



Fluorescence haute résolution: cristaux analyseurs



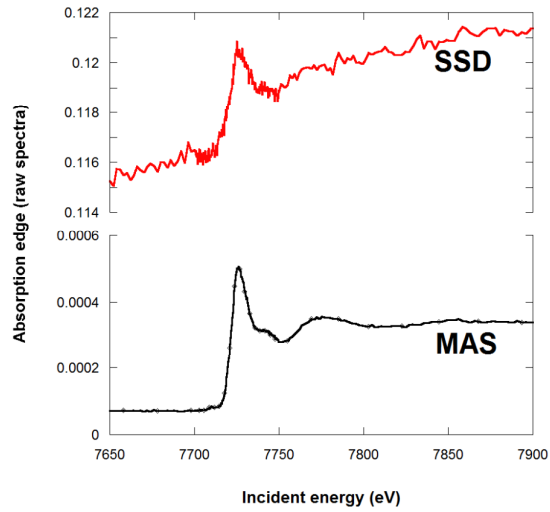
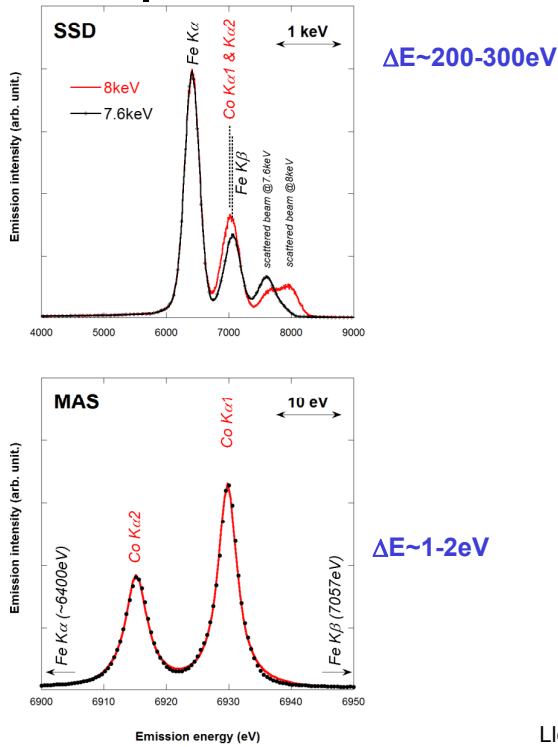
Principe général

Trier les photons en E / λ

- Détecteur solide: sélectivité **électronique** $\Delta E \sim 200-300 \text{ eV}$
- Cristal analyseur: sélectivité **optique** $\Delta E \sim 1-2 \text{ eV}$

Pourquoi ?

exemple de l'adsorption du Co/maghémite ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$)

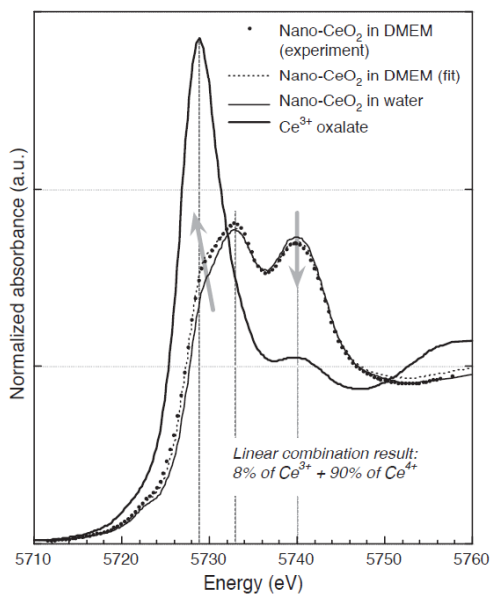


↑ sensibilité chimique

Llorens et al., *Review of Scientific Instruments* **83** (2012) 063104

Pourquoi ?

Mesure « standard »
Seuil L_3 Ce dans CeO_2



8% de $\text{Ce}^{3+} \rightarrow 21\% \text{Ce}_{\text{surface}}$

Limite de la technique

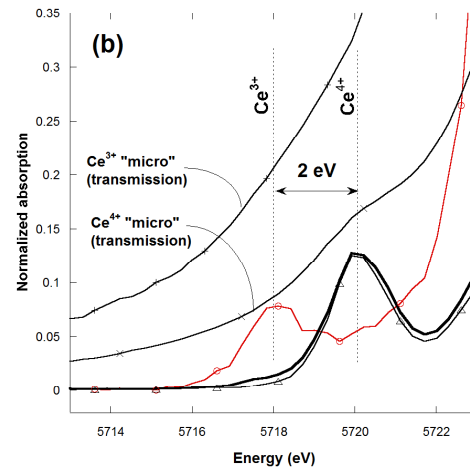
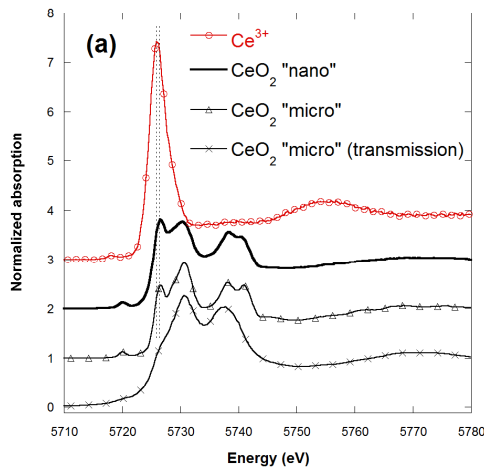
- épaulement uniquement dû au Ce^{3+} ?
- sensibilité pour de faible taux de Ce^{3+} ?

Auffan et al., "DNA damage generated by redox processes occurring at the surface of cerium dioxide nanoparticles", *Nanotoxicology* **3** (2009) 161-171



Pourquoi ?

Mesure « Haute résolution » Seuil L_3 Ce dans CeO_2



Mesures avec cristaux analyseurs

- épaulement fonction de la taille des particules
- décalage épaulement " Ce^{4+} " / raie blanche Ce^{3+}
- présence de pré-pics

Collaboration équipe FAME / Mélanie Auffan & Jérôme Rose (CEREGE)



Mesures en fluorescence: cristaux analyseurs

- Très bonne sélectivité des raies de fluorescence: on sépare 2 éléments voisins
- Pas de saturation due à une fluorescence « parasite »
- Amélioration de la résolution des spectres
- Bonne résolution
- Statistique de comptage optimale

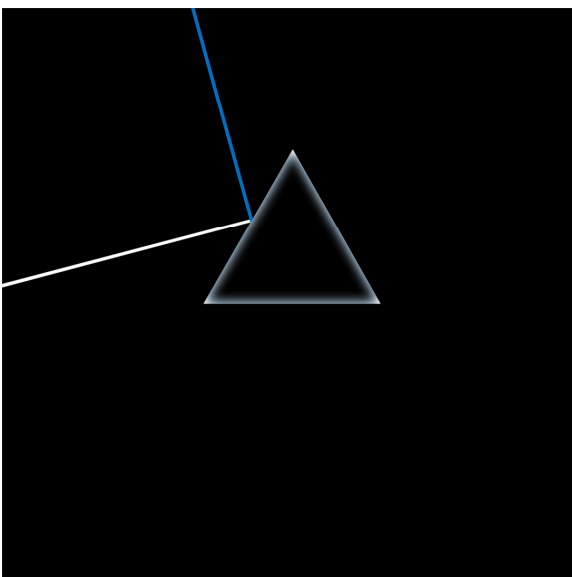
● ● ● | Principe général



Visible → refraction

Pink Floyd et al., "The dark side of the Moon", EMI (1973) 43'

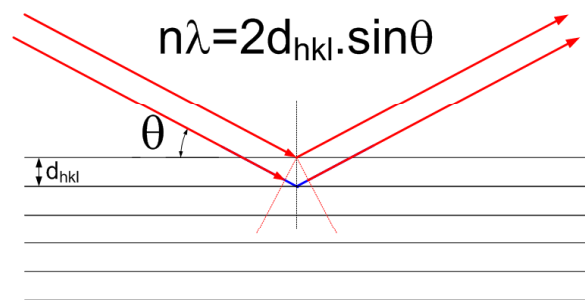
● ● ● | Principe général



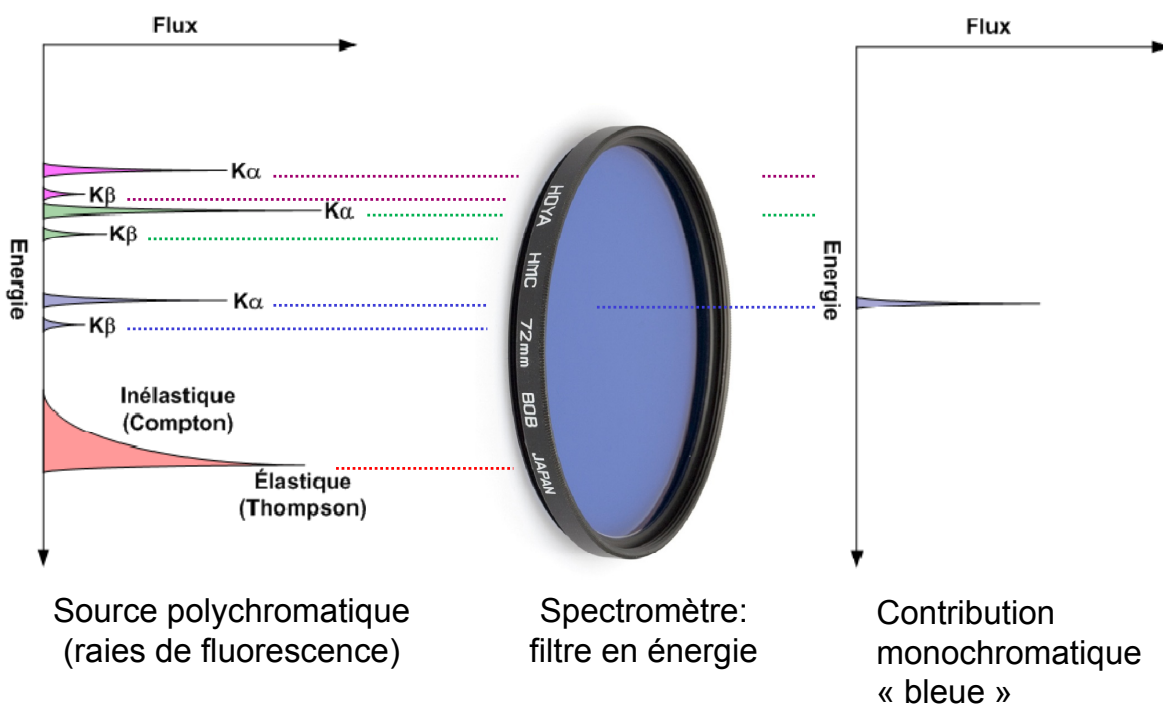
RX → diffraction

● ● ● | Principe général

- Un cristal est **orienté** de manière à **collecter** les photons d'énergie désirée
 - loi de Bragg

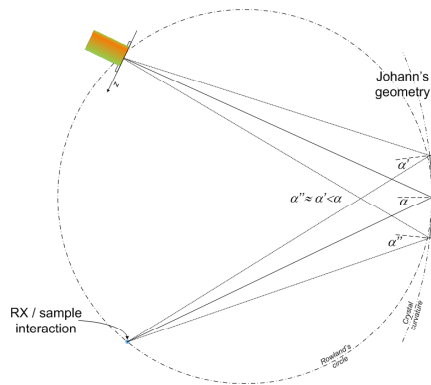


● ● ● | Principe général

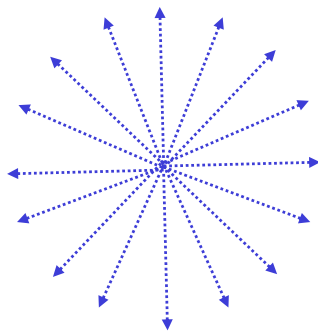


● ● ● | Principe général

- o Le cristal est **courbé** de manière à **focaliser** les photons sélectionnés sur un compteur
 - géométrie de Johann-Johanson



● ● ● | Principe général



Fluorescence:
émission isotrope

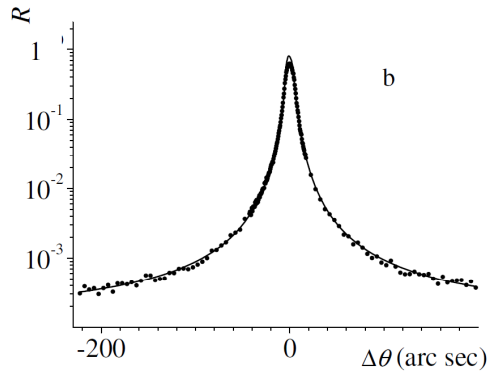


Spectromètre:
lentille

Fluorescence collectée dans
une fraction de l'espace

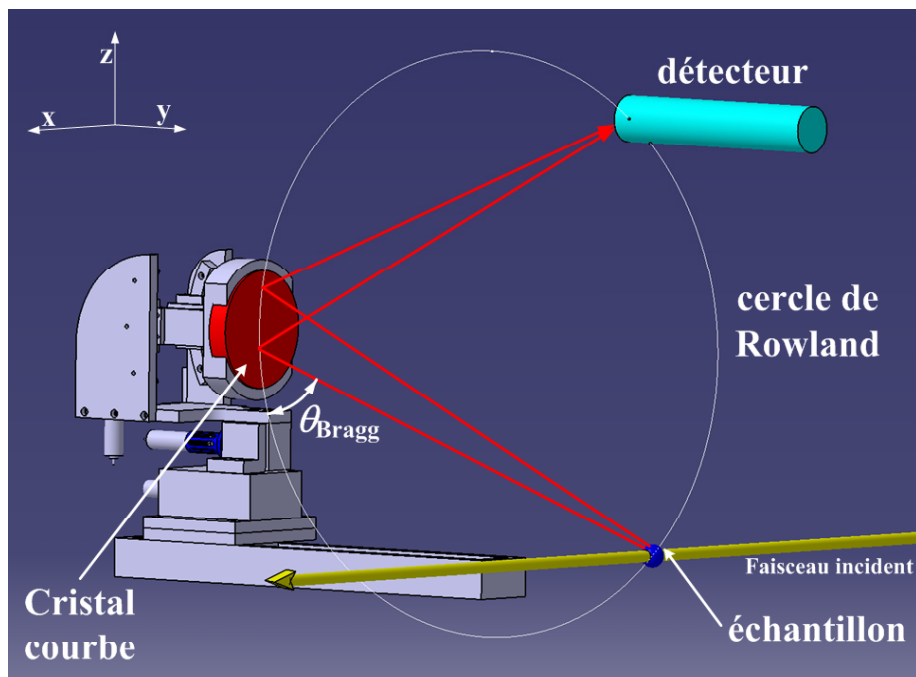
● ● ● | Principe général

Diffraction d'un cristal courbe

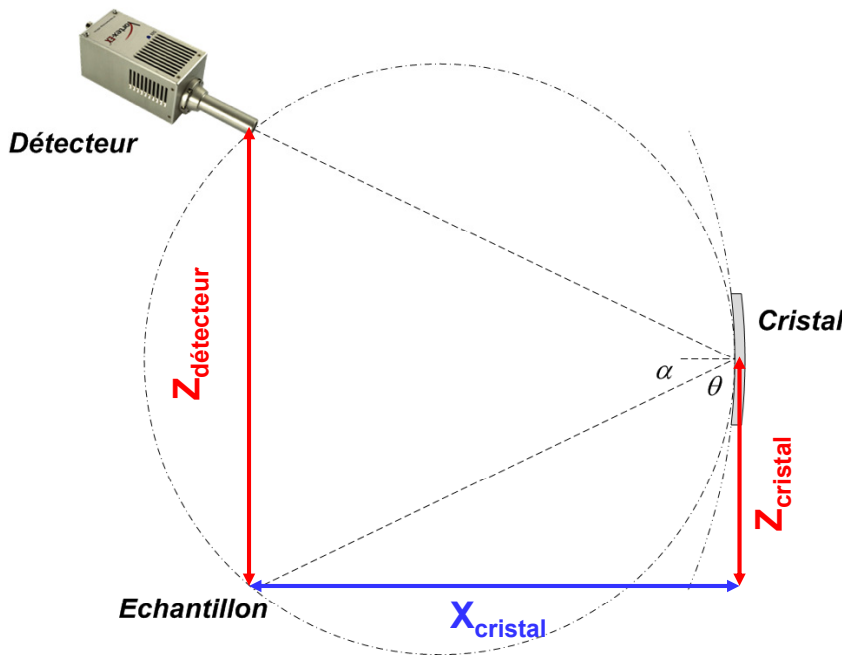


	résolution	statistique
pic de diffraction très fin		
pic de diffraction très intense		
mesure dans toutes les directions		
cristaux très grands		

● ● ● | Géométrie de mesure



● ● ● | Géométrie de mesure



$$\tan(\theta) = \frac{Z_{\text{cristal}}}{X_{\text{cristal}}}$$

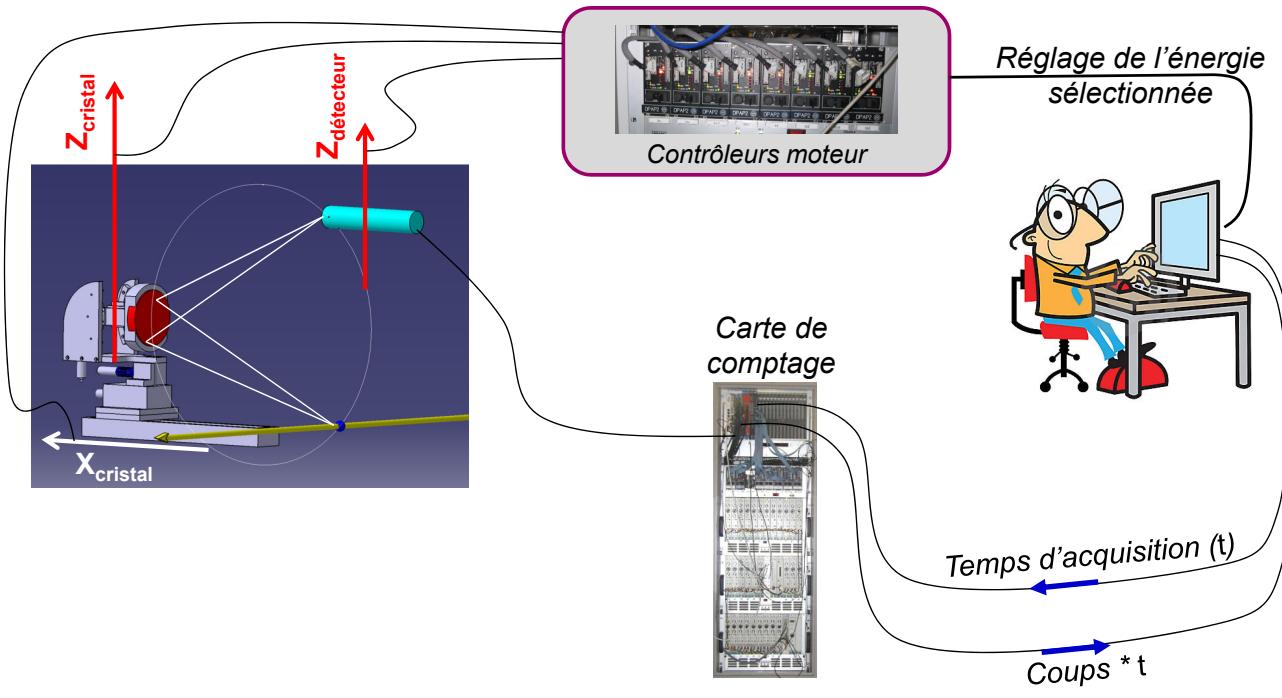
θ

$$\lambda = 2d_{\text{cristal}} \cdot \sin(\theta)$$

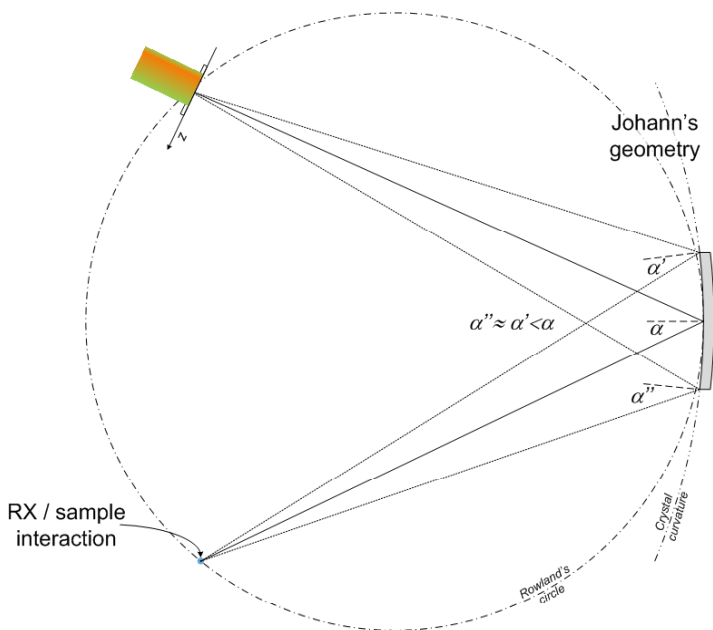
λ

$$E \text{ (keV)} = \frac{12.3984}{\lambda \text{ (Å)}}$$

● ● ● | Cristaux analyseurs: chaîne de comptage



● ● ● | Géométrie de mesure



Géométrie parfaite ?

optimiste: $\alpha'' \approx \alpha' < \alpha$

pessimiste: $\alpha'' \neq \alpha' \neq \alpha$

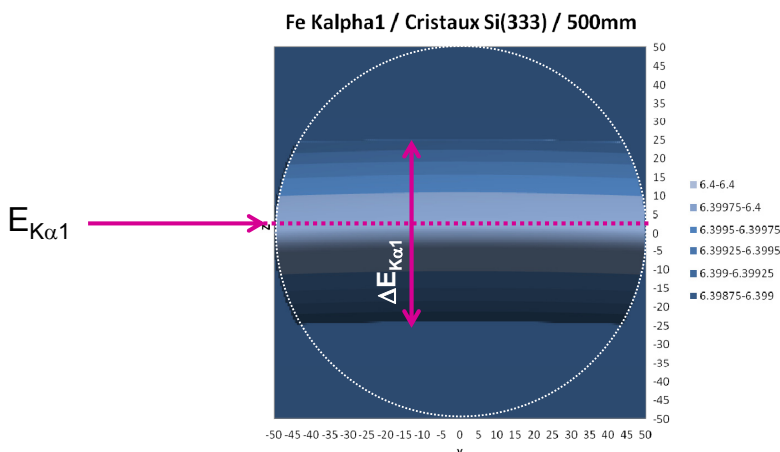
réaliste: on calcule

● ● ● | Géométrie de mesure

à la surface du cristal:

$$E \text{ (keV)} = \frac{12.3984}{2.d.\sin(\theta)} = \frac{12.3984}{2.d.\cos(\alpha)}$$

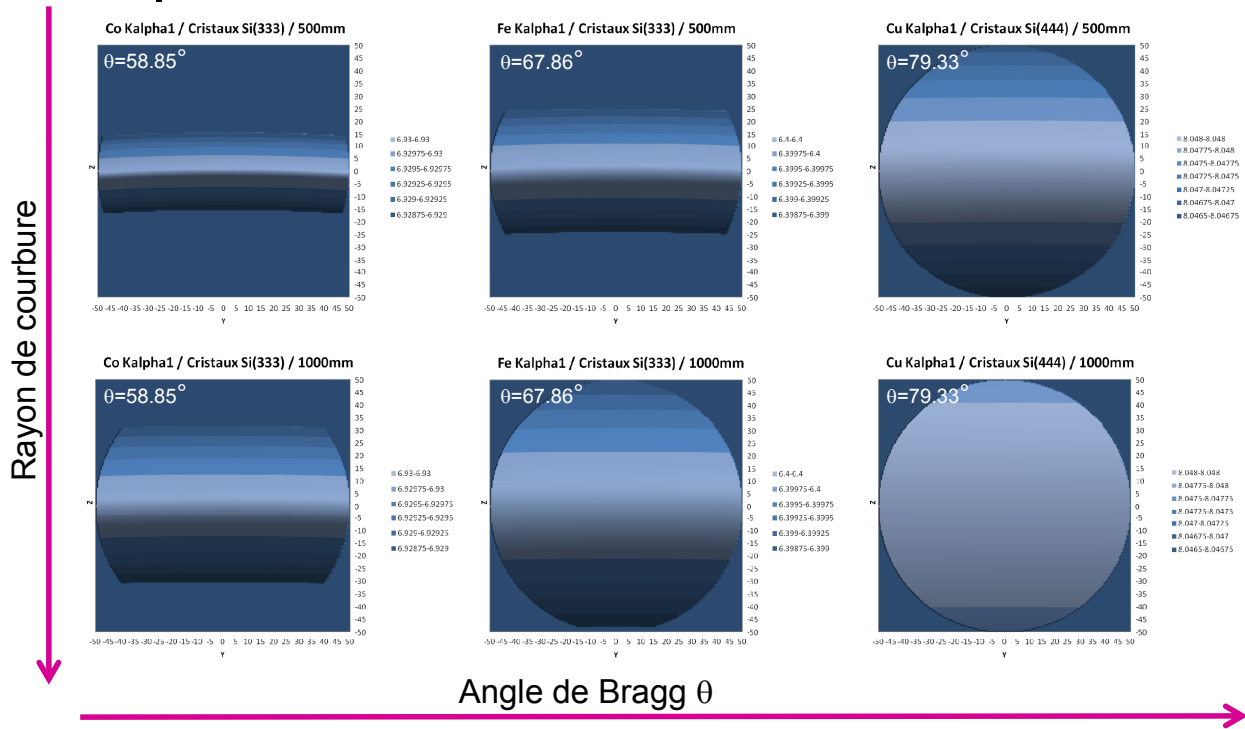
distribution angulaire ↔ distribution d'énergie sélectionnée



L'efficacité du cristal ↓
lorsque l'on s'éloigne
verticalement du
centre

$E_{\text{sélectionnée}} \downarrow$ lorsque l'on
s'éloigne verticalement
du centre

Géométrie de mesure



Quizz: quel cristal?

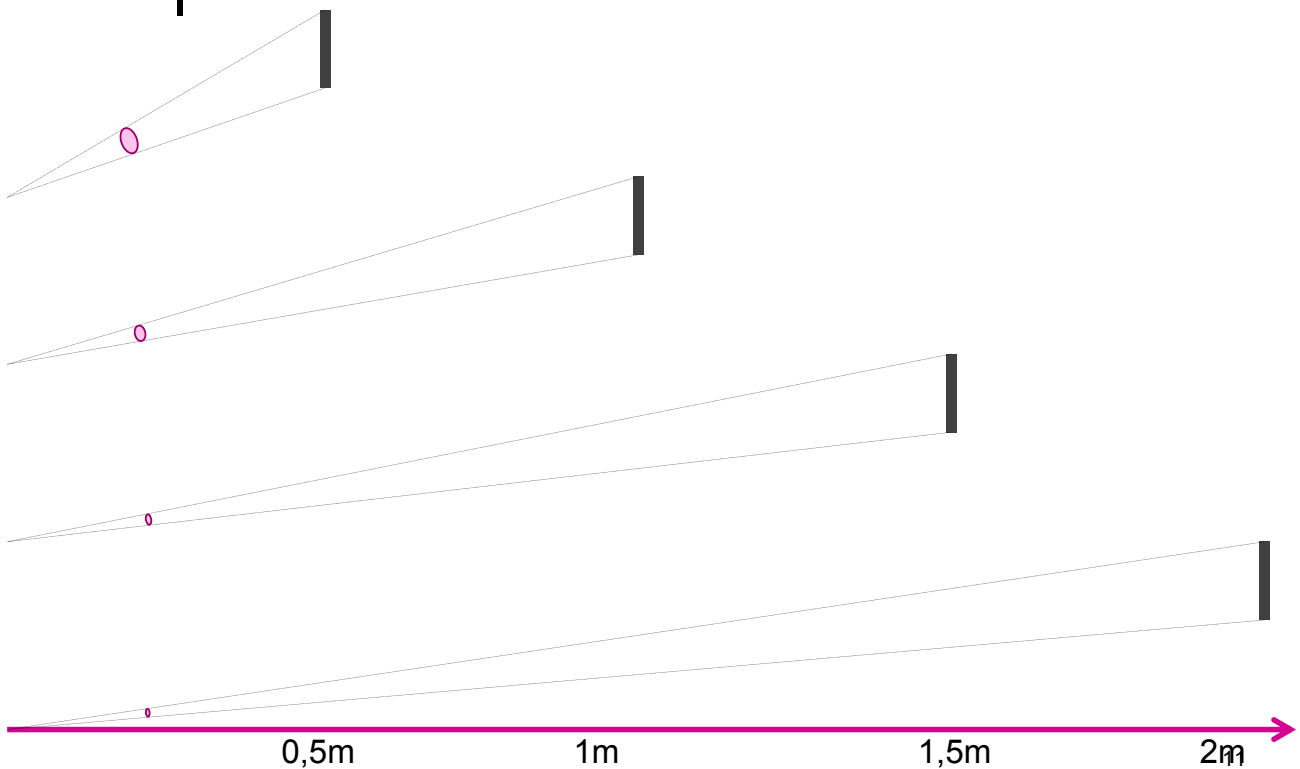
Raie de fluorescence		Cristaux / angle de Bragg (°)						
type	énergie (keV)	Si(311)	Ge (331)	Si(331)	Ge(333)	Si(333)	Ge(440)	Si(440)
Ti $K\alpha_1$	4.5122	57.04						
Ce $L\alpha_1$	4.8402	51.46	80.70					
Ti $K\beta_1$	4.9334	50.12	75.52					
V $K\alpha_1$	4.9529	49.85	74.67					
Ce $L\beta_1$	5.2620	46.01	65.20	71.01				
Cr $K\alpha_1$	5.4149	44.36	61.90	66.76				
V $K\beta_1$	5.4278	44.22	61.64	66.45				
Mn $K\alpha_1$	5.8987	39.92	54.07	57.51	74.86			
Cr $K\beta_1$	5.9468	39.54	53.444	56.79	73.24	85.88		
Fe $K\alpha_1$	6.4038	36.24	48.23	50.98	62.77	67.85	75.47	
Mn $K\beta_1$	6.4904	35.68	47.39	50.05	61.32	66.04	72.76	84.21
Co $K\alpha_1$	6.9303	33.11	43.57	45.88	55.25	58.85	63.44	68.71


● ● ● | Quizz: quel rayon de courbure?

Raie	Cristal	0,5m	1m	1,5m	2m
Fe K α 1	Si(333)	0.47	0.82	0.95	0.98
Fe K α 1	Ge(440)	0.70	0.96	0.99	1.00
Co K α 1	Si(440)	0.47	0.82	0.95	0.98
Cu K α 1	Si(444)	0.87	0.99	1.00	1.00
Zn K α 1	Si(444)	0.45	0.80	0.94	0.98
Pt L α 1	Si(444)	0.28	0.55	0.76	0.89
Pt L α 1	Ge(660)	0.89	0.99	1.00	1.00
As K α 1	Ge(660)	0.33	0.63	0.84	0.93
As K α 1	Si(555)	0.48	0.83	0.95	0.98

Fraction du cristal en condition de Bragg pour un cristal de 100mm de diamètre

● ● ● | Quel rayon de courbure ?





Quel rayon de courbure ?

fraction diffractée → R grand

fraction du signal “vu” → R petit

Critère : flux diffracté

- R=0,5m
- R=1m

Critère : résolution

- R=1m
- R=2m



Mesure de la résolution en énergie

o Pourquoi ?

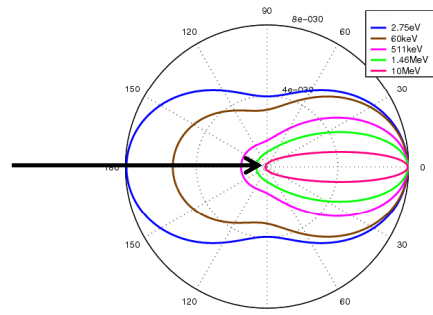
- Pour dire que l'on a une meilleure résolution que les voisins?
- Parce que cela fait bien de le marquer dans la publi?
- Parce que cela conditionne la qualité spectrale des données?
- Parce que cela peut être un paramètre important lors des calculs XANES?



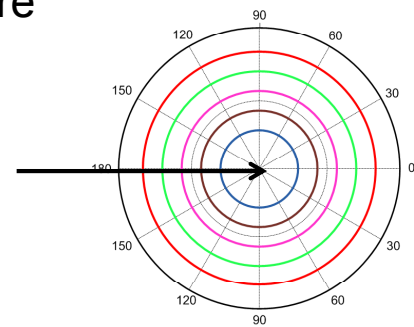
Mesure de la résolution en énergie

o Comment ?

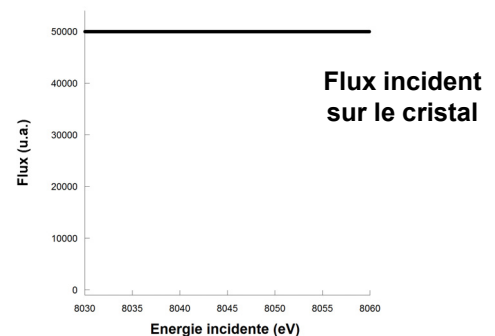
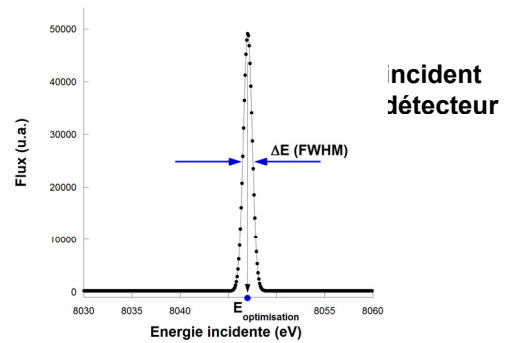
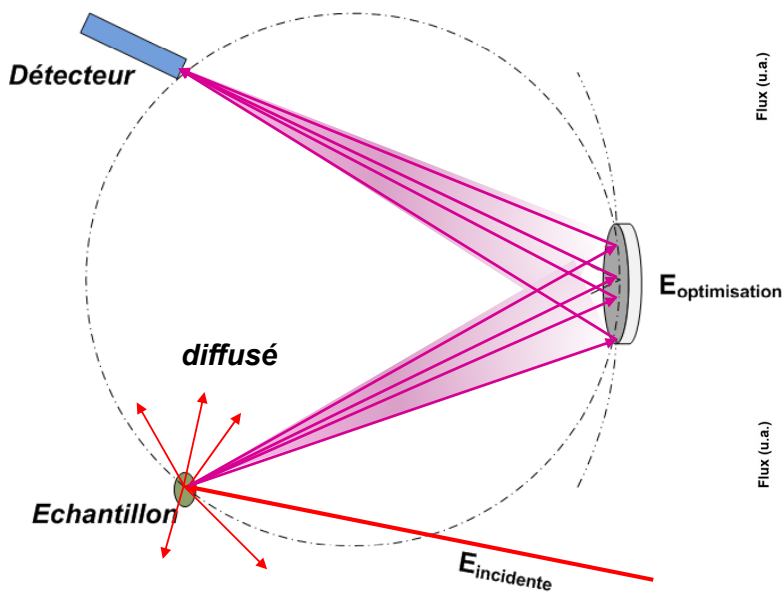
- En mesurant des photons d'énergie connue
 - faisceau diffusé élastiquement ("pic élastique") mais de manière anisotrope
 - raie de fluorescence, émis de manière isotrope
- Par le calcul



Formalisme de Klein-Nishina



Mesure de la résolution en énergie: pic élastique

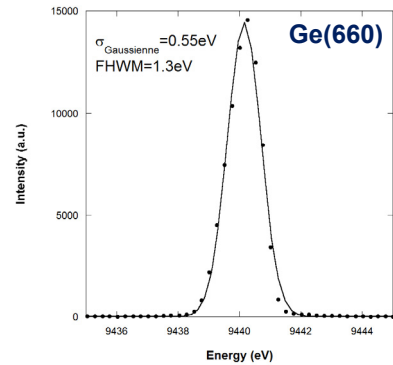
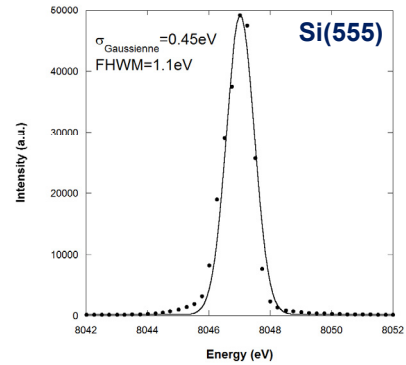




Mesure de la résolution en énergie : pic élastique

- $\Delta E_{\text{mesuré}}$
 - $\Delta E_{\text{spectromètre}}$
 - $\Delta E_{\text{sonde}} \approx \Delta E_{\text{monochromateur}}$

- monochromateur
 - Si(220)
 - résolution intrinsèque

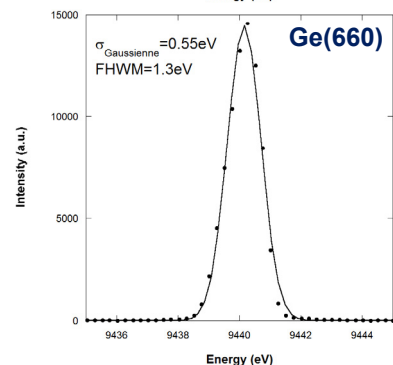
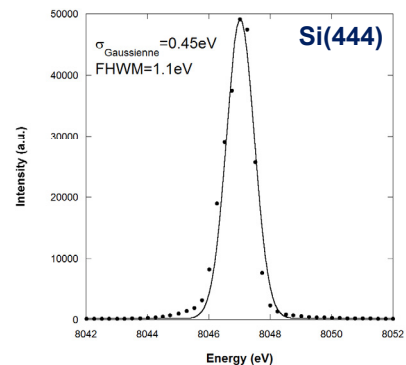


Mesure de la résolution en énergie : pic élastique

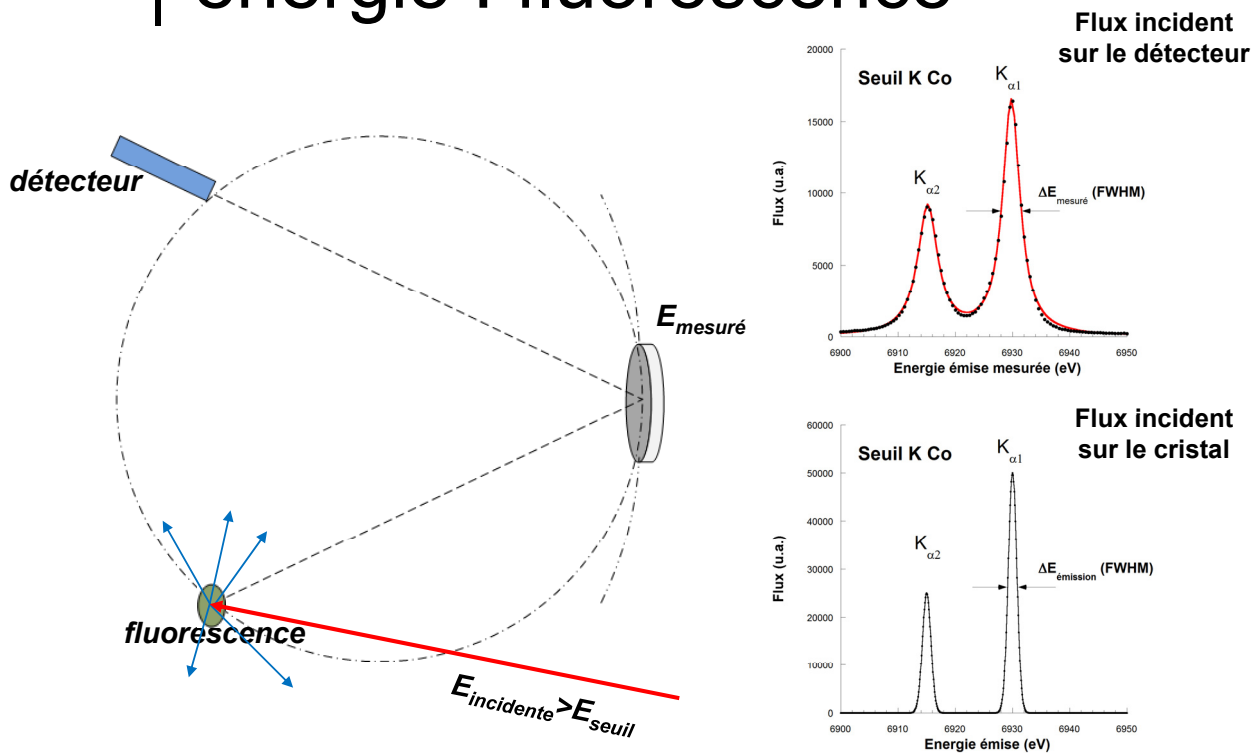
- approximation gaussienne

$$(\Delta E_{\text{mesuré}})^2 = (\Delta E_{\text{spectr.}})^2 + (\Delta E_{\text{monochr.}})^2$$

Cristal	Si(440)	Si(444)	Ge(660)
E	6930 eV	8047 eV	9440 eV
rayon	0,5 m	1 m	1 m
θ_{Bragg}	68,71°	79,33°	79,99°
$\Delta E_{\text{mesuré}}$	3,0 eV	1,1 eV	1,3 eV
$\Delta E_{\text{monochr.}}$			
$\Delta E_{\text{spectr.}}$			



Mesure de la résolution en énergie : fluorescence



Mesure de la résolution en énergie : fluorescence

o approximation gaussienne

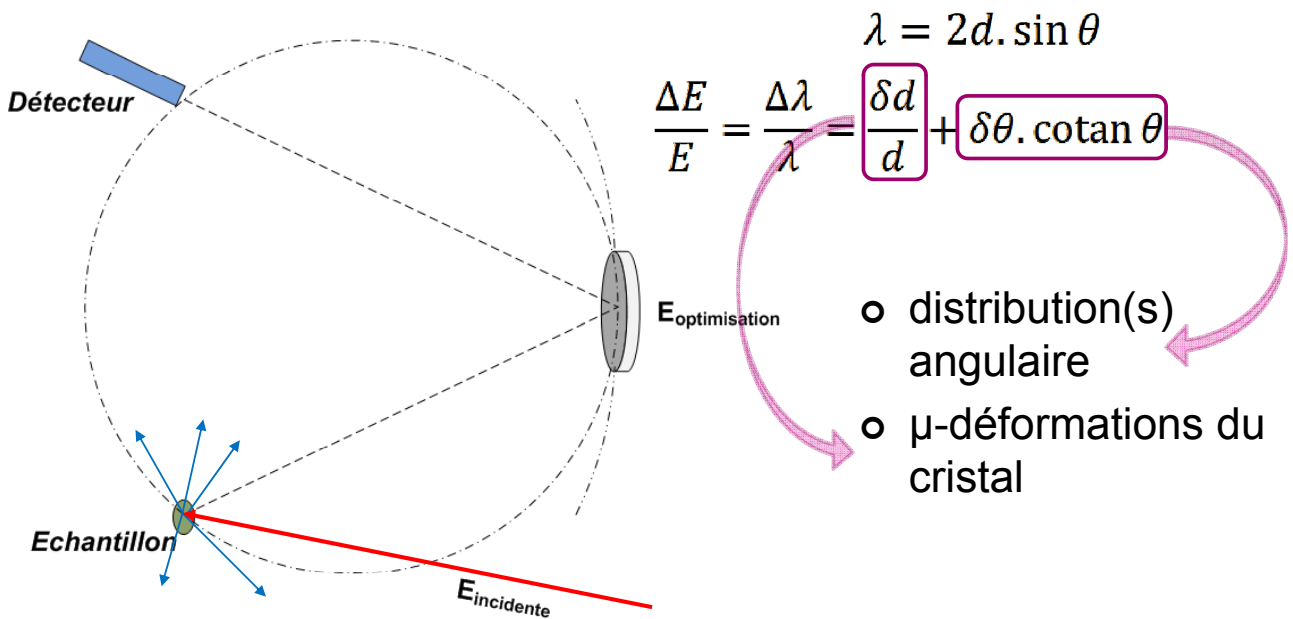
$$(\Delta E_{\text{mesuré}})^2 = (\Delta E_{\text{spectr.}})^2 + (\Delta E_{\text{émission}})^2$$

Cristal	Si(440)	Si(444)		Si(880)
raie	Co K α 1	Cu K α 1		Sr K α 1
rayon	0,5 m	0,5 m	1 m	0,5
θ_{Bragg}	68,71°	79,33°		65,75°
$E_{\text{émission}}$	6930 eV	8048 eV		16105 eV
$\Delta E_{\text{mesuré}}$	3.7 eV	3,4 eV	3,0 eV	13.8 eV
$\Delta E_{\text{émission}}$	1,76 eV ¹	2,11 eV ¹		4,63 eV ¹
$\Delta E_{\text{spectr.}}$				

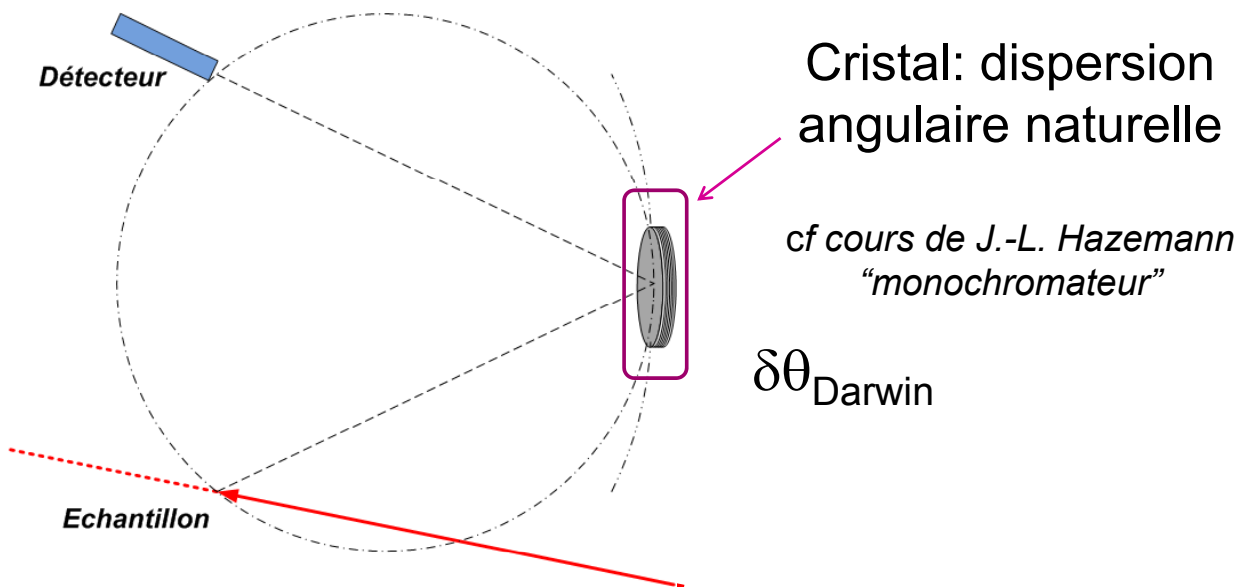
¹ Krause M.O. & Oliver J.H., *J. Phys Chem. Ref. Data*, 8 (1979) 329 : natural widths of atomic K and L levels, X-ray emission lines



Origines de la résolution en énergie

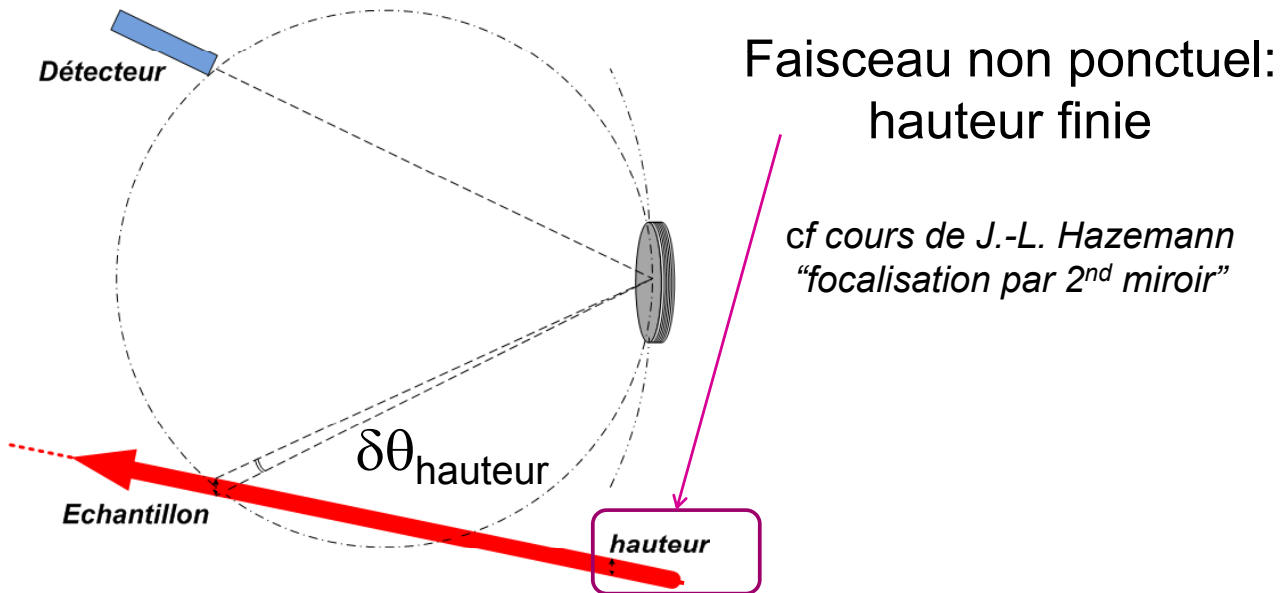


Origines de la résolution en énergie: nature du cristal

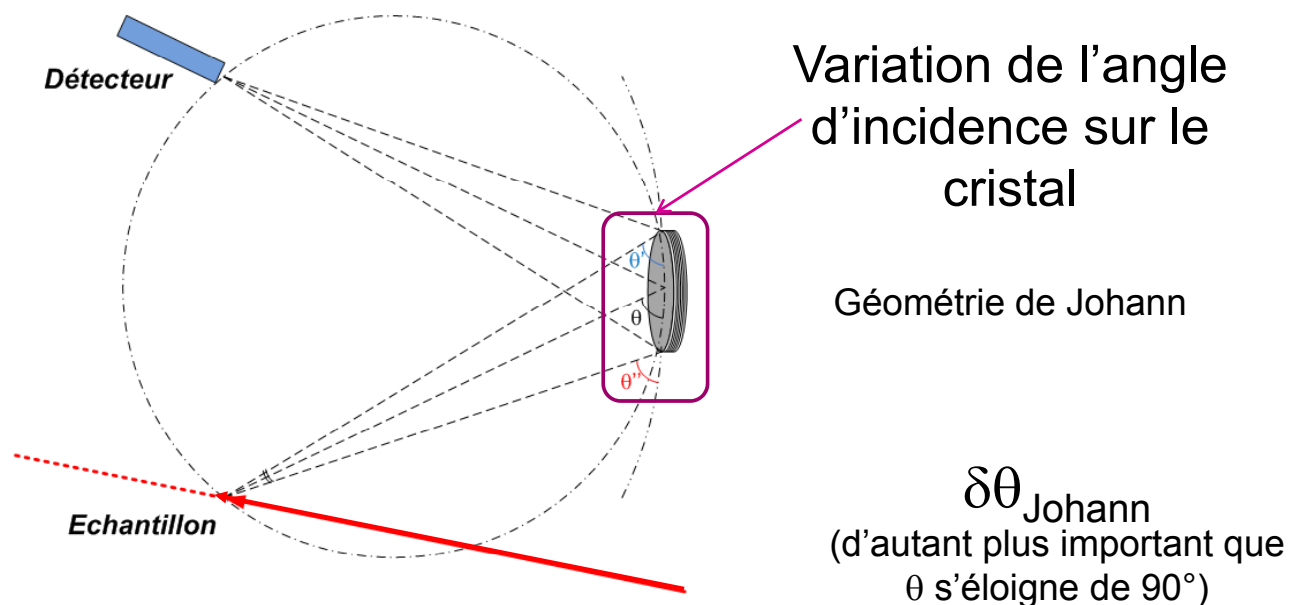




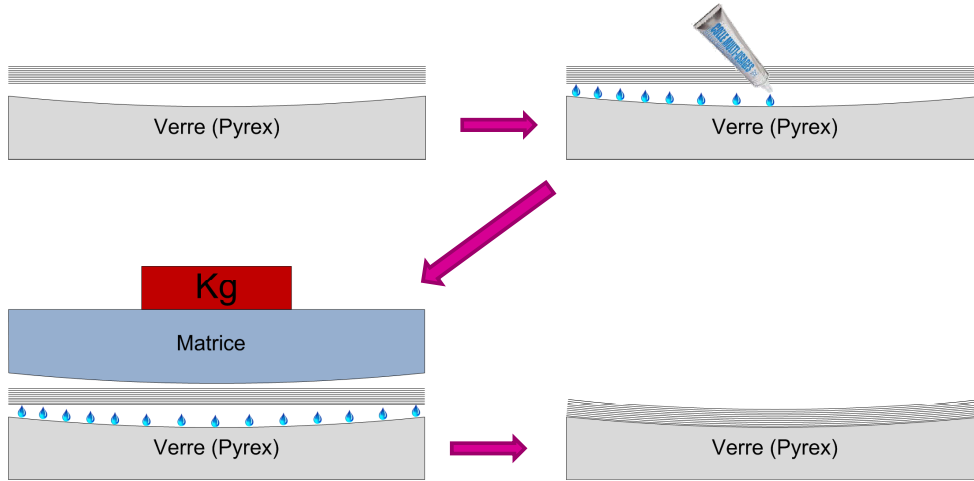
Origines de la résolution en énergie: hauteur du faisceau



Origines de la résolution en énergie: géométrie de Johann

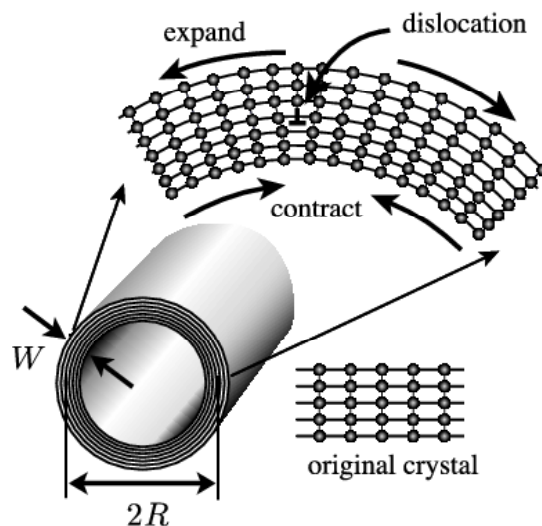


● ● ● | Origines de la résolution en énergie : micro-déformations



● ● ● | Origines de la résolution en énergie : micro-déformations

○ Micro-déformations du cristal courbe





Origines de la résolution en énergie

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\delta d}{d} + \delta \theta \cdot \cotan \theta$$

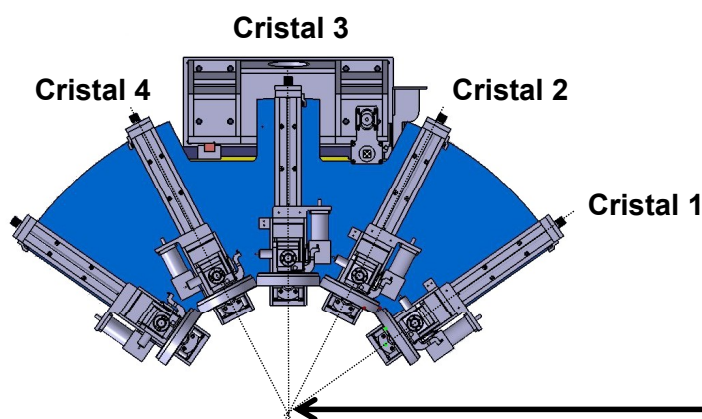
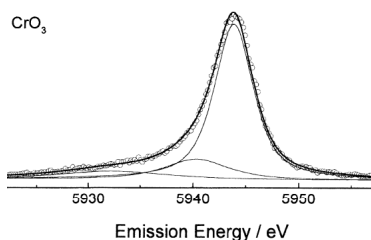
- $\delta \theta_{\text{Darwin}}$
 - $\delta \theta_{\text{hauteur}}$
 - $\delta \theta_{\text{Johann}}$
 - μ -déformations du cristal
- calculable**
- estimable...**

moins on courbe, moins on déforme



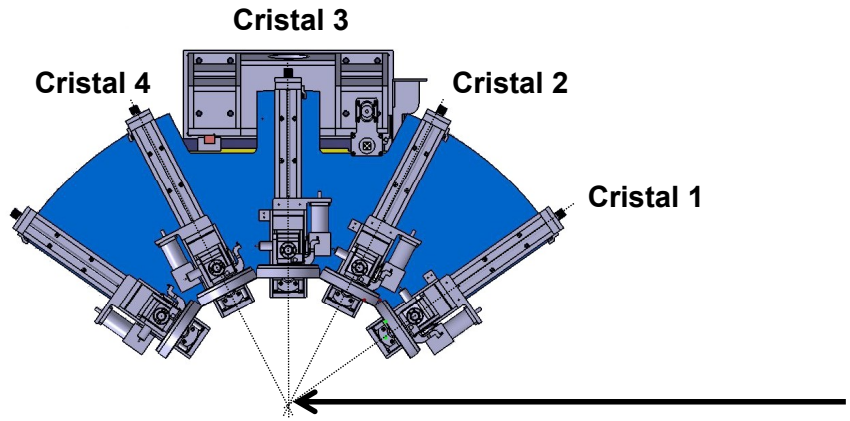
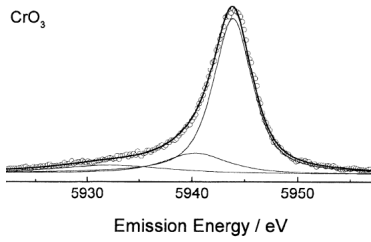
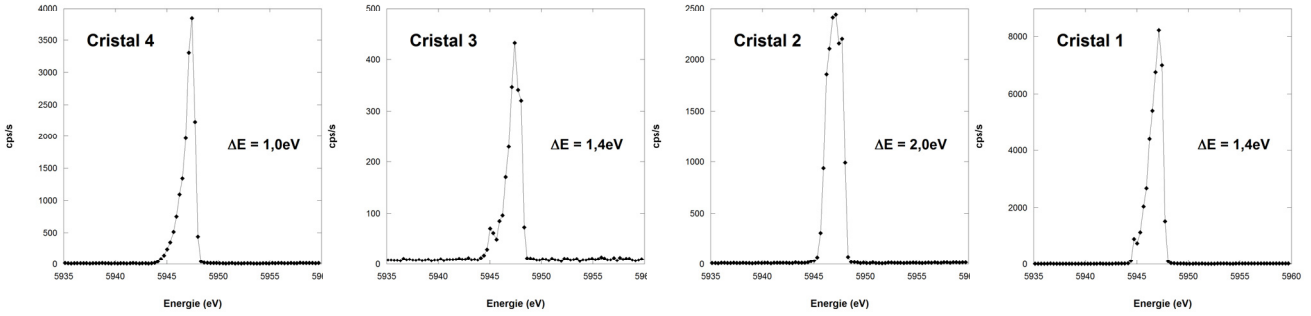
Application

- spectromètre optimisé pour la $K\beta$ du Cr ($\Delta E_{K\beta} \sim 5\text{eV}$)
- $\theta_{\text{Bragg}} = 85,89^\circ$
- 4 cristaux Si(333)
- Rayon de courbure: 0,5m
- Résolution: mesure du pic élastique



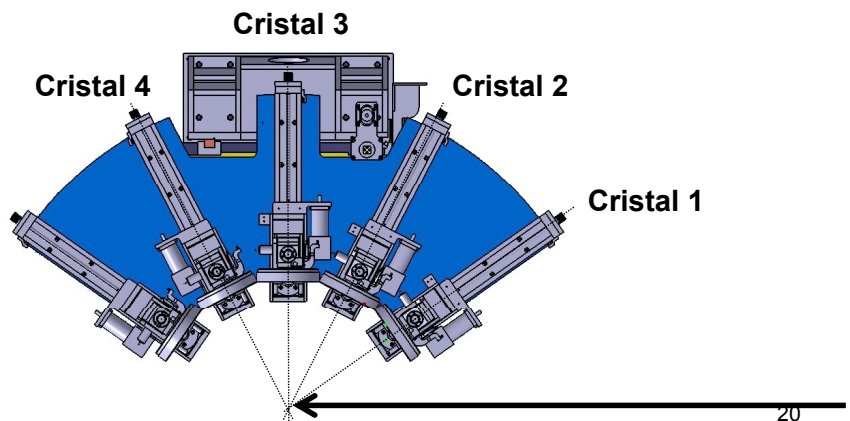
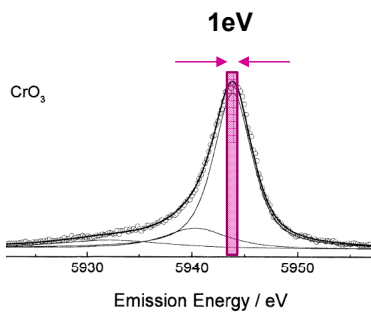


Application



Application

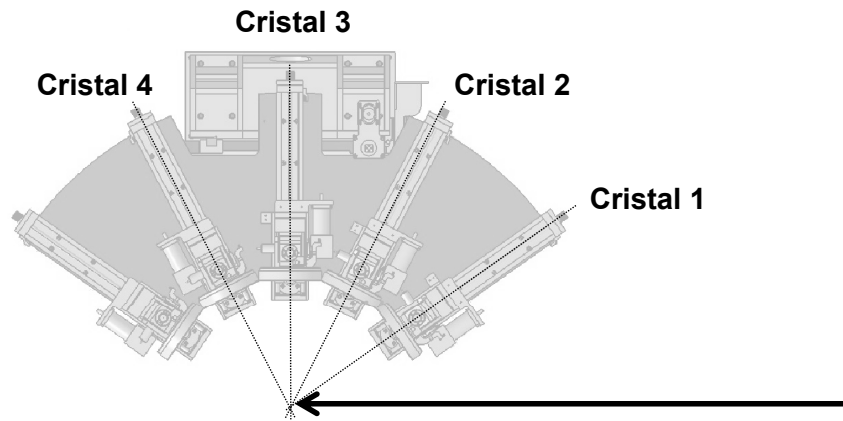
Cristal	4	3	2	1	moyenne
$I_{\text{diffusé}}$ (cps/s)	3800	430	2430	8100	
ΔE (eV)	1,0				
$I_{\text{fluo - mesuré}}$ (cps/s)	1000				



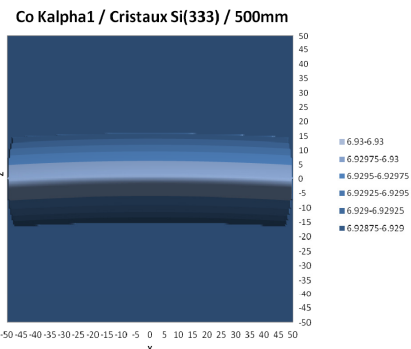
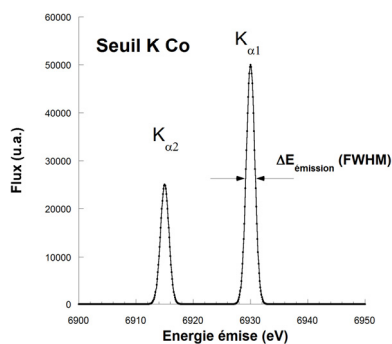


Application

On remplace les cristaux par un détecteur solide: où le positionner ?



Application

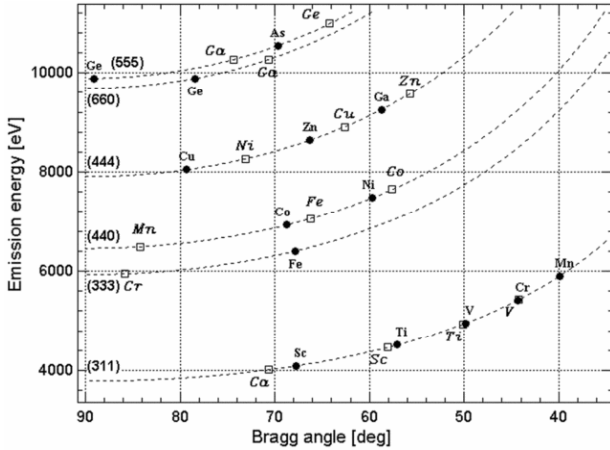


Cristal	ΔE (eV)	Nb de cps/s/cristal
émission, Co $K\alpha$	1,76 eV	50 000
mesure, Si(333), R=0,5m	3,2 eV	
dont <i>largeur intrinsèque</i>	0,06 eV	
<i>approximation de Johann</i>	1,05 eV	
<i>hauteur du faisceau</i>	0,54 eV	
<i>microdéformations</i>	2,95 eV	
$F_{surface}$ en condition de Bragg (approx. Johann)	31%	

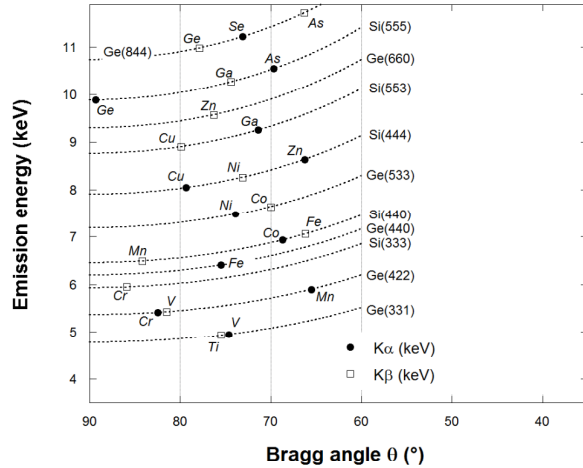
Application

2 spectromètres → 2 séries ≠ de cristaux

Pourquoi?



Welter E. et al., "A new X-ray spectrometer with large focusing crystal analyzer", *J. Sync. Rad.* **12** (2005) 448-454



Avant-projet futur spectromètre (2013)

Pour conclure

CAS: beaucoup plus sélectif qu'un SSD

Pas beaucoup de photons

Mais on a de beaux photons

