une tétramérisation. La contribution des atomes de tantale étant proportionnelle à  $\sin(2\pi l T)$ , où  $T$  est l'amplitude de la tétramérisation, il est important de rechercher des réflexions avec un indice  $l$  grand, et qui sont en outre faibles pour que la contribution relative liée à la modulation soit la plus grande possible.

#### V.D.2.c. *Conclusion sur ces simulations*

Deux enseignements peuvent être tirés de ces simulations : tout d'abord, les simulations utilisant un modèle de tétramérisation incommensurable ont montré que les dissymétries d'intensités entre satellites symétriques pouvaient être dues au caractère incommensurable d'une tétramérisation des atomes de tantale. Effectivement dans un modèle de tétramérisation commensurable, aucune dissymétrie ne doit apparaître. De manière générale, ***cette dissymétrie est la signature d'une***

*modulation incommensurable non acoustique, particulièrement sur les réflexions d'indice  $l$  impair.*

Ensuite, le calcul de la contribution des atomes de tantale, dans un modèle simple de tétramérisation commensurable, a montré clairement que les réflexions d'indice  $l = 2n+1$  étaient le plus sensibles à la condensation des atomes. Ce résultat est parfaitement cohérent avec l'étude de la dissymétrie des intensités des satellites, et confirme l'importance des réflexions  $l = 2n+1$ . En outre, il indique que la contribution des atomes de tantale au facteur de structure des réflexions  $l = 2n+1$  est proportionnel à  $\sin(2\pi l T)$ , où  $T$  est l'amplitude des mouvements de condensation des atomes de Tantale. Ce sont donc sur ces réflexions d'indice  $l$  impair, avec  $l$  grand, et d'intensité faible que nous avons concentré nos efforts, particulièrement en diffraction anormale.

## ***V.E. Quantification de la tétramérisation***

### **V.E.1. En diffraction monochromatique au laboratoire**

#### ***Objectif***

Bien que nos mesures montrent des écarts notables, et dans certains cas systématiques, au modèle purement acoustique, celui-ci permet de rendre compte de la majeure partie des intensités des réflexions satellites. Cela est en particulier vrai tant que l'on ne considère pas les réflexions à trop grand indice  $l$ . Par conséquent, une mesure classique de diffraction, intégrant les intensités du pic principal et de ses satellites, devrait être une bonne approximation d'un modèle de cristal dans lequel la modulation acoustique est "effacée".

Même en considérant que la tétramérisation doit être incommensurable, les déplacements des atomes de tantale ne sont pas nécessairement nuls en moyenne. Dans l'équation (V-15) (§V.D.1.c), cela revient à supposer que  $T_1$  n'est pas nul. Dans ce cas, l'incommensurabilité de la tétramérisation serait simplement une modulation (liée au paramètre  $T_2$ ) de la position des atomes de tantale, autour d'une position moyenne condensée. Ce type de déplacement moyen doit être détectable dans un affinement monochromatique, sommant les intensités, tel que nous l'avons présenté.

#### ***Présentation de la collecte et correction d'absorption***

Nous avons ainsi enregistré un jeu de données de diffraction complet à basse température (100K), sur le diffractomètre à détecteur CCD du laboratoire (avec une anticathode d'Argent). Cette collecte a été réalisée, sur le cristal B, exactement dans les mêmes conditions que celle à température ambiante sur le même cristal, sans retirer le cristal. Ce dernier point est important pour la correction d'absorption. Effectivement la correction utilisée (SORTAV, §V.A.4.b), repose sur une minimisation de la différence entre les intensités des réflexions équivalentes. Or, nous ne connaissons pas le groupe d'espace à basse température. Effectuer la correction en utilisant le

groupe d'espace I422 à basse température pourrait ainsi ramener les réflexions à une symétrie I422, de manière artificielle.

Afin d'éviter cela, nous avons utilisé la collecte réalisée à température ambiante exactement dans les mêmes conditions, et nous avons calculé pour chacune des réflexions le coefficient entre l'intensité brute intégrée, et celle après correction par le programme SORTAV. Nous avons ensuite réutilisé ces coefficients pour corriger l'absorption sur les intensités mesurées à basse température. Effectivement, la géométrie étant la même, la correction d'absorption doit également être la même. Cela suppose que la forme du cristal ne varie pas lors de la descente en température, ce qui est raisonnable dans la mesure où les paramètres de maille se contractent d'environ 3‰ entre 300K et 100K.

La collecte complète, comprenant 92 images, chacune de 2° d'oscillation, a été enregistrée en 1h30, avec 7669 réflexions, dont 7350 observées.

### *Choix du groupe d'espace à basse température*

La recherche d'une modulation telle que celle proposée dans la figure 25, avec une tétramérisation des atomes de tantales en antiphase pour les chaînes adjacentes, implique la disparition de l'axe d'ordre 4 ( $4_z$ ) et des axes d'ordre 2 du plan de base ( $2_x$  et  $2_y$ ). Les symétries du groupe d'espace sont donc la translation indiquant le caractère centré de la structure, et l'axe  $2_z$ . Il s'agit donc du groupe I2. Ce groupe n'est pas présent sous cette forme parmi les 230 groupes d'espace, et correspond en fait au groupe monoclinique C2, via un changement de maille (voir la figure 20 et le §V.C.1.d).

Afin de ne pas devoir modifier la maille et donc les coordonnées des atomes, nous avons effectué les affinements à basse température en utilisant ce groupe "I2" non conventionnel, ce qui est permis par le programme JANA98.

### *Moyenne des réflexions équivalentes*

Nous avons ensuite moyenné les réflexions équivalentes, dans ce groupe d'espace, en obtenant 4340 réflexion indépendantes (4049 observées), avec un facteur de consistance interne :  $R_{\text{sym}}=3.54\%$  sur les réflexions observées.

Nous avons également testé d'autres symétries, ainsi dans le groupe I422, le facteur  $R_{\text{sym}}$  est de 5.26%, et en prenant le groupe I2 avec l'axe 2 parallèle à a ou b, le  $R_{\text{sym}}$  obtenu est de 4.24%. La petite valeur obtenue pour le facteur de consistance interne, comparée à ces autres groupes, est une indication que l'axe  $2_z$  est un élément de symétrie conservé à basse température.

### *Affinement*

Les affinements effectués avec cette symétrie à basse température convergent, mais quelles que soient les contraintes imposées aux mouvement des atomes de tantale (liberté de mouvement ou mouvement imposé sous la forme d'une tétramérisation), aucun déplacement significatif des atomes

de tantale n'a pu être mis en évidence. Le seul indice structural d'un mouvement longitudinal des atomes de tantale est donné par les facteurs d'agitation thermique  $u_{33}$  de ces atomes. Effectivement, l'ensemble des paramètres d'agitation thermique diminuent d'un facteur 2 entre la température ambiante et  $T=100K$ , à l'exception des paramètres  $u_{33}$  des atomes de tantale. Cela pourrait être la signature de mouvements selon l'axe  $z$ , mais ces mouvements étant, en moyenne, nuls.

### V.E.2. Étude en diffraction anormale dispersive, au seuil $L_{III}$ du tantale

Lors de nos expériences en diffraction dispersive sur  $(TaSe_4)_2I$ , nous avons constaté combien il était difficile d'intégrer avec précision les intensités des réflexions satellites, du fait de la proximité des satellites (figure 28). De ce fait, nous avons travaillé en mode SMAD afin de minimiser les phénomènes de recouvrements entre pics, et notamment entre le pic principal et les satellites.

Le protocole utilisé est celui qui a été décrit dans le chapitre II : le cristal de  $(TaSe_4)_2I$  a été placé en réflexion au foyer du faisceau, puis une oscillation a permis d'enregistrer les images sur une grande plaque image. Le cristal était refroidi à  $T=100K$  par un jet froid. Un exemple d'image complète obtenue (à température ambiante) est présenté dans le chapitre II. Un agrandissement d'une image autour d'une réflexion est présenté dans la figure 28.

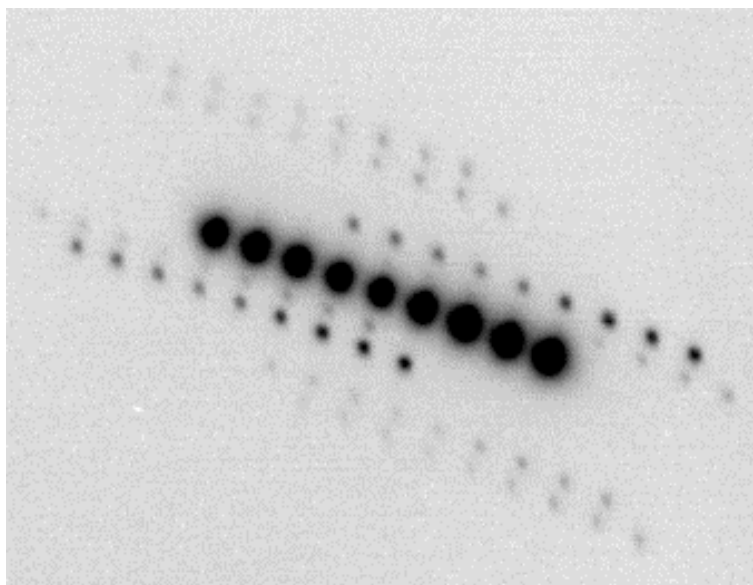


figure 28 : réflexion principale et satellites enregistrés en mode SMAD avec 9 longueurs d'onde.

Les intégrations des raies ont été effectuées avec le programme DAD, en utilisant la méthode de croissance de graine avec des boîtes d'intégration complémentaires pour séparer les différentes réflexions entre elles.

La correction d'absorption a été faite en utilisant des moyennes d'intensités mesurées à température ambiante sur des réflexions d'indice  $l \neq 4n$ . Deux exemples d'intensités de réflexions principales sont donnés dans la figure 29. De manière générale, pour les réflexions principales



d'indice  $l \neq 4n$ , nous n'avons pas observé de variations anormales. Mais il faut noter que nous n'avons pas pu mesurer des réflexions d'indice  $l$  grand, le plus grand indice  $l$  des réflexions mesurées étant égal à 7. Par contre les raies  $l = 4n$  présentent la contribution anormale forte, attendue, des atomes de tantale.

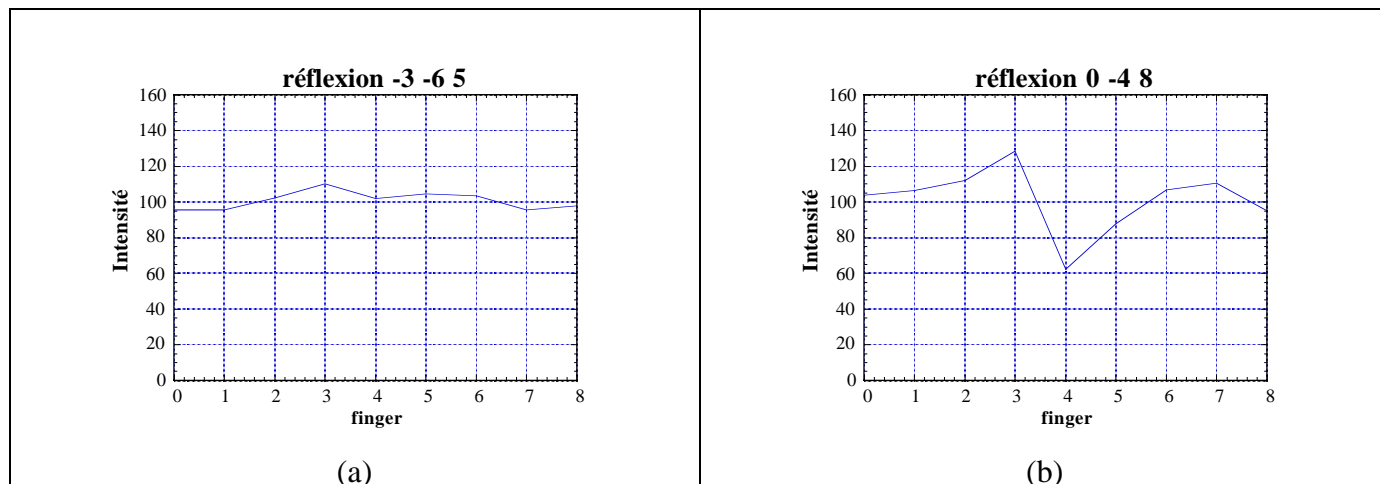
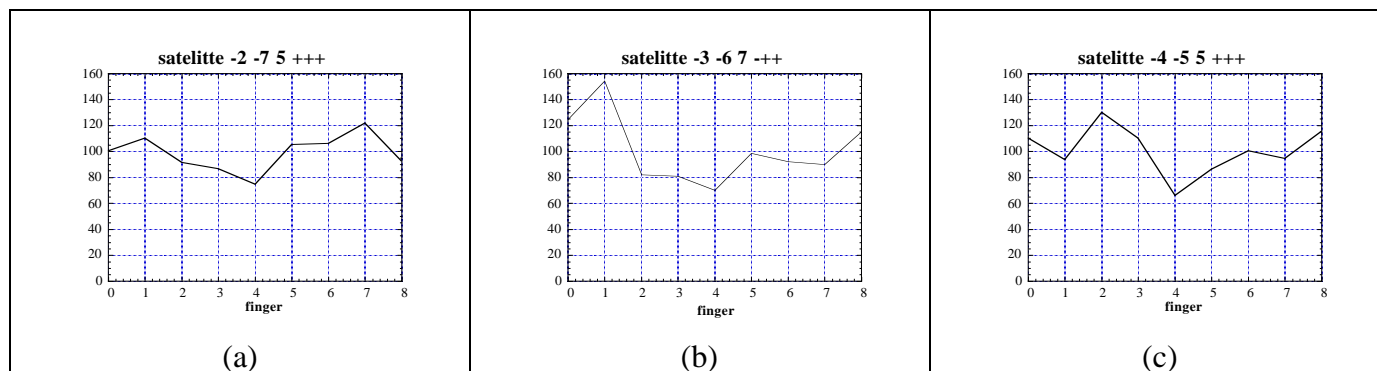


figure 29 : intensités observées pour deux réflexions principales, après correction d'absorption, à basse température. Les longueurs d'onde vont de la plus petite à la plus grande autour du seuil  $L_{III}$  du tantale, du finger 0 au finger 8. Le finger n°5 est situé au point d'inflexion de la courbe d'absorption du tantale.

L'absence de signal anomal notable sur les réflexions principales d'indice  $l$  impair n'est pas nécessairement la signature d'une absence de mouvements des atomes de tantale le long des chaînes. En effet, l'intensité mesurée sur le pic principal est la moyenne des intensités des pics principaux correspondant aux différents domaines. Il est ainsi possible qu'un signal anomal soit présent sur un domaine, mais soit en moyenne nul sur l'ensemble des domaines. C'est pour cette raison qu'il est intéressant de mesurer les intensités des réflexions satellites qui, elles, correspondent à un seul domaine. Des exemples d'intensités enregistrées sur différents satellites sont présentés en figure 30.



---

*figure 30 : intensités de quelques réflexions satellites enregistrées en mode SMAD. Les longueurs d'onde vont de la plus petite à la plus grande, du finger 0 au finger 8.*

Les intensités mesurées sur les réflexions satellites montrent diverses variations, et de fait il s'est avéré difficile d'extraire des signaux anomaux clairs des intensités en fonction de la longueur d'onde. Cela est dû à plusieurs facteurs :

- *Incertitude de la mesure sur le "finger" central* : la longueur d'onde la plus importante pour la détection d'un signal anormal est celle située au centre. Or il se trouve que c'est celle pour laquelle l'absorption est la plus forte, donc celle d'intensité la plus faible. C'est donc celle sur laquelle l'incertitude de mesure est la plus grande. Cela est accentué par le haut niveau de bruit et la proximité des autres pics, qui rend l'intégration difficile.
- *Effets de domaines avec l'absorption* : lors d'une expérience au seuil  $L_{III}$  du tantale, la profondeur de pénétration du faisceau passe de 10  $\mu\text{m}$  avant seuil à 5  $\mu\text{m}$  après seuil. Or il est possible que la population des domaines change avec la profondeur dans le matériau. Nous sommes d'autant plus sensibles à cet effet que le foyer est de petite taille, ce qui nous empêche de moyenner en faisant diffracter une partie importante de la surface du cristal. Cela peut créer une diminution forte de l'intensité d'un domaine au passage du seuil, ce qui est équivalent à un signal anormal de type f".
- *Impossibilité de mesurer les 8 satellites sur une même réflexion* : pour la quasi totalité des réflexions, la géométrie des satellites et la nature dispersive du faisceau implique que plusieurs satellites sont trop proches de la réflexion mère pour pouvoir être intégrés. De fait, il n'a jamais été possible de mesurer plus de 4 à 6 réflexions sur les 9.

Pour ces diverses raisons, nous n'avons pas réussi à mesurer un signal anormal fiable sur l'ensemble des satellites mesurés (plus de 100 satellites autour de plusieurs dizaines de réflexions principales). En soit l'expérience de diffraction dispersive a bien fonctionné avec un protocole (mesures en mode SMAD) adéquat, des intensités reproductibles. Mais les problèmes sont venus du matériau, pour lequel (i) la proximité importante des pics intenses (contenant peu d'information) et des pics faibles (contenant l'information sélective recherchée) et (ii) les effets de domaines, ont rendu l'expérience difficile à réaliser quantitativement. En d'autres termes, les expériences de diffraction dispersive sont opérationnelles (voir l'exemple de phasage réalisé à température ambiante durant la même expérience, à la fin du chapitre II), mais le choix du matériau s'avère crucial pour la réussite de l'expérience.

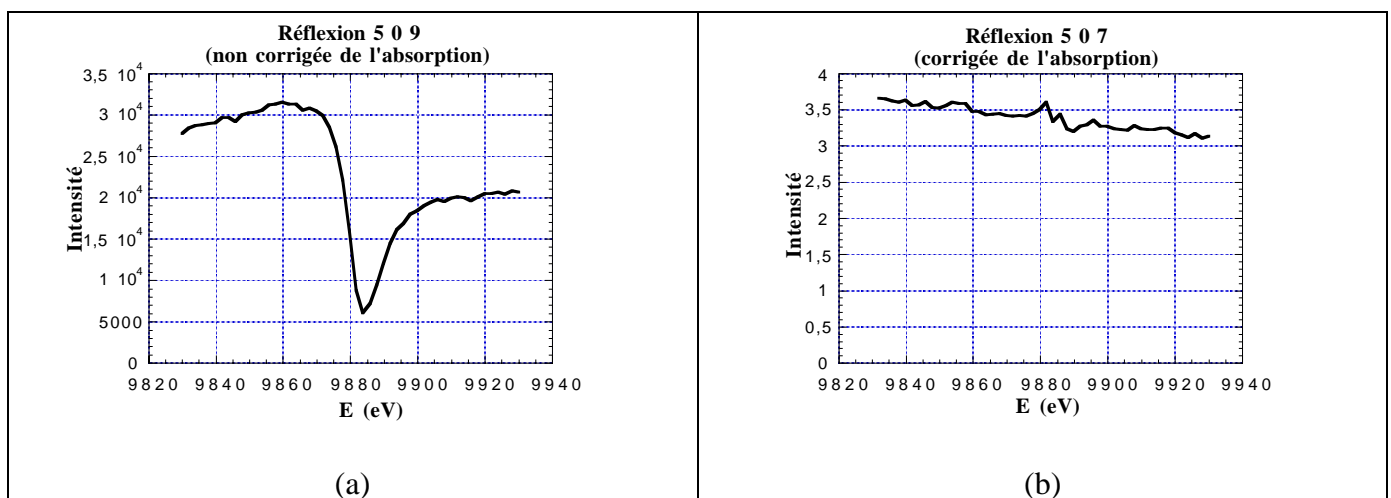
### V.E.3. Étude en diffraction anormale monochromatique

Les différentes expériences ayant donné des informations substantielles sur la structure du matériau à basse température (structure en domaines mono- $q$ ), et ayant indiqué clairement quelles étaient les réflexions sensibles à mesurer en diffraction anormale, nous avons effectué une dernière expérience sur la ligne D2AM au début du mois de septembre 1999. L'expérience s'étant terminée le 7 septembre 1999, les informations présentées ici ne sont qu'une première analyse des résultats, mais ils sont déjà substantiels.

#### V.E.3.a. Mesures à température ambiante

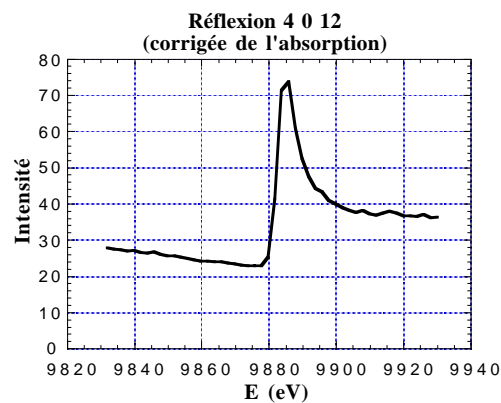
Durant cette expérience, nous avons utilisé le même cristal (avec de large faces) que celui utilisé pour toutes les expériences synchrotron (figure 4). Souhaitant mesurer des réflexions de haut indice  $l$ , nous avons décidé de travailler sur la face  $[1\ 0\ 1]$ . Bien que de dimensions réduite ( $500 \times 1000\ \mu\text{m}^2$ ), elle nous permettait d'accéder à de nombreuses réflexions dans des directions allant de l'axe  $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$  à l'axe  $\langle 0\ 0\ 1 \rangle$ .

Après avoir aligné le faisceau et calibré l'énergie grâce à la mesure d'un seuil d'absorption d'une feuille de tantale, nous avons commencé par mesurer les intensités des réflexions, sur une gamme de longueur d'onde allant de 9830 à 9930 eV, par pas de 2 eV, le seuil d'absorption étant situé à 9881 eV. Le but de ces mesures à température ambiante était, d'une part, de vérifier que les spectres mesurés correspondaient bien à la structure connue (de manière à confirmer toute observation faite ensuite à basse température), et d'autre part de mesurer des réflexions ne comportant pas de contribution anormale du tantale, et pouvant donc servir pour une correction d'absorption. Effectivement (voir le chapitre III), il suffit de normaliser toutes les réflexions par une réflexion ne comportant pas de contribution du tantale pour effectuer la correction d'absorption.<sup>24</sup> Des exemples de ces réflexions enregistrées à température ambiante sont donnés en figure 31.



<sup>24</sup> A l'exception du terme géométrique de la correction d'absorption (voir chapitre III), mais celui-ci ne fait que rajouter une faible pente au spectre.

figure 31 : réflexions enregistrées à température ambiante au seuil d'absorption du tantale. (a) réflexion [5 0 9], sans correction d'absorption. Cette réflexion ne comporte pas de contribution anormale des atomes de tantale, et a été utilisée pour normaliser et corriger de l'absorption toutes les réflexions de cette expérience. (b) réflexion corrigée : sans contribution anormale, l'intensité est constante, avec une faible pente résiduelle. (c) réflexion corrigée d'indice  $l=4n$ , avec une contribution des atomes de tantale.



(c)

### V.E.3.b. Mesures à basse température

Après ces mesures à température ambiante, le cristal a été refroidi à 50 K, à l'aide du cryostat à hélium de la ligne D2AM. Après avoir réaligné l'échantillon (du fait de la contraction du système), nous avons ensuite déterminé la matrice d'orientation du cristal à basse température, puis nous avons mesuré les intensités au voisinage du seuil pour plusieurs réflexions, chacune avec leur 8 satellites.

Les réflexions sélectionnées en priorité pour ces mesures ont été celles pour lesquelles les modèles (§V.D.2.b) prédisaient une sensibilité importante à une tétramérisation des atomes de tantale, i.e. des réflexions d'indice  $l$  grand, avec  $l$  impair. Nous allons maintenant présenter les différentes intensités obtenues pour plusieurs réflexions, avant de commenter la systématique observée sur les variations anormales.

Pour une meilleure interprétation, les intensités des réflexions satellites sont présentées autour des réflexions principales, exactement comme ces satellites sont disposés autour du pic principal dans l'espace réciproque. Toutes les réflexions présentées ici (principales et satellites) sont à la même échelle d'intensité, et ont été corrigées d'absorption. Les variations d'intensités observées ne sont donc dues qu'à des effets anormaux ou à des "glitches" (diffraction multiple, particulièrement sur les réflexions faibles).

Les satellites sont indexés suivant la convention déjà utilisée, en n'indiquant que les signes des composantes incommensurables du vecteur de modulation, i.e. "++-" pour le satellite situé en (+.048 ; .+048 ; -.0805).

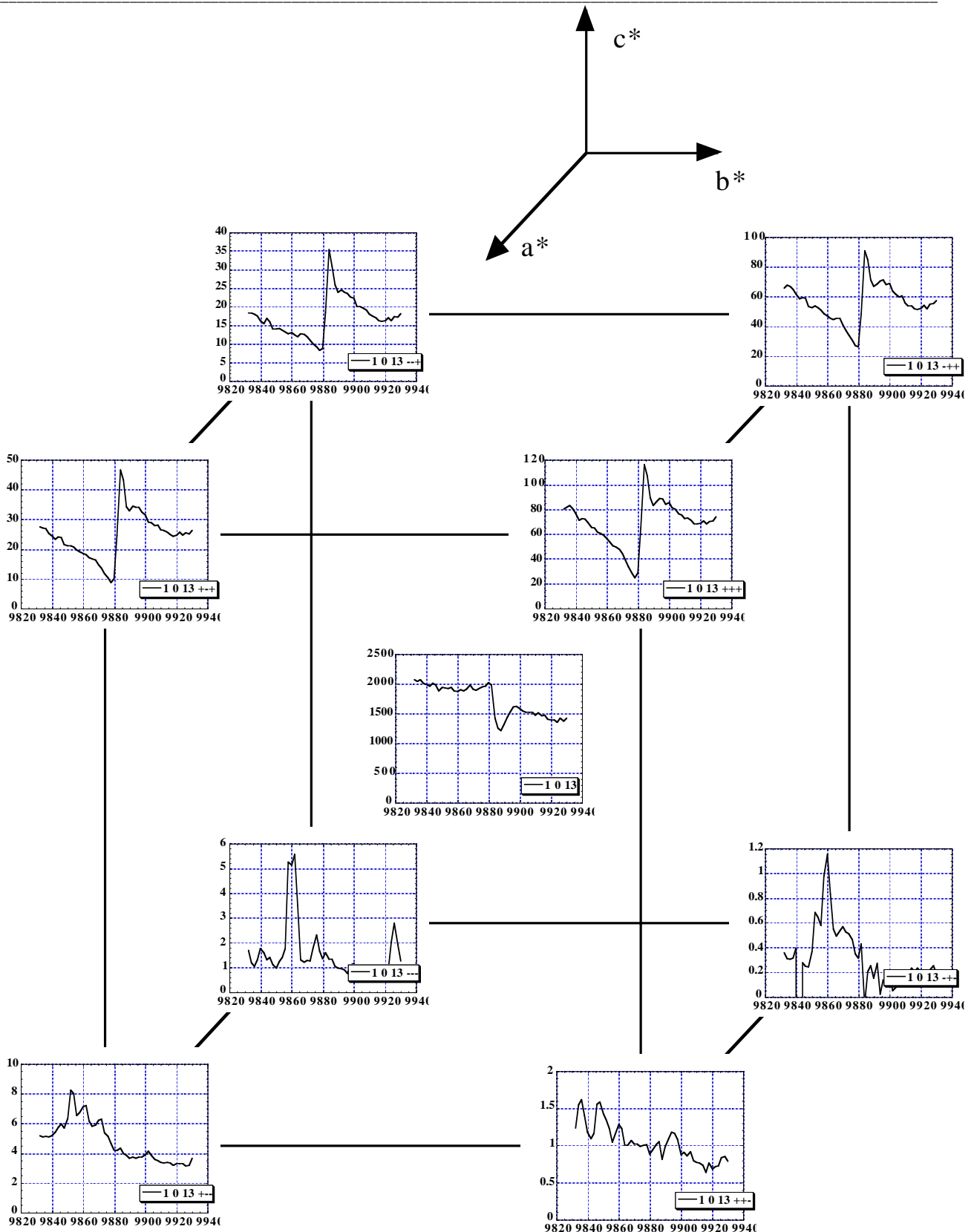


figure 32 : intensités de la réflexion 1 0 13 et de ses satellites, en fonction de l'énergie. Seuls les satellites pour lesquels la composante  $q_c$  du vecteur de modulation est positive (+.08) présentent une variation anormale importante. Ce sont les satellites les plus intenses.

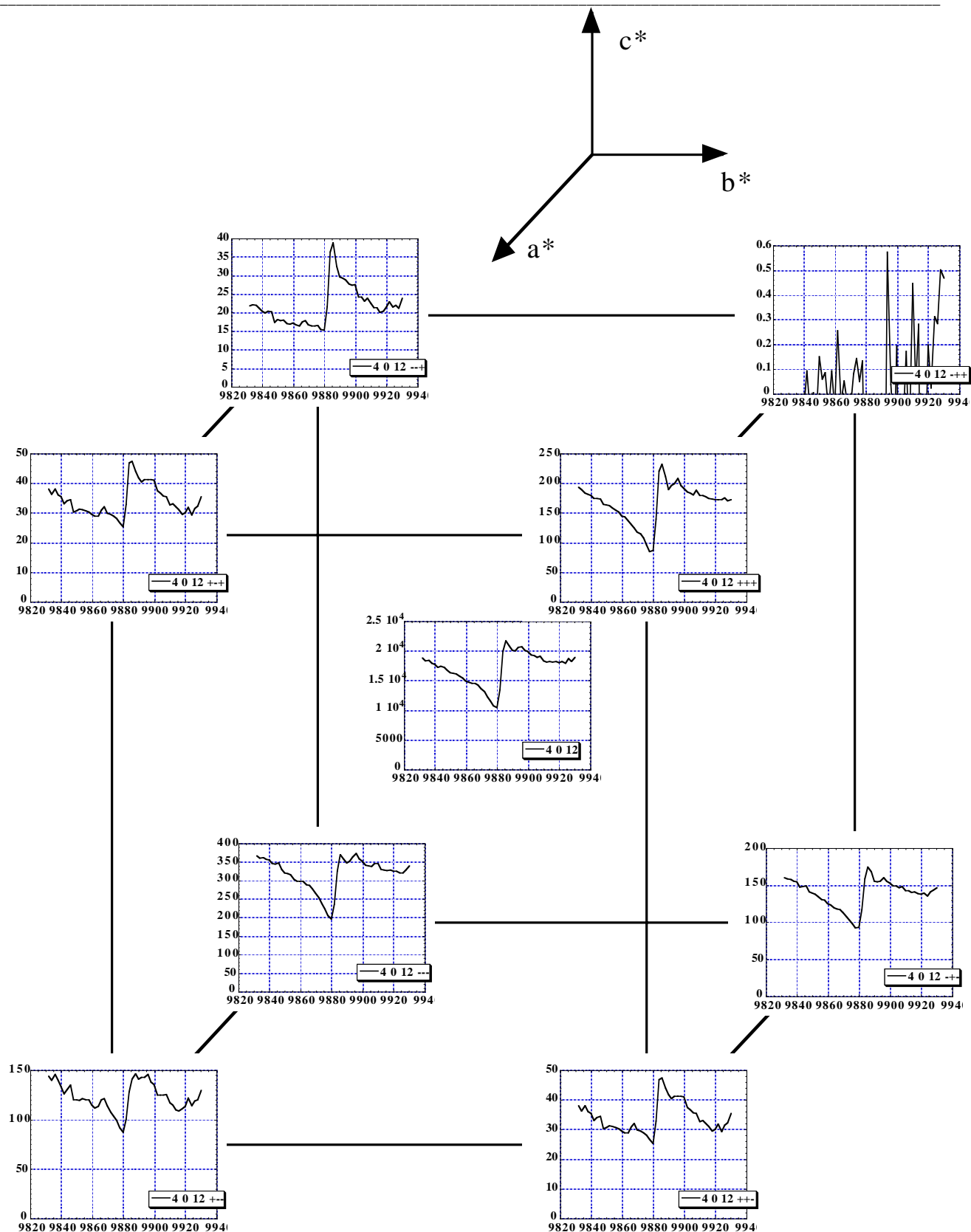


figure 33 : intensités de la réflexion 4 0 12 et de ses satellites, en fonction de l'énergie. Les signal anomal est semblable pour l'ensemble des réflexions. La raie "-+-" a mal été enregistrée par erreur, donnant un signal nul.

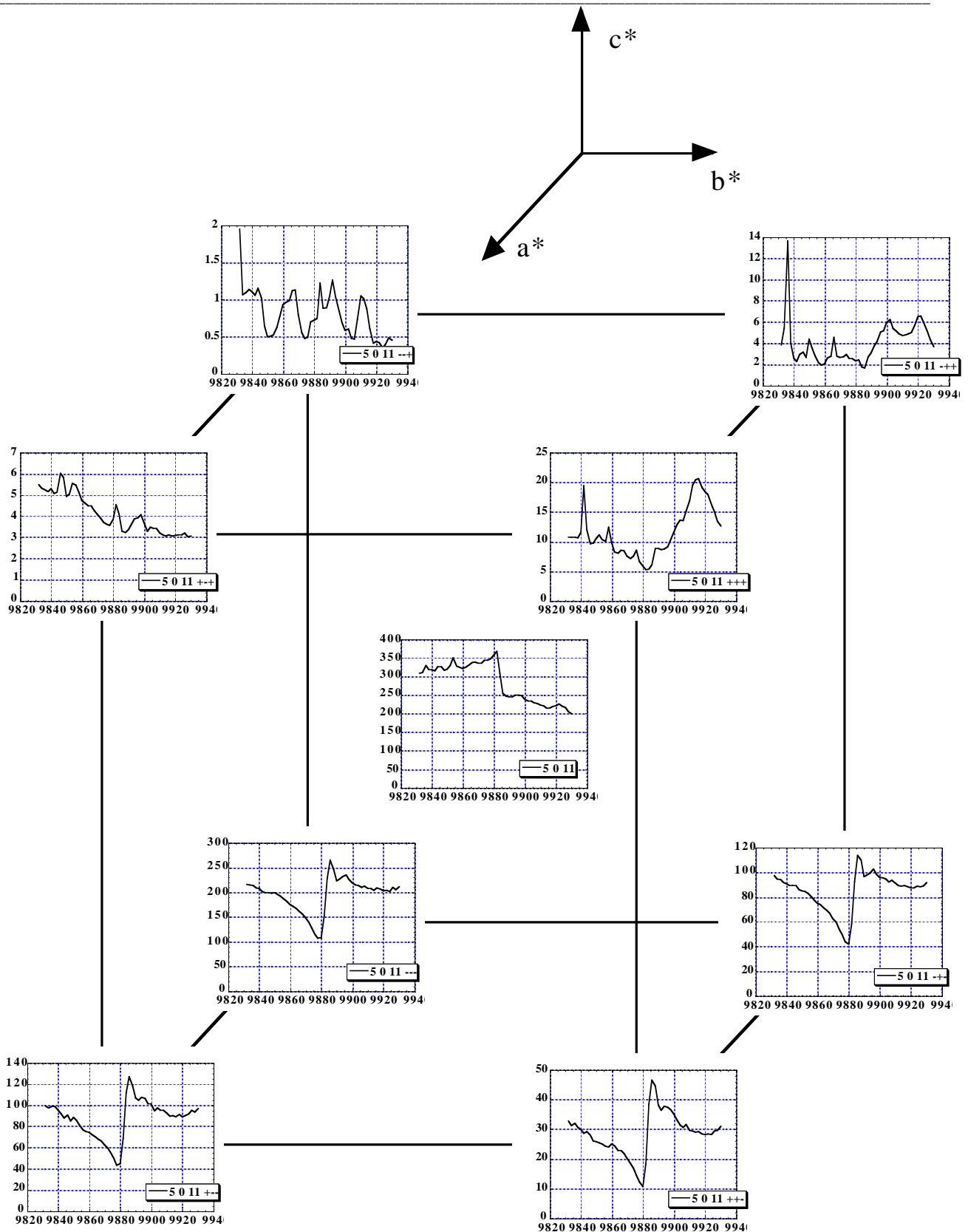


figure 34 : intensités de la réflexion 5 0 11 et de ses satellites, en fonction de l'énergie. Seuls les satellites pour lesquels la composante  $q_c$  du vecteur de modulation est négative (-.08) présentent une variation anormale importante. Ces satellites sont également les plus intenses.

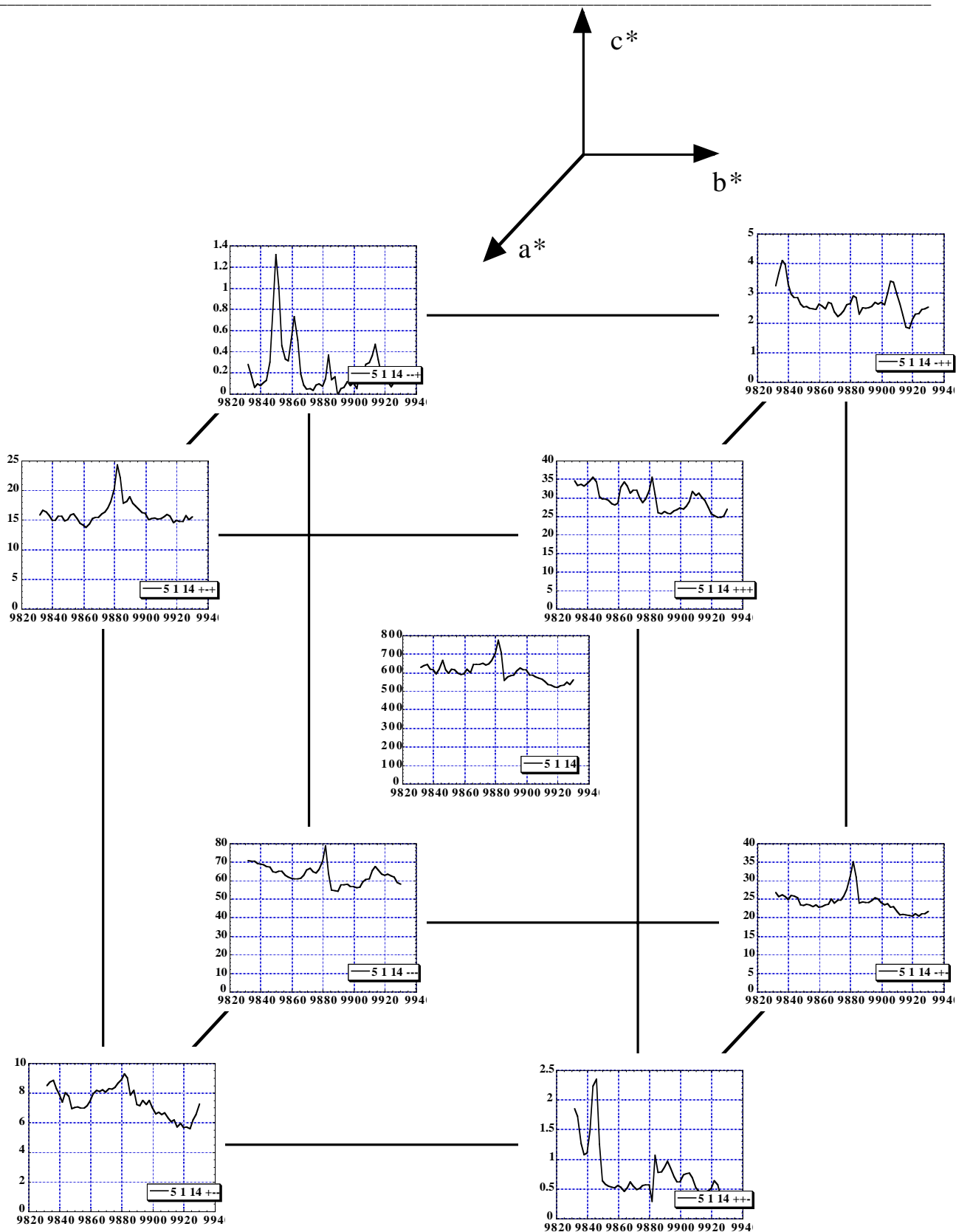


figure 35 : intensités de la réflexion 5 1 14. Les réflexions présentent très peu de signal anormal. En faisant abstraction des réflexions présentant de nombreux “glitches”, les variations anormales sont très semblables pour toutes les réflexions.



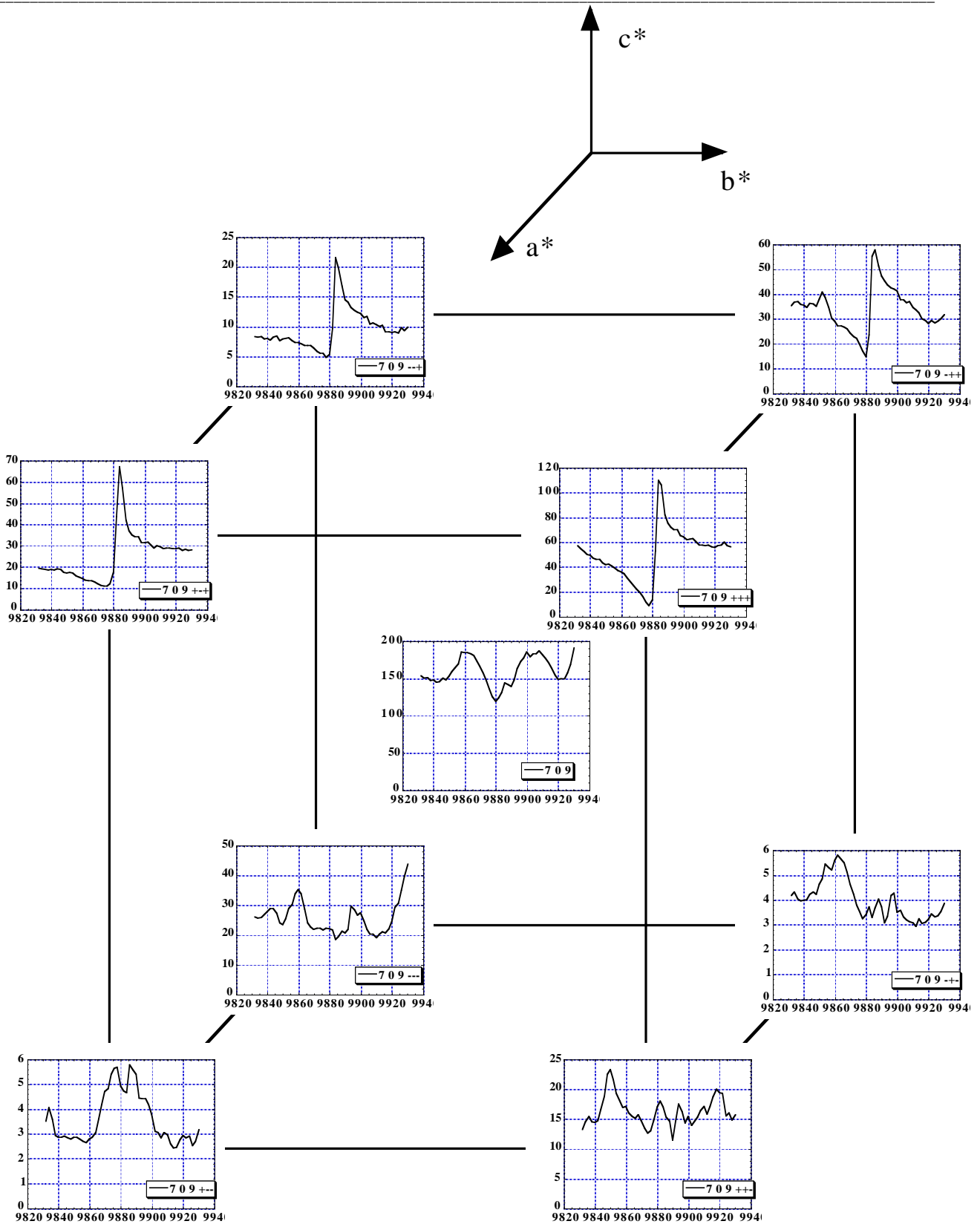


figure 36 : intensités de la réflexion 709 et de ses satellites, en fonction de l'énergie. Seuls les satellites pour lesquels la composante  $q_c$  du vecteur de modulation est positive (+.08) présentent une variation anormale importante. Ces satellites sont, là encore, les plus intenses.

### V.E.3.c. Analyse qualitative des intensités à basse température

#### **Raie $l = 4n$**

Sur la réflexion présentée (figure 33), les variations anormales de l'intensité sont pour les satellites, en première approximation, assez semblables à celles de la réflexion-mère. Il est normal d'observer une contribution des atomes de tantale au facteur de structure, puisque celle-ci est déjà présente à température ambiante pour les réflexions  $l=4n$ . Le fait que les satellites montrent le même type de variations confirme la présence d'une composante acoustique de modulation. Avec une modulation acoustique, les réflexions satellites doivent avoir exactement les mêmes variations anormales que la réflexion-mère

#### **Raie $l = 4n+2$**

Les observations pour la réflexion [5 1 14] confirment également la présence d'une modulation acoustique, puisque les réflexions satellites présentent le même spectre anomal très faible que la réflexion-mère (là encore, en 1<sup>ère</sup> approximation). Par contre, la contribution anormale des atomes de tantale n'est pas présente à température ambiante, et elle correspond donc à un déplacement des atomes de tantale. Cette contribution reste néanmoins limitée.

#### **Raies $l = 4n+1$ et $4n+3$**

Ce sont ces réflexions qui sont le plus intéressantes. Les observations sont les suivantes :

- **Le signal anomal est faible pour toutes les réflexions principales**
- Pour les raies  $l = 4n+1$ , **ce sont les 4 satellites avec une composante du vecteur incommensurables selon  $c^*$  positive ( $q_c=+.08$ ) qui sont (i) les plus intenses et (ii) présentent une contribution anormale importante.**
- Pour les raies  $l = 4n-1$ , c'est le contraire : **ce sont les satellites avec  $q_c=-.08$  qui sont les plus intenses et présentent une contribution anormale importante.**

Ces observations permettent de conclure, à un niveau qualitatif, sur la nature de la modulation : effectivement, le vecteur de modulation attendu pour les atomes de tantale est [1 0 1] ou [0 1 1] (cf. §V.D.1.b). Or, alors que la contribution des atomes de tantales n'existe à température ambiante que pour les raies  $l = 4n$ , **on observe une contribution des atomes de tantales pour les indices  $l = 4n + 1.08$  et  $l = 4n - 1.08$ .**

**Cette contribution est la preuve qu'il existe une modulation des positions des atomes de tantale avec une composante selon  $c^*$  qui vaut 1.08**, i.e. une modulation qui correspond à une tétramérisation (elle est proche de 1 selon l'axe  $c^*$ ) et qui est en outre incommensurable.

Un schéma expliquant la géométrie des deux modulations est présenté dans la figure 37

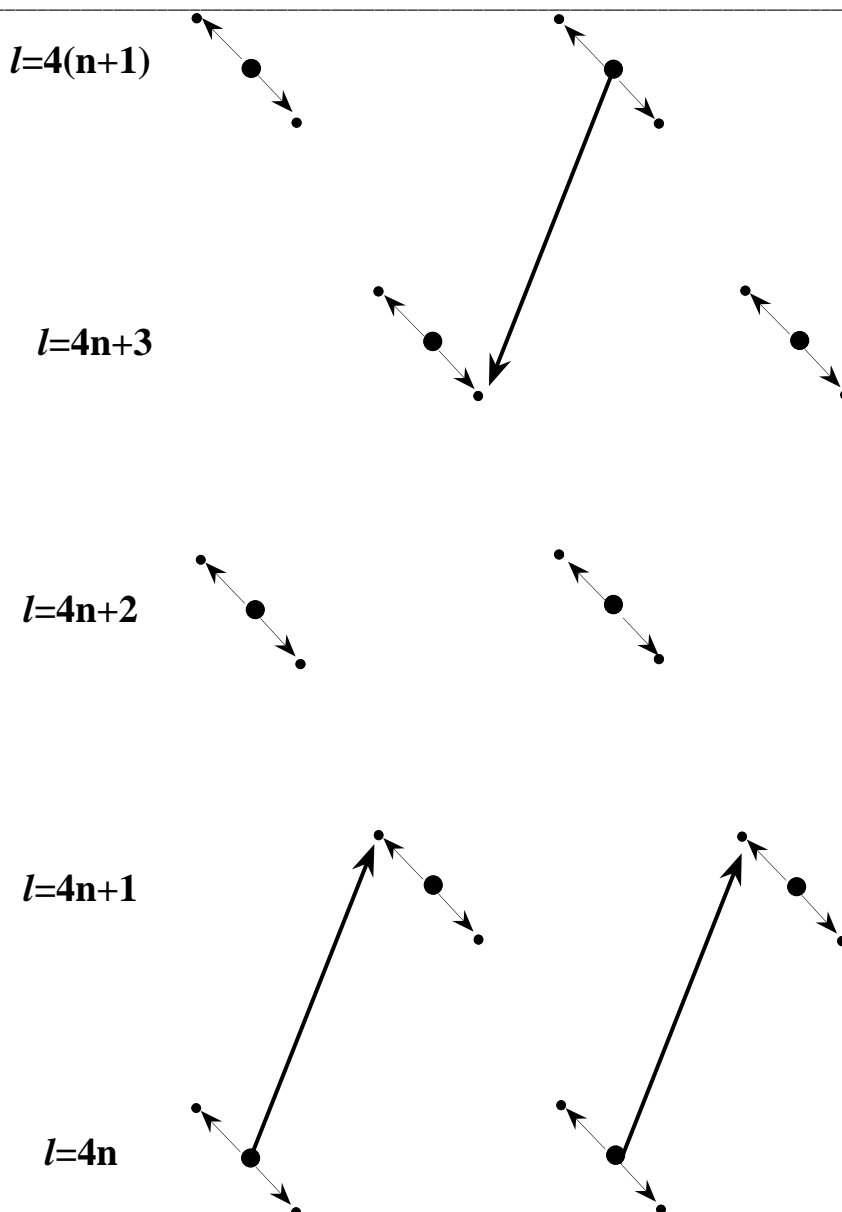


figure 37 : description de la coexistence des deux modulations dans  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ . Une approche simple des structures modulées consiste à dire que chaque réflexion de la phase non modulée “transfère” une partie de son facteur de structure aux réflexions satellites. Le schéma présente ici ces reports de facteur de structure sous forme de flèches. Les petites flèches indiquent les reports liés à la modulation acoustique, qui concernent toutes les réflexions et tous les atomes. Les grandes flèches indiquent le report de contributions des atomes de tantale liés à une modulation de vecteur  $[1\ 0\ 1]$ . Seules les raies  $l = 4n$  ont une contribution des atomes de tantale dans la phase non modulées, et se sont donc les seules à pouvoir “transférer” une contribution de ces atomes. (note : cette analyse qualitative peut également être faite en considérant séparément les atomes  $\text{Ta}_1$  et  $\text{Ta}_2$ , i.e. les deux modes  $B_2$  et  $B_1$ . Il faut alors également tenir compte des contributions en provenance des raies en  $4n+2$ . L'analyse (non présentée dans cette thèse) aboutit toujours à l'existence d'un vecteur de modulation de composante égale à 1 selon  $c^*$ ).

### V.E.3.d. Évaluation du modèle obtenu

Une grande partie des phénomènes observés en diffraction sont expliqués par ce modèle, qui correspond en outre qualitativement au modèle physique proposé par Lorenzo *et al.* (1998)

#### **Existence de la composante acoustique**

Le nouveau vecteur de modulation mis en évidence ne remet pas en cause l'existence de la composante acoustique. Effectivement sur les réflexions de type  $l = 4n+2$  et  $l = 4n$ , les intensités des satellites ainsi que leurs variations anormales sont semblables à celles de la réflexion mère, ce qui correspond à une modulation acoustique.

#### **Existence d'un couplage entre les modes de tétramérisation et acoustique**

Le vecteur de modulation observé est égal à  $\vec{q}_T + \vec{q}$ , et est donc incommensurable. Ce point est important car un couplage entre le mode de condensation des atomes et le mode acoustique ne peut exister, d'après le modèle physique de la transition, que si cette condensation est incommensurable.

#### **Rapports des intensités des satellites symétriques**

Cette modulation permet d'expliquer la dissymétrie observée sur les intensités des satellites. Effectivement, si l'on considère par exemple les satellites autour d'une réflexion en  $l = 4n+1$ . Les satellites en  $l = 4n+1+0.8$  ont une contribution en provenance d'une raie forte (en  $l = 4n$ ), et avec une contribution des atomes de tantale. Cela explique que cette réflexion soit plus forte que son "symétrique" en  $l = 4n+1-0.8$ . Cela explique également que cette dissymétrie n'existe que pour les réflexions d'indice  $l$  impair.

#### **Note sur l'existence d'une contribution anormale aux réflexions-mères d'indice $l \neq 4n$**

Les explications phénoménologiques simples données ici, de transfert d'intensité des raies  $l=4n$  aux autres réflexions, représentent une approche simplifiée de la double modulation existant dans le matériau. En particulier, elle ne peut expliquer l'existence de la contribution du tantale aux réflexions-mères pour  $l \neq 4n$ . Or cette contribution, bien que plus faible que pour les satellites en  $l = 4 \pm 1.08$ , existe sans ambiguïté d'après les mesures anormales présentées ici.

En fait, cette contribution est prise en compte par le modèle complet tenant compte de la tétramérisation. Effectivement, lors des simulations effectuées sur une supermaille (§V.D.2), lorsque le couplage incorporé au modèle n'était pas nul (i.e.  $T_2 \neq 0$ ), une contribution des atomes de tantale aux réflexions de type  $l = 4n+2$  était observée. Celle-ci était nettement plus faible que pour les réflexions  $l = 4n \pm 1$ , mais nettement présente. Il n'y a donc pas d'observation qui remette en cause le modèle de modulation à deux composantes présenté ici.

#### **Remarque sur l'utilisation d'un vecteur de modulation de composantes supérieures à 1**

L'utilisation du vecteur  $\vec{q}_T + \vec{q}$  comme vecteur de modulation des atomes peut surprendre, car dans la mesure où  $\vec{q}_T$  est commensurable avec le réseau cristallin, ce vecteur  $\vec{q}_T + \vec{q}$  est "équivalent" à un vecteur  $\vec{q}$ . En fait cette affirmation est exacte d'un point de vue théorique, mais inadéquate dans la pratique. Il est effectivement possible d'écrire le déplacement de l'atome  $i$  selon la direction  $z$  selon deux formes :

$$\text{Soit avec le vecteur } \vec{q}_T + \vec{q} : \quad dz_i = \sqrt{2}T \sin\left(2\pi(\vec{q}_T + \vec{q}) \cdot \vec{r}_i + \frac{\pi}{4}\right)$$

$$\text{ou avec le seul vecteur } \vec{q} : \quad dz_i = \sqrt{2}T \sin\left(2\pi\vec{q} \cdot \vec{r}_i + \frac{\pi}{4} + \varphi_i\right)$$

les deux descriptions sont équivalentes, pour vu que :  $\varphi_i = 2\pi\vec{q}_T \cdot \vec{r}_i$

La différence majeure entre les deux modélisations est que, dans le deuxième cas, la description d'une tétramérisation requiert une phase  $\varphi_i$  pour chaque atome. Alors que la première modélisation est plus représentative des déplacements physiques de atomes, et ne demande donc que la détermination de l'amplitude de la tétramérisation. Dans la pratique, cela veut dire qu'un affinement des paramètres de déplacements à basse température a peu de chance d'aboutir en utilisant comme seul vecteur de modulation le vecteur observé  $\vec{q}$ , car il y a alors trop de paramètres à affiner.

Cela peut expliquer le nombre d'années qui a été nécessaire pour mettre en évidence cette tétramérisation, et cela montre l'intérêt dans cette étude de la diffraction anormale, qui extrait d'une manière spécifique les déplacements des atomes de tantale.

## V.F. Conclusion et perspectives

(TaSe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>I est un composé étudié depuis de nombreuses années pour ses propriétés physiques particulières. Pour ce matériau unidimensionnel, une transition de type Peierls était attendue, mais d'un point de vue structural, seule une modulation acoustique avait pu être mise en évidence jusqu'à ce jour. Un modèle, proposé par Lorenzo *et al*(1998) permettait d'expliquer la présence de cette modulation acoustique par un couplage avec une tétramérisation des atomes de tantale, mais l'existence de cette tétramérisation n'avait pas été prouvée. Nous avons donc essayé d'étudier la structure à basse température de (TaSe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>I, en recherchant de manière spécifique les déplacements des atomes de tantale.

Nous avons caractérisé nos échantillons à température ambiante par des enregistrements classiques de diffraction X, et la structure affinée a montré l'existence d'un défaut d'iode, associé à un déplacement d'iode après chaque création de lacune.

Ensuite, la première étape de l'étude de la structure à basse température a consisté à refaire une évaluation du modèle acoustique proposé pour ce matériau. Nous avons ainsi pu confirmer l'existence du mode acoustique de déplacement des atomes, avec une polarisation perpendiculaire aux chaînes. La structure en domaines présentant une seule modulation acoustique a également été

---

mise en évidence. Nous avons également montré que cette composante de modulation ne pouvait expliquer l'ensemble des intensités observées pour les satellites, en particulier la dissymétrie observée dans les intensités des satellites sur les réflexions  $l = 4n \pm 1$ .

Ensuite, nous avons procédé à plusieurs simulations de complexité croissante, tenant compte progressivement des contraintes du modèle physique, afin de déterminer quelles étaient les réflexions les plus sensibles au mode de condensation des atomes de tantale. Nous avons ainsi montré que l'étude des réflexions  $l = 4n \pm 1$ , d'intensité faible, et d'indice  $l$  grand, devaient montrer une contribution des atomes de tantale à leur facteur de structure s'il y avait une tétramérisation.

C'est la diffraction anormale, permettant de sonder spécifiquement les contributions de atomes de tantale aux différentes réflexions, qui a permis de mettre en évidence le vecteur de condensation incommensurable des atomes de tantale, en conformité avec le modèle physique, expliquant alors simplement l'ensemble des intensités de diffraction.

## Bibliographie

- Alcock, N. W., Pawley, G. S., Rourke, C. P. et Levine, M. R. (1972), *An Improvement in the Algorithm for Absorption Correction by the Analytical Method*, Acta Cryst. **A28**, 440.
- Blessing, R. H. (1995), *An empirical correction for absorption anisotropy*, Acta Cryst. **A51**, 33-38.
- D2AM : [http://www.esrf.fr/exp\\_facilities/BM2A/handbook.html](http://www.esrf.fr/exp_facilities/BM2A/handbook.html).
- De Meulanaer, J. et Tompa, H. (1965), *The Absorption Correction in Crystal Structure Analysis*, Acta Cryst. **19**, 1014.
- Ferrer, J.-L., Simon, J.-P., Berar, J.-F., Caillot, B., Fanchon, E., Kaikati, O., Aranaud, S., Guidotti, M., Pirocchi, M. et Roth, M. (1998), *D2AM, a beamline with a high-intensity point-focusing fixed-exit monochromator for multiwavelength anomalous diffraction experiments*, J. Synchrotron Rad. **5**.
- Fröhlich (1954), Proc. R. Soc. London **A223**, 296.
- Fujishita, H., Sato, M. et Hoshino, S. (1984), *Incommensurate superlattice reflections in quasi-one-dimensional conductors, (MSe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>I (M=Ta and Nb)*, Solid State Comm. **49**, 313-316.
- Gressier, P., Guemas, L. et Meerschaut, A. (1982), *Preparation and Structure of Ditantalum Iodide OctaSelenide Ta<sub>2</sub>ISE<sub>8</sub>*, Acta Cryst. **B38**, 2877-2879.
- Gressier, P., Meerschaut, A., Rouxel, J. et Whangbo, M. H., Proc. Conf. Charge Density Waves in Solids (Budapest, 1984), Springer Lecture Notes in Physics **217**, *Structural and electrical properties interpretation through band structure calculations on the (MSe<sub>4</sub>)<sub>n</sub>I series (M = Nb, Ta)*, p.43-54.
- Gressier, P., Whangbo, M. H., Meerschaut, A. et Rouxel, A. (1984), *Electronic structure of transition-metal tetrachalcogenides (MSe<sub>4</sub>)<sub>n</sub>I (M = Nb, Ta)*, Inorg. Chem. **23**, 1221.
- Grüner, G. (1988), *The dynamics of charge-density-waves*, Rev. Mod. Physics **60**, 1129-1181.
- Kobayashi, H. (1974), *Sinusoidal structure of the 1:1 complex of phenothiazine and 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane, PTZ-TCNQ*, Acta Cryst. **B30**, 1010-1017.
- Lee, K. B., Davidov, D. et Heeger, A. J. (1985), *X-ray diffraction study of the CDW phase in (TaSe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>I : determination of the CDW modulation amplitude.*, Solid State Comm. **54**, 673.
- Lorenzo, J. E., Currat, R., Monceau, P., Hennion, B., Berger, H. et Levy, F. (1998), *A neutron scattering study of the quasi-one-dimensional conductor (TaSe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>I*, J.Phys. : Condens. Matter. **10**, 5039-5068.
- Monceau, P. (1986), *Electronic Properties of Inorganic Quasi-One Dimensional Materials*, Reider, P. Monceau.
- Nonius : *KappaCCD Diffractometer*, <http://www.nonius.nl>.
- Peierls, R. E. (1955), *Quantum Theory of Solids*, Oxford University,
- Petricek, V. et Ducek, M. : *Jana98 : crystallographic Computing System*, <http://www-xray.fzu.cz/jana/jana.html>.
- Rouveau, C., Ayroles, R., Gressier, P. et Meerschaut, A. (1984), *Electron microscopy study of transition-metal tetrachalcogenide (MSe<sub>4</sub>)<sub>n</sub>I (M=Nb,Ta)*, J. Phys C. : Solid State Physics **17**, 2993.
- Wang, Z. Z., Saint-Lager, M.-C., Monceau, P., Renard, M., Gressier, P., Meerschaut, A., Guemas, L. et Rouxel, J. (1983), *Charge density wave transport in (TaSe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>I*, Solid State Comm. **46**, 325.

---

## Conclusion et perspectives

### **Développement de la diffraction anormale dispersive**

Les expériences menées en diffraction dispersive au cours de cette thèse ont permis d'évaluer les possibilités de la diffraction dispersive sur un plan quantitatif. Nous avons ainsi défini deux modes de collecte possibles : le mode DDAFS, permettant la collecte d'intensité diffractées en fonction de la longueur d'onde, et le mode SMAD, où la diffraction n'intervient qu'à quelques longueurs d'onde.

Le mode DDAFS présente plusieurs difficultés, liées à l'utilisation d'une optique dispersive sur un onduleur d'un synchrotron de 3<sup>ème</sup> génération. Effectivement, le faisceau produit par la source présente de fortes structures en fonction de la longueur d'onde. Ces structures étant convoluées du fait de la mosaïcité du cristal dans l'expérience de diffraction, il est dans la pratique très difficile de les corriger. Le protocole de mesure et d'analyse a néanmoins été défini, mais des expériences quantitatives requièrent un faisceau non structuré et stable dans le temps. La qualité des mesures obtenues est donc et restera moins bonne que pour les mesures en monochromatique.

Le mode SMAD, où les longueurs d'onde sont séparées en des pics distincts, ne présente pas ces inconvénients. Nous avons défini pour cette méthode le montage expérimental, ainsi que les protocoles pour l'expérience et l'analyse des données. Cette technique permet donc aujourd'hui des mesures de diffraction anormale simultanément pour plusieurs longueurs d'onde. Néanmoins, le choix du matériau s'avère crucial pour ces expériences.

### ***Utilisation du mode SMAD sur les composés inorganiques***

L'intérêt principal de la diffraction dispersive pour les composés inorganiques est la possibilité de mesurer simultanément les intensités aux différentes longueurs d'onde. Cela permet d'utiliser cette technique pour des mesures lorsqu'un paramètre expérimental varie. Il est ainsi possible de suivre une transition de phase en fonction de la température. Mais, pour être sélective, cette étude demande de déterminer à l'avance quelles sont la ou les réflexions qui seront sensibles aux modifications structurales étudiées.

De manière générale, une étude approfondie doit donc être menée préalablement aux mesures dispersives, pour déterminer les réflexions intéressantes. Cette étude peut être menée soit par d'autres expériences (en diffraction monochromatique), soit par des simulations.

La structure du matériau doit également être adaptée aux études anormales : les matériaux pour lesquels l'atome anomal apporte une contribution très majoritaire au facteur de structure présenteront une information anormale pauvre, ou sur peu de réflexions. Pour les matériaux présentant une structure en domaines, l'utilisation d'un faisceau dispersif focalisé risque de produire des données très sensibles aux populations des différents domaines. Cela est particulièrement vrai



pour la diffraction anormale, car le changement de profondeur de pénétration lié au seuil d'absorption peut engendrer une modification de la population de domaines "vue" par le faisceau.

### *Utilisation du mode SMAD pour les cristaux biologiques*

Nos expériences ont montré que la collecte de données SMAD était possible sur des cristaux biologiques. Le protocole utilisé est très voisin de celui utilisé en MAD classique, puisque le système d'oscillation, le détecteur, la cryogénie et les modes de collectes sont les mêmes, la seule différence étant la nature du faisceau multi-longueurs d'onde. Bien que plusieurs collectes complètes aient été réalisées, nous n'avons pas encore réussi à déterminer une structure par la seule utilisation des données SMAD, malgré une signature anormale ( $R_{anom}$ ) significative. La principale raison est que nos données ont été collectées à une résolution trop faible ou avec une complétude insuffisante pour cette résolution de structure. Les recouvrements systématiques entre les pics correspondant aux différentes longueurs d'onde d'une même réflexion rendent également difficile l'intégration précise des intensités.

Il serait néanmoins intéressant de persévérer dans l'utilisation de la méthode SMAD pour des matériaux biologiques. La vitesse de mesure ne peut aujourd'hui être considérée comme un argument convaincant (les mesures MAD, très optimisées, permettent dans les meilleurs cas des collectes complètes en moins d'une heure). Mais la simultanéité des mesures est par contre très importante pour la qualité des données MAD, et ce d'autant plus que les cristaux se dégradent avec le temps et l'exposition aux rayons X.

Il serait donc intéressant de réaliser une nouvelle expérience en essayant d'augmenter la résolution, en utilisant pour cela seulement 3 longueurs d'onde (pour pouvoir rapprocher le détecteur), et en plaçant le détecteur dans l'axe du faisceau pour obtenir une complétude suffisante pour une résolution de structure.

Un autre développement possible serait d'utiliser un triple monochromateur en remplacement du monochromateur courbe, permettant d'augmenter le flux de photons par un facteur 10, et diminuant les inhomogénéités du faisceau incident.

### **Le programme DAD**

Dans une expérience de diffraction dispersive, les réflexions ne sont pas présentes sous forme de pics mais sous forme de ligne, chaque ligne représentant un spectre d'intensités en fonction de la longueur d'onde. Une technique spécifique d'analyse était donc nécessaire, et le nombre de réflexions mis en jeu impliquait donc le développement d'un programme spécifique pour l'analyse des données.

Nous avons donc écrit ce programme pour intégrer les données enregistrées en mode DDAFS et en mode SMAD, en tenant compte de l'ensemble des corrections nécessaires aux intensités intégrées.

Ce programme permet également d'intégrer des données de diffraction enregistrées pour des cristaux incommensurables. Dans ce but, une technique spécifique d'intégration de pics de diffraction très proches a été développée, et permet l'intégration de satellites autour d'une réflexion mère, malgré la différence importante entre les intensités des réflexions.

Les fonctionnalités spécifiques du programme DAD, qui ne sont pas présentes dans d'autres programmes, sont principalement (i) l'intégration des images de diffraction dispersive et (ii) l'intégration des images de diffraction monochromatique pour des cristaux incommensurables. Les développements souhaitables dans l'implémentation actuelle du programme concernent (i) l'auto-indexation des images de diffraction (pour des détecteurs de géométrie non quelconque), (ii) les traitements multi-images tenant compte de la mosaïcité, le programme étant plus adapté actuellement à l'analyse d'images de diffraction obtenues sur *une* image correspondant à une grande oscillation, et (iii) l'utilisation d'une intégration par profil appris. Des modifications du programme, sont en cours d'écriture pour rendre son utilisation en diffraction monochromatique plus aisée, notamment pour des cristaux incommensurables "quelconques", et pour des détecteurs de type CCD.

### **Etude de $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$**

Ce matériau est étudié depuis de nombreuses années pour ses propriétés physiques particulières dans sa phase modulée à basse température. Les premières caractérisations structurales menées sur ce cristal avaient montré que la modulation des positions atomiques avait un caractère acoustique très marqué, avec des déplacements perpendiculaires aux chaînes infinies de tantale. Ce résultat allait à l'encontre des déplacements attendus pour une transition de type Peierls.

Un modèle permettait d'expliquer cette transition grâce à l'existence de deux modulations dans le matériau, l'une, acoustique, ayant déjà été observée, et l'autre, correspondant à une tétramérisation des atomes de tantale, n'ayant jusqu'ici pas pu être mise en évidence.

Nous avons donc étudié ce matériau de manière progressive, en montrant d'abord la structure en domaines du matériau, chaque domaine ne présentant qu'un seul vecteur de modulation. Ensuite nous avons caractérisé quantitativement le modèle acoustique, en montrant que si les intensités des réflexions satellites suivaient bien en moyenne une loi acoustique, des écarts systématiques étaient néanmoins observés, indiquant la présence d'une autre modulation.

Les simulations effectuées, tenant compte d'une tétramérisation des atomes de tantale, nous ont permis d'expliquer qualitativement ces écarts par rapport au modèle acoustique. Elle nous ont en outre permis de déterminer quelles étaient les réflexions qui seraient les plus sensibles à une condensation des atomes de tantale.

Enfin, c'est grâce à une expérience de diffraction anormale que nous avons mis en évidence l'existence d'un vecteur de modulation correspondant à une tétramérisation des atomes de tantale.

Cela a été rendu possible grâce à la spécificité de la diffraction anormale qui a permis d'identifier sélectivement les contributions des atomes de tantale aux facteurs de structure de certaines réflexions satellites. Seule une interprétation qualitative a pu être faite de cette expérience, et il reste à quantifier les déplacements atomiques, grâce aux données mesurées lors de cette dernière expérience.