

N°23

LE RAYON DE SOLEIL

LE JOURNAL DU SYNCHROTRON

La cristallographie à SOLEIL

**07 LA RECHERCHE
À SOLEIL**
GALAXIES : HAXPES ou
la photoémission facile

12 SAVOIR FAIRE
Mesure de la pureté
des paquets d'électrons

24 INNOVATIONS
Des plateformes
spécialisées

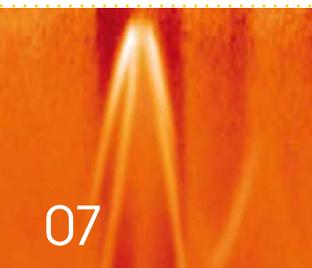
SOLEIL
SYNCHROTRON



04

04**LA RECHERCHE À SOLEIL**

La sensation d'astringence sous les rayons VUV de DESIRS



07

07

GALAXIES : HXPES
ou la photoémission facile

09**SAVOIR FAIRE**

Mesure de la pureté des paquets d'électrons

15**DOSSIER**

La cristallographie à SOLEIL



15

24**INNOVATIONS**

Des plateformes spécialisées pour de nouvelles communautés d'utilisateurs

25**LA SCIENCE ENSEMBLE**

Année Internationale de la Cristallographie : J - 40



24

28**DU SOLEIL DANS NOTRE VIE**

SOLEIL s'invite dans nos assiettes



28



Pour vous abonner

au Rayon de SOLEIL
rendez-vous sur

www.synchrotron-soleil.fr



l'édito

Jean Daillant
Directeur Général

Après une année riche en résultats scientifiques et en événements nationaux et internationaux impliquant nos équipes, nous sommes à quelques jours du lancement de l'Année Internationale de la Cristallographie, les 20 et 21 janvier prochains à Paris, au siège de l'UNESCO. La cristallographie est parmi les sciences les plus interdisciplinaires, impliquée dans la plupart des réponses aux grands enjeux de société. En la matière, les synchrotrons sont des outils privilégiés et c'est pourquoi nous avons souhaité consacrer le dossier de ce numéro aux recherches effectuées à SOLEIL dans le domaine. Treize lignes de lumière sur les vingt-neuf actuellement en activité ou en construction à SOLEIL sont des lignes permettant d'utiliser la diffraction ou la diffusion, parfois couplées à d'autres techniques. Vous découvrirez le large champ expérimental qu'elles couvrent et les processus complexes qu'elles permettent d'élucider. Ce Rayon de SOLEIL est également l'occasion de présenter des concepts et des développements instrumentaux originaux mis à la disposition de nos utilisateurs.

Loïc Bertrand, directeur d'IPANEMA, a accueilli Geneviève Fioraso, ministre de l'Enseignement supérieur et de la Recherche et Jean-Paul Huchon, président de la Région Île-de-France, accompagnés d'une délégation officielle d'élus locaux et régionaux.



INAUGURATION IPANEMA

LE 12 SEPTEMBRE 2013,

M^{me} Geneviève Fioraso, Ministre de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, et M. Jean-Paul Huchon, Président de la Région Île-de-France, ont inauguré IPANEMA (CNRS / ministère de la Culture et de la Communication) sur le site de SOLEIL. IPANEMA est la plateforme européenne de recherche destinée à l'étude avancée

des matériaux de l'archéologie, de la paléontologie, des environnements anciens et du patrimoine culturel. La construction et l'équipement d'IPANEMA sont financés à parité par l'État et la Région Île-de-France, et comprennent un bâtiment de recherche attenant au synchrotron SOLEIL et une ligne de lumière optimisée pour les matériaux anciens, PUMA.

EUROPE Lauréate



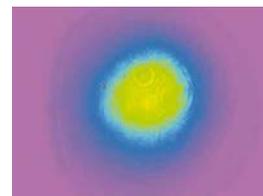
MARIE-EMMANUELLE COUPRIE, RESPONSABLE DU GROUPE MAGNÉTISME ET INSERTIONS DE SOLEIL est lauréate d'une bourse européenne ERC (European Research Council) pour le projet COXINEL¹. COXINEL vise à démontrer qu'en utilisant l'accélération par laser, il est possible d'obtenir l'amplification laser à électrons libres (LEL) nécessaire au développement de sources de lumière plus compactes. Les LEL sont les premiers lasers X accordables et les sources de lumière

les plus intenses dans ce domaine spectral. COXINEL bénéficie d'un environnement très favorable, à SOLEIL et plus largement sur le territoire de Paris-Saclay, en particulier en termes d'ingénierie pour concrétiser les idées et théories des physiciens qui l'ont imaginé.

1. COXINEL : COherent Xray source INferred from Electrons accelerated by Laser

EN BREF

👉 FEMTO-SLICING



Août 2013 : 1^{ère} étape franchie pour le projet femto-slicing. Le faisceau laser, au départ de la cabane laser de la ligne CRISTAL et après un parcours de plus de 80 mètres guidé par plusieurs miroirs, s'est propagé jusque dans la partie de l'anneau de stockage où il interagira, dans le wiggler, avec les paquets d'électrons. Le but : générer des impulsions femtoseconde de rayonnement synchrotron.

👉 USERS' MEETING



Dans le cadre de l'Année Internationale de la Cristallographie, le 9^e Colloque des utilisateurs de SOLEIL (23-24 Janvier 2014) débutera par une session satellite d'une matinée : 4 conférences plénières dédiées à la cristallographie, à l'École Polytechnique (Palaiseau).

INTERACTION LIGAND - PROTEINE

La sensation d'astringence

sous les rayons VUV de DESIRS

L'astringence est la sensation d'assèchement et de rugosité à l'intérieur de la bouche qui accompagne la consommation de produits d'origine végétale, tels que le vin ou le thé, ou certains fruits peu mûrs. Les tanins, métabolites secondaires des végétaux, sont à l'origine de cette sensation, qui reste encore mal caractérisée. Une nouvelle approche utilisant la spectrométrie de masse couplée au rayonnement VUV, développée sur les lignes DESIRS et DISCO, a permis de mieux comprendre les mécanismes moléculaires impliqués dans ce phénomène d'astringence.

Le piège à ion sur son châssis mobile (à droite), ici installé sur la ligne DISCO, tel qu'il était connecté à la ligne DESIRS pour les expériences sur la protéine IB5.



L'un des acteurs de la sensation d'astringence serait une famille de protéines salivaires, appelée protéines riches en proline (PRP), qui font partie des « protéines intrinsèquement désordonnées » -c'est-à-dire flexibles.

Les PRP ont une forte affinité pour les tanins, molécules produites au niveau de l'écorce, des racines, des feuilles ou des fruits des végétaux. Ces protéines salivaires piègent les

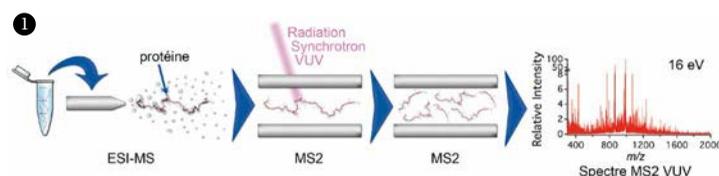
molécules de tanin auxquelles elles se lient (réf 1). Elles sont particulièrement abondantes dans la salive des mammifères soumis à un régime riche en tanins : cette fonction aurait été sélectionnée afin de protéger l'organisme des effets anti-nutritionnels des tanins. En effet, les tanins vont également se lier à des enzymes participant à la digestion, ce qui a pour conséquence de rendre ces enzymes inactives et a des répercussions sur la digestion.

Étudier les PRP : un casse-tête

Comme pour les autres protéines intrinsèquement désordonnées, l'absence de structure 3D bien définie et les nombreuses séquences répétées des PRP rend difficile leur étude et celle de leurs interactions par les techniques de biologie structurale classiques, telles que la cristallographie ou la résonance magnétique nucléaire.

Cependant, l'utilisation d'approches

Figure 1 : Schéma de la technique MS/MS basée sur l'activation par rayonnement synchrotron dans le VUV.

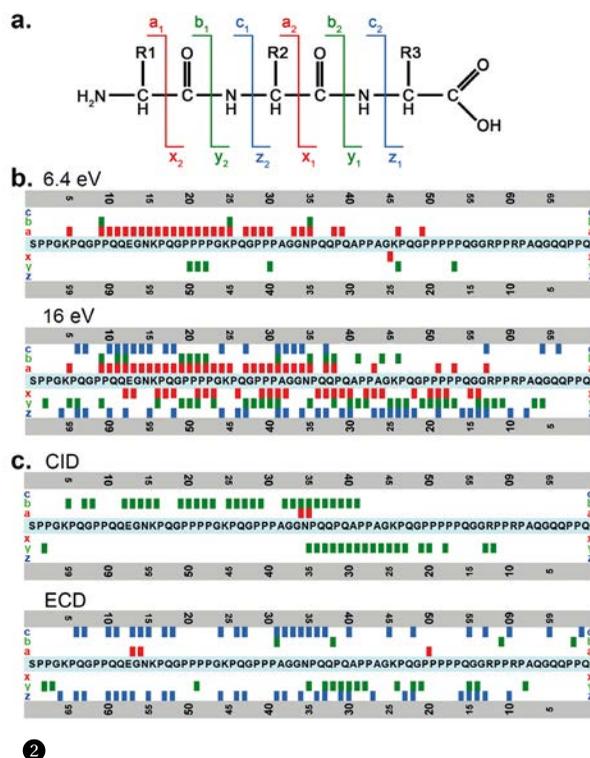


lignes DESIRS et DISCO, a permis de répondre à cette question (réf 6).

Spectrométrie de masse et fragmentation... raisonnée

Cette technique est basée sur le couplage d'un spectromètre de masse commercial, de type trappe d'ions, et du rayonnement synchrotron (réf 7) (figure 1). Le développement des sources d'ionisation douce tel que l'électrospray (ESI), qui permet d'ioniser et de désolva-ter des objets biologiques moléculaires et supramoléculaires sans les fragmenter, fait qu'aujourd'hui la spectrométrie de masse (MS) est un outil puissant pour l'étude des objets biologiques. En effet, la MS est une technique rapide, sensible, spécifique, mais aussi capable d'apporter des informations sur la structure des molécules. Ces informations peuvent être générées par des expériences de spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) dans lesquelles une molécule ionisée cible est sélectionnée, puis activée et dissociée en fragments qui sont analysés et identifiés dans une dernière étape. La technique classique d'activation des ions, appelée « collision induced dissociation » (CID) et implantée sur la grande majorité des spectromètres de masse commerciaux, fait intervenir un chauffage lent des ions par le biais de collisions avec un gaz. Cette méthode n'est pas applicable pour localiser des interactions non covalentes entre une protéine et un autre objet. Afin de localiser les sites d'interactions d'un ligand sur une protéine, il faut une méthode d'activation permettant de fragmenter la chaîne polypeptidique tout en y conservant le ligand lié à son site d'interaction. La technique qui a été développée active la molécule cible à l'aide d'un rayonnement énergétique dans le domaine de l'ultraviolet sous vide (VUV) (figure 1).

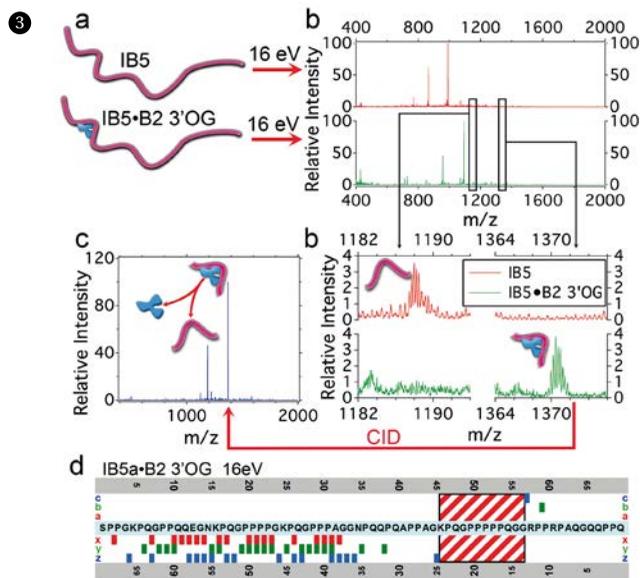
Figure 2 : Nomenclature de la fragmentation peptidique en MS/MS (a). Patterns de fragmentation de la protéine salivaire IB5⁺ après activation à 6,4 et 16 eV (b), par CID et par ECD (c).



alternatives a permis d'obtenir un certain nombre d'informations sur ces interactions. Ainsi, l'utilisation de la technique de diffusion des rayons X au petits angles (SAXS) sur la ligne SWING a permis de mieux caractériser la conformation de ces protéines (réf 2), ainsi que les objets supramoléculaires formés lors de leurs interactions avec les tanins (réf 3). Grâce à la spectrométrie de masse, les stœchiométries des complexes

PRP•tanin (réf 4) ont été déterminées, et le couplage de cette technique à la mobilité ionique a montré que la fixation des tanins sur les PRP induit une modification de la conformation des PRP (réf 5). Néanmoins, la localisation des sites d'interaction des tanins sur les PRP n'avait pas pour l'instant pu être précisément déterminée. Une nouvelle approche utilisant la spectrométrie de masse couplée au rayonnement VUV, développée sur les

Figure 3 : localisation du site de fixation du tanin B2 3'OG sur la protéine salivaire IB5. Les objets IB5⁷⁺ et IB5•B2 3'OG⁷⁺ ont été sélectionnés et irradiés par des photons de 16 eV (a). La comparaison des spectres MS/MS VUV 16 eV a permis d'identifier des fragments spécifiques au spectre de fragmentation de IB5•B2 3'OG⁷⁺ et dont le rapport m/z présente une différence de masse correspondant à celle de B2 3'OG⁷⁺ par rapport à des fragments présents sur le spectre de fragmentation de IB5⁷⁺ (b). L'activation par CID des fragments identifiés a permis de confirmer la présence du ligand (c). La carte des fragments porteurs de B2 3'OG a permis d'identifier la séquence 'KPQGPPPPQGG' comme étant un site de fixation de ce tanin sur IB5.



Comment fragmentent les VUV ?

La pertinence d'une technique MS/MS est liée à la richesse en informations qu'elle peut générer et donc au nombre de fragments produits, ainsi qu'à la qualité de l'information qu'ils portent. La première étape de validation de cette méthode a donc porté sur la comparaison des motifs de fragmentation obtenus par irradiation VUV avec ceux obtenus avec les techniques de dissociation classique par collision avec un gaz neutre (CID) ou par capture d'électron (ECD). Pour cela, la protéine salivaire humaine IB5, sous l'état de charge +7 (IB5⁷⁺), a été activée par 4 longueurs d'onde d'irradiation différentes, et par deux techniques de laboratoire (CID et ECD). La figure 2 présente les motifs de fragmentation obtenus pour deux énergies de photon (6,4 et 16 eV), ainsi que pour les expériences de CID et d'ECD. La comparaison des motifs de fragmentation montre que sous le seuil d'ionisation de la protéine (6,4 eV) les fragments majoritaires sont formés par la rupture de la liaison C-C (type α), alors qu'au dessus du seuil d'ionisation (16 eV) tous les types de fragments sont présents. Cette observation confirme l'existence de 2 régimes de fragmentation différents. Au-dessous du seuil d'ionisation, les fragments générés résultent de la photodissociation de l'ion précurseur, alors que l'apparition des cations radical [M+7H]^{•+} et [M+7H]^{•9+} conduit majoritairement

à un mécanisme de photoionisation dissociative. Ce mode de fragmentation est le plus riche en information et requiert l'utilisation d'énergie de photons dans le VUV. Ainsi, grâce au rayonnement synchrotron, une couverture de séquence de 91% a été obtenue alors qu'elle n'a été que de 58% par CID et 68% par ECD.

Tanin et fragments de PRP restent liés

Dans une seconde étape, l'étude a porté sur les interactions entre la protéine IB5 et un tanin modèle, B2 3'OG. Le complexe non-covalent IB5•tanin⁷⁺ a été conservé lors de l'étape d'ionisation (par ESI) puis a été sélectionné et irradié par le faisceau synchrotron. La figure 3b présente la comparaison des spectres MS/MS VUV 16 eV de IB5⁷⁺ et IB5•tanin⁷⁺. Cette comparaison a permis d'identifier une quarantaine de pics présents uniquement sur le spectre de fragmentation d'IB5•tanin⁷⁺ et donc potentiellement porteur du ligand. Cette analyse a également permis de vérifier la présence des fragments sans tanin correspondants sur le spectre de fragmentation de la protéine seule. Une étape supplémentaire de MS/MS (MS³) a ciblé les fragments porteurs du ligand, mais cette fois, les a activés par CID, permettant de décrocher le tanin fixé et de confirmer l'identité des fragments. La figure 3c présente le spectre MS³ d'un fragment porteur d'un tanin. Sur cette figure, deux pics principaux

sont présents, correspondant à l'ion parent sélectionné et à un ion fragment ayant une masse inférieure, correspondant à la perte du tanin. L'identification de ces fragments a finalement permis de mettre en évidence que la séquence 'KPQGPPPPQGG' comporte le site d'interaction privilégié du tanin sur la protéine IB5 (Figure 3d). Au sein de cette séquence, l'agrégat de 5 prolines adopte probablement un début de structure secondaire de type hélice polyproline I ou II formant un élément rigide, qui fournit un point d'encrage initial à la fixation du tanin (réf 8).

Cette étude a démontré la potentialité du couplage de la spectrométrie de masse avec le rayonnement VUV pour l'étude structurale des protéines flexibles comme les IDP et de leurs assemblages supramoléculaires. La technique pourrait être appliquée à d'autres types de protéines, mais est également transposable à l'étude de nombreux autres objets biologiques tel que les sucres, les lipides, l'ADN et l'ARN... À l'échelle moléculaire et supramoléculaire. En effet, cette technique pourrait également générer des fragmentations spécifiques en fonction de la structure de l'objet étudié suivant qu'il soit replié ou complètement dénaturé et révéler ainsi la structure tertiaire ou quaternaire des protéines en plus de leur séquence primaire.

➔ **Contacts :**
alexandre.giuliani@synchrotron-soleil.fr;
francis.canon@diijon.inra.fr

Références :

- [1] F. Canon et al. *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, 398, 815-822.
- [2] H. Boze et al. *Biophys. J.* **2010**, 99, 656-665.
- [3] F. Canon et al. *Langmuir* **2013**, 29, 1926-1937.
- [4] F. Canon et al. *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, 395, 2535-2545.
- [5] F. Canon et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 7847-7852.
- [6] F. Canon et al. *Angewandte Chemie* **2013**, 52, 8377-8381.
- [7] A. R. Milosavljevic et al. *J. Sync. Rad.* **2012**, 19, 174-178.
- [8] M. Fuxreiter et al. *J. Mol. Biol.* **2004**, 338, 1015-1026.

DÉVELOPPEMENTS INSTRUMENTAUX

HAXPES ou la photoémission facile

La station HAXPES (HARd X-ray PhotoElectron Spectroscopy) de la ligne GALAXIES permet de réaliser des expériences de photoémission à haute énergie cinétique sur des échantillons en phase solide, gaz ou liquide (réf. 1). La possibilité d'analyser des énergies cinétiques allant de quelques dizaines d'eV à plus de 10 keV fait de cet équipement une station expérimentale unique à SOLEIL.

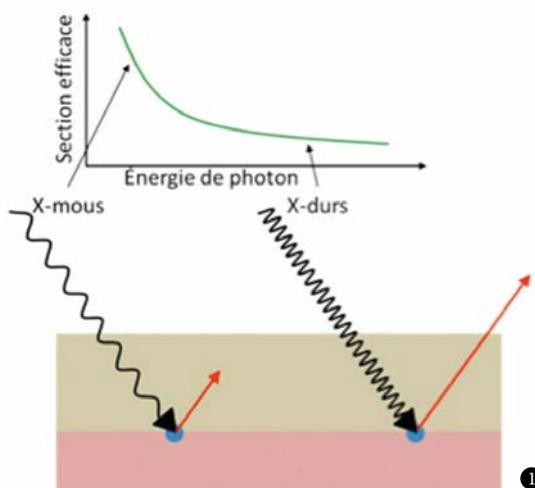
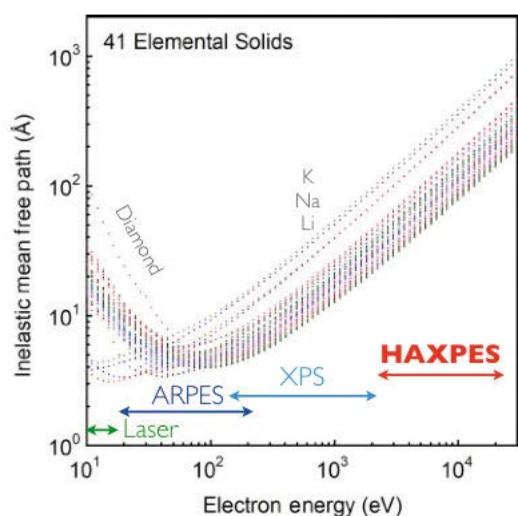


Figure 1 : à gauche, libre parcours moyen d'un électron en fonction de son énergie cinétique. La grande sensibilité en profondeur de l'HAXPES est illustrée sur la partie droite pour une interface enterrée (en rouge). Avec des rayons X-mous, l'électron arraché à l'interface (flèche rouge) ne pourra s'extraire du matériau en raison de sa trop faible énergie cinétique. À l'inverse, à haute énergie de photon, l'électron aura une grande énergie et pourra s'extraire du matériau pour être analysé. La contrepartie est la baisse de la section efficace d'ionisation (courbe verte).

L'utilisation de la haute énergie présente plusieurs avantages. D'une part, l'analyse en énergie des électrons émis donne une information spécifique sur l'élément ionisé et son environnement chimique. À haute énergie, il est possible d'atteindre des couches électroniques très profondes dont la relaxation est très rapide ($t < 10^{-15}$ s). D'autre part, grâce à l'énergie cinétique élevée des électrons, il est possible de sonder les matériaux sur des profondeurs environ 10 fois plus grandes qu'en photoémission standard (en VUV ou X mous), ce qui ouvre la voie à l'étude d'interfaces, de couches enterrées ou de la mobilité des ions dans un liquide. De manière générale, l'HAXPES est bien moins sensible à l'état de surface des matériaux que dans le cas de la photoémission classique et ne requiert pas de traitements spécifiques de surface. Elle est particulièrement bien adaptée aux matériaux appli-

qués (multicouches, couches enterrées, matériaux fonctionnels)

Voir le déplacement des atomes

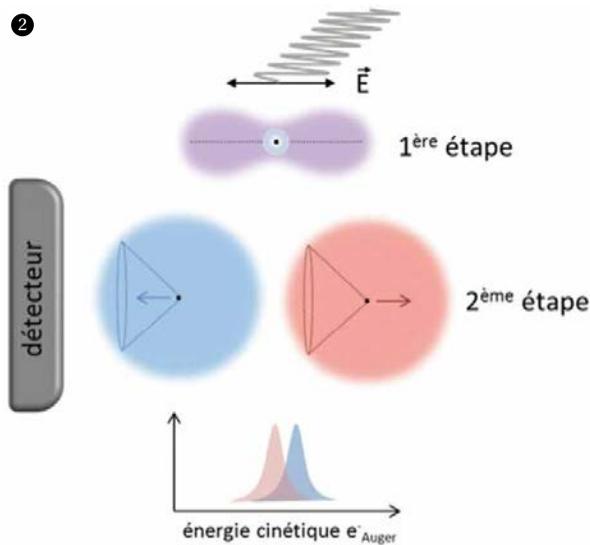
Dans le cas d'un atome isolé, arracher un électron en lui procurant une énergie cinétique élevée a pour effet de faire déplacer le noyau : c'est l'effet de recul. Ce phénomène est difficile à mettre en évidence en raison de la grande différence de masse entre l'électron et le noyau. Pour induire un effet fort, le photoélectron doit posséder une grande énergie cinétique lors de son éjection. À haute énergie cependant, la résolution à l'analyse diminue ainsi que les sections efficaces d'ionisation, rendant la mesure difficile. Une alternative est de mesurer l'effet de recul non pas directement sur le spectre de photoélectron, mais sur le spectre Auger dont la résolution ne dépend pas de la bande passante à l'excitation. Sur la ligne GALAXIES, le haut

flux de photons et la grande acceptance angulaire du spectromètre d'électrons permettent de compenser la baisse de section efficace d'ionisation. Ces paramètres ont permis de réaliser des mesures de spectres Auger du Néon ionisé en couche 1s, et montrent que le mouvement de recul peut être tellement large qu'une séparation des raies Auger est possible. Le processus observé, équivalent à un effet Doppler, démontre qu'une dépendance de l'effet Auger en fonction de l'énergie de photon est possible en raison du mouvement nucléaire (réf. 2).

HARPES ou la structure de bande dans l'état massif

Les propriétés des matériaux reposent en grande partie sur leur structure électronique. La méthode communément utilisée pour visualiser cette structure est la photoémission résolue en angle ARPES

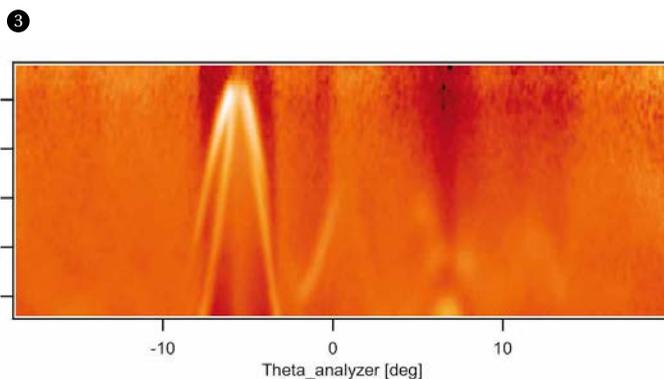
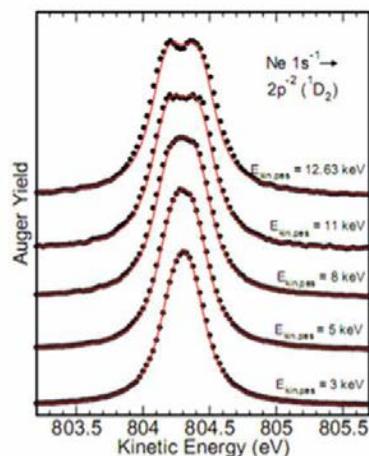
Figure 2 : Dans une première étape, un électron de la couche 1s du Néon est éjecté avec une distribution angulaire en \cos^2 par rapport au vecteur polarisation (distribution en violet). L'ion Ne^+ recule dans la direction opposée. La relaxation Auger se produit dans une deuxième étape à partir de cet ion en mouvement. Les électrons Auger sont émis (1) de façon isotrope (nuages bleu et rouge) et (2) collectés nécessairement vers le détecteur (cône sur la figure). Ceux émis à partir de l'ion dont l'impulsion est dirigée vers le détecteur (flèche bleue) sont mesurés plus rapidement que les électrons émis dans la direction opposée (flèche rouge). Les résultats expérimentaux (points) et les simulations numériques (en rouge) sont présentés à droite pour différentes énergies cinétiques du photoélectron $\text{Ne}1s$ (réf. 2).



(angular resolved photoelectron spectroscopy). Cette méthode combine détection en énergie cinétique des électrons photoémis et mesure de la direction d'émission (moment de l'électron). Ces deux informations permettent de reconstruire la structure électronique.

Le développement de l'ARPES a été primordial pour l'étude des phénomènes fondamentaux en physique comme les corrélations électroniques, la supraconductivité ou le caractère isolant topologique. Les mesures sont réalisées traditionnellement avec des photons de basse énergie afin de bénéficier de la plus haute résolution en énergie et en moment et d'une section efficace importante. Cela impose cependant d'avoir des surfaces parfaitement propres, ce qui limite la méthode aux échantillons plutôt bidimensionnels. De plus, même dans le cas idéal, l'ARPES ne fournit *in fine* qu'une image des propriétés électroniques de surface en raison du très faible parcours moyen et non de l'état massif.

De récents travaux ont montré qu'il était possible de réaliser ces mesures à haute énergie cinétique, ouvrant la voie à la caractérisation de la structure électronique de l'état massif des matériaux, par la méthode HARPES (hard x-ray angular resolved photoelectron spectroscopy) en référence à la technique classique. Les premières mesures sur GALAXIES (Figure 3) démontrent la faisabilité de la méthode et ouvrent la voie à de nouvelles applications, comme



l'étude de la structure électronique de couches enterrées ou d'interface.

Conclusion

La station HARPES de GALAXIES permet d'étendre le domaine de la photoémission vers la haute énergie cinétique. Cette méthode permet de sonder les matériaux en profondeur, offrant des possibilités jusqu'à présent inexplorées dans le domaine de la photoémission pour l'étude des matériaux et des phases diluées (gaz, liquide). L'insensibilité à la surface rend les mesures HARPES peu contraignantes.

→ Contacts :

denis.ceolin@synchrotron-soleil.fr ;
jean-pascal.rueff@synchrotron-soleil.fr ;
marc.simon@upmc.fr

Références :

- [1] D. Céolin et al. J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. (accepté)
- [2] M. Simon et al. Phys. Rev. Lett. (soumis)
- [3] C. Fadley et al., en préparation

Figure 3 : structure de bande à haute énergie cinétique ou HARPES dans le diamant dopé, obtenue sur la ligne GALAXIES. Mesures réalisées à 15 K avec des photons incidents de 2,5 keV (réf.3)

ZOOM SUR

AILES/ Groupe Ultra Vide :

une cellule cryogénique à long parcours pour l'absorption IR

La Ligne de Lumière AILES, qui exploite la brillance de SOLEIL pour l'analyse spectroscopique dans le domaine infrarouge (IR), s'est associée au Groupe Vide pour développer avec le LISA¹ une cellule cryogénique à long parcours pour l'analyse quantitative des gaz dans le domaine allant de l'IR au THz². Une première.

La spectroscopie IR joue un rôle-clé dans l'identification à distance de molécules dans les milieux difficiles d'accès (plasmas, combustion, astrophysique...) ou pour la quantification de molécules présentes dans l'atmosphère terrestre. L'intérêt de la communauté scientifique a motivé le développement d'une cellule cryogénique à long trajet optique. En effet, les mesures à basse température permettent d'étudier ces molécules dans les conditions de l'observation *in situ* ou encore de dépeupler des niveaux vibrationnels ou rotationnels excités, préalable indispensable à l'analyse et la modélisation.

Le but était de disposer d'une enceinte refroidie de façon homogène et contrôlée, assez compacte pour être transportée sur AILES mais permettant de générer des parcours optiques de plus d'une centaine de mètres. Un montage spécifique a donc été développé, optimisé à la fois pour les domaines IR moyen et lointain, autorisant une commutation aisée entre ces domaines sur les mêmes échantillons ou un changement rapide du trajet optique et compatible avec des gaz oxydants ou halogénés. A notre connaissance, un tel instrument est unique.

Cryogénie et optique IR, long parcours et stabilité : des exigences contradictoires...

De nombreux défis ont été relevés : outre l'obtention d'une grande longueur de parcours optique il fallait contrôler la longueur parcourue par

la lumière entre 3 et plus de 140 mètres, mais aussi la température entre -190 et +100°C, obtenir une étanchéité parfaite et utiliser des matériaux résistants sous vide et aux gaz employés, trouver des optiques IR compatibles avec les basses températures et utiliser des systèmes d'ultravide et cryogéniques ne générant aucune vibration acoustique. Les solutions faisant appel massivement aux techniques du vide, une collaboration s'est nouée entre l'équipe AILES et le groupe Ultra Vide. D'autres compétences présentes à SOLEIL ont aussi été mobilisées : groupe Conception/Ingénierie en mécanique et modélisation des contraintes thermiques, groupe Eléments pulsés pour le câblage électronique.

En plus de l'engagement et des compétences SOLEIL, un élément-clé du succès aura été la possibilité de s'appuyer sur le savoir-faire technique de partenaires industriels locaux : la réalisation mécanique de précision de la quadruple enceinte cryogénique (Société STIM, Cachan), l'optique et les couches minces (MAT Technology, OPTI-MASK, Morangis).

Un souci de précision métrologique...

Une spécificité de l'ensemble a été le développement d'un capteur de pression dans la gamme sub-millibar, permettant de mesurer avec précision la pression des gaz dont on détermine les profils et sections efficaces d'absorption IR. Un tel



appareil a pu être développé à SOLEIL grâce à la collaboration avec le groupe Ultra Vide.

Prêt, fin 2012 !

Après plus de 2 ans de développements et tests, les premières mesures ont été menées fin 2012³ et, depuis, les demandes s'accroissent pour la réalisation d'études sur des gaz atmosphériques anthropiques (SF₆, CF₄, CF₃I, C₃H₈, ou des composés organiques volatils) dans le cadre de collaboration ou d'accueil d'utilisateurs (U. Bourgogne, LISA, U. Aachen, IMK Karlsruhe...)

1. LISA : Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, CNRS - U. Paris Diderot et Paris Est

(contact : Fridolin.Kwabia@lisa.u-pec.fr)
2. domaine couvert : longueurs d'onde de 2 à 1000 μm

3. voir www.synchrotron-soleil.fr/Soleil/ToutesActualites/2013/AILES-Modelisation

→ Contacts :

laurent.manceron@synchrotron-soleil.fr;
laetitia.lago@synchrotron-soleil.fr

Laurent Manceron et Laetitia Lago travaillent sur la cellule cryogénique.

PORTRAIT D'EXPERT

RYUTARO NAGAOKA, RESPONSABLE DU GROUPE « PHYSIQUE DES



Docteur en Physique nucléaire théorique de l'Université de Tokyo, Ryutaro Nagaoka a très vite choisi de se tourner vers la physique des accélérateurs. Un changement de voie qui reflète son envie d'évoluer dans un domaine scientifique aux applications plus directement en lien avec la Société. Et en physique nucléaire ses collègues fonctionnaient trop « en solo » à son goût. Les synchrotrons lui ont permis de travailler en équipe, et SOLEIL lui a même demandé d'en diriger une. Itinéraire d'un globe-trotter des accélérateurs.

Qu'est-ce qui vous a conduit à travailler à SOLEIL ?

Quand j'ai décidé de quitter le domaine de la physique nucléaire pour celle des accélérateurs, c'est-à-dire après avoir obtenu mon doctorat, j'ai débuté au laboratoire

RIKEN à Tokyo. J'ai intégré SPring-8, mais j'ai rapidement quitté le Japon pour l'Europe, où s'est déroulée la suite de ma carrière : en Italie à Elettra pendant six ans, en France à l'ESRF pour six autres années, et enfin à SOLEIL depuis 2002.

À chaque fois le changement a eu lieu suite à une proposition de venir me rejoindre à une équipe. Ces postes successifs m'ont permis d'intervenir à chaque fois à une étape d'avancement différente du synchrotron : il n'était

pas encore construit lorsque j'ai travaillé sur le design et l'optimisation de la maille de l'anneau de stockage de SPring-8 ; je me suis ensuite occupé du commissioning de la machine à Elettra, puis on m'a demandé d'améliorer les performances de celle de l'ESRF. C'est à l'ESRF que j'ai rencontré Jean-Marc Filhol. Peu de temps après être parti intégrer le projet SOLEIL, qui n'était alors pas encore construit, Jean-Marc m'a proposé de faire partie de l'équipe « Physique des Accélérateurs » du synchrotron.

Quelle était alors votre mission à SOLEIL ?

Comme je le faisais déjà en partie à l'ESRF, mon rôle était d'étudier les instabilités du faisceau d'électrons : déterminer son niveau d'interaction avec son environnement, simuler la dynamique du faisceau... tout ça dans le but, à terme, de faire en sorte que l'intensité du faisceau puisse atteindre 500 mA. C'est dans ce cadre que j'ai eu en charge le développement du système de feedback transverse (cf Rayon de SOLEIL n°19, p. 11). Il permet, grâce à des corrections continues, de conserver un faisceau stable de forte intensité, en maintenant des tailles

ACCÉLÉRATEURS » DE SOLEIL

transverses très proches des valeurs théoriques. Ce système, nécessaire en permanence pour que les performances du faisceau restent optimales, est à présent utilisé en routine. Pour le mettre au point, des collègues de plusieurs groupes de SOLEIL ont été réunis : Diagnostics, Radio-Fréquence, Conception Ingénierie. Puis, en 2011, j'ai été désigné pour remplacer Amor Nadji, nommé Directeur de la Division Sources et Accélérateurs au départ de Jean-Marc Filhol. Je suis devenu responsable du groupe Physique des Accélérateurs. Cette fonction de management a représenté un grand changement et une nouveauté pour moi : jusque-là je ne m'étais occupé que de mes propres projets ; je me suis donc engagé également à suivre et encadrer ceux de mon groupe !

Et maintenant, quels sont les défis à relever ?

Lorsque j'ai commencé à travailler dans le domaine des synchrotrons, il y a 26 ans, aucune machine de 3^e génération n'était déjà en fonctionnement. À cette époque la préoccupation était de stocker le faisceau

d'électrons. Cette étape franchie, la suivante a été de caractériser les machines et d'en améliorer les performances. SOLEIL, qui a été construit avec quelques années de décalage par rapport aux premiers synchrotrons de 3^e génération comme l'ESRF par exemple, est une grande réussite, et nous pouvons en être fiers. Mais il faut penser à la suite.

A présent, les physiciens ont un nouveau challenge : pousser à leurs limites les performances des anneaux de stockage des synchrotrons – c'est ce que l'on appelle les « Ultimate Storage Rings », USRs. Le but est de diminuer l'émission horizontale du faisceau, ce qui a pour conséquence d'augmenter considérablement la densité du flux de photons émis, et d'obtenir une cohérence transverse du faisceau.

Cette diminution d'émission est pensée en termes d'ordre de grandeur : de 4 nm, actuellement, à SOLEIL, on vise une valeur de 400 pm !

Des études sont déjà en cours, plusieurs modèles sont envisageables grâce aux avancées réalisées surtout dans les technologies du magnétisme : il faut des

champs très élevés, fournis par des électroaimants qui ne sont pas supraconducteurs mais très fins, et placés au plus près du faisceau d'électrons. Cela implique de concevoir des chambres à vide plus petites, de tolérer moins d'erreurs sur la trajectoire du faisceau... Autrement dit : cela impacte sur la totalité de la machine. De tels USRs sont déjà en cours de construction en Suède (MAX IV) et au Brésil (Sirius). Ce sont des synchrotrons conçus dès le départ pour être des USRs. Dans le cas de SOLEIL – mais aussi de l'ESRF, Diamond ou SPring-8, qui y travaillent également – il faut prévoir la mise à niveau d'une machine préexistante. Or une telle adaptation est plus complexe à mettre en place que la conception « de novo », et contraint de stopper l'accès aux utilisateurs.

Les modifications sont réalisées de façon à limiter au maximum la durée de cet arrêt. Pour l'ESRF, il devrait durer un an et avoir lieu d'ici 2020 ; Diamond et SPring-8 envisagent un planning comparable. Afin de maintenir SOLEIL « dans la course », beaucoup de travail nous attend donc. Et ce n'est pas tout : une étude théorique est en cours, sous l'impulsion

d'Amor Nadji, et qui intéresse des laboratoires comme l'ESRF, SLAC, et MAXLAB. Elle concerne la production d'un faisceau complètement rond dans une section droite de l'anneau. L'étude utilise comme banc d'essai une des sections longues de 12 mètres de SOLEIL, dans laquelle sont disposés des « quadrupôles tournés », un solénoïde et l'insertion pour produire le rayonnement. Les premiers calculs entrepris montrent qu'on peut atteindre localement une émission de 200 pm. Nous aimerions aller plus loin en démontrant la faisabilité expérimentale d'un tel schéma dans le cadre d'une collaboration entre ces quatre laboratoires.

Un bilan après ces 11 années à SOLEIL ?

Elles sont passées très vite... Et je tiens à exprimer ma reconnaissance à SOLEIL car je me suis senti tout de suite intégré au projet. J'ai beaucoup apprécié l'ouverture d'esprit de l'ensemble de mes collègues. Et avec ces nouveaux challenges, les années à venir risquent de passer très vite aussi !

→ **Contact :**
ryutaro.nagaoka@
synchrotron-soleil.fr

POINT FORT

Modes de remplissage de l'anneau

permettant la résolution temporelle :
mesure de la pureté des paquets
d'électrons

Quand l'anneau de stockage fonctionne en mode top-up, des électrons peuvent s'accumuler dans des paquets parasites, détériorant la pureté du faisceau d'électrons et donc la qualité des faisceaux de photons fournis aux lignes de lumière. Mais saviez-vous qu'il est possible de nettoyer un paquet d'électrons ?...

Les différents modes de remplissage de l'anneau

Dans un anneau de stockage, la tension accélératrice des cavités radiofréquence (RF) compense la perte d'énergie par rayonnement synchrotron des électrons et permet de les regrouper en paquets. Dans l'anneau de stockage de SOLEIL (circonférence 354 mètres), la période de révolution des électrons est de 1,18 μ s, soit une fréquence de rotation de 846 kHz. La fréquence RF dans les cavités accélératrices étant de 352 MHz, les électrons peuvent se regrouper en 416 paquets séparés de 2,84 ns. En fait, les paquets s'étalent longitudinalement avec une distribution approximativement gaussienne dont l'écart type (σ)

est typiquement de l'ordre de 12 ps RMS (soit une longueur à mi-hauteur de 28 ps) dans les conditions habituelles de fonctionnement (alpha nominal, tension RF de 3 MV et environ 1 mA par paquet).

Les photons émis par ces paquets d'électrons se présentent également sous forme de paquets.

Si l'on est intéressé par le flux (ou la brillance) le plus élevé possible, indépendamment de sa distribution temporelle, on privilégiera un remplissage des 416 paquets le plus uniforme possible. Dans le cas de SOLEIL, la production d'électrons par l'accélérateur linéaire (Linac) se fait alors dans le mode LPM (Long Pulse Mode) qui produit des macroimpulsions de 295 ns, correspondant à un quart de la longueur de l'anneau. On injecte ainsi dans le mode dit « 4 quarts » qui est proche d'un remplissage uniforme et permet d'atteindre une intensité maximale du faisceau stocké de 500 mA. En revanche, certains utilisateurs du rayonnement synchrotron mettent à profit la structure temporelle du rayonnement, notamment pour étudier les propriétés dynamiques des matériaux au travers d'expériences

pompe-sonde résolues en temps. À SOLEIL, c'est le cas notamment des lignes TEMPO et CRISTAL.

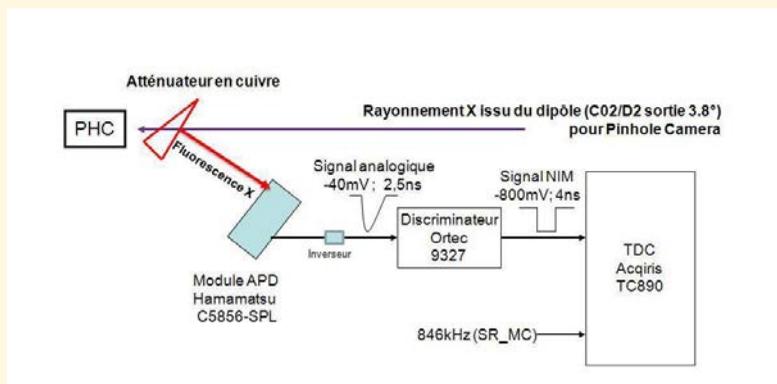
Cependant, les échelles de temps des phénomènes observés (ainsi que la réponse des détecteurs) sont rarement de l'ordre de grandeur des 2,84 ns séparant deux paquets contigus, mais plutôt de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes, d'où les modes de remplissage à 8 paquets équidistants (148 ns entre 2 paquets) et à 1 paquet (1,18 μ s entre 2 paquets).

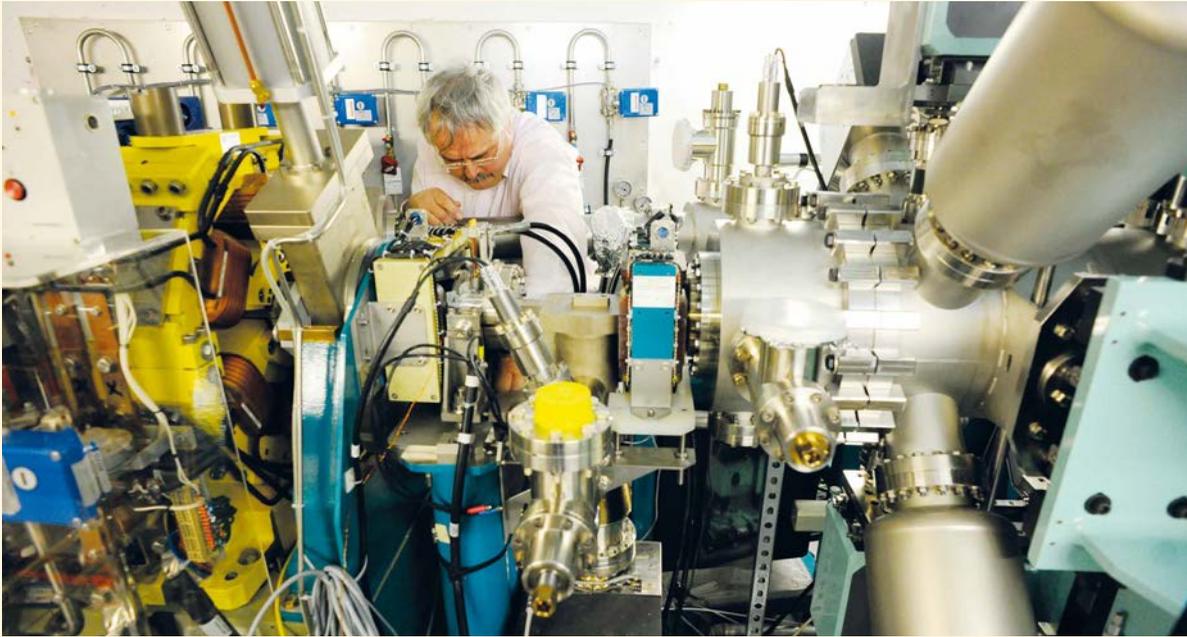
Bien que les intensités par paquets sont plus élevées que dans le mode de remplissage uniforme, l'intensité totale que l'on peut stocker dans ces modes est limitée : 120 mA (8 x 15 mA) en 8 paquets et 20 mA en 1 paquet. Ces valeurs sont imposées en partie par les effets collectifs exacerbés par la forte densité d'électrons par paquet et leur interaction avec la chambre à vide de l'anneau de stockage.

Afin de répondre simultanément aux besoins d'expériences de haut flux et de brillance et de structure temporelle, les modes de remplissage les plus utilisés de la plupart des centres de rayonnement synchrotron sont désormais des modes hybrides, où l'essentiel de l'intensité est donnée par un grand nombre de petits paquets contigus, suivi d'une fenêtre au milieu de laquelle est placé un paquet isolé (généralement de plus forte intensité).

À SOLEIL, pour la production de ces paquets isolés, le Linac travaille en mode en impulsion courte dit SPM (Single Pulse Mode) : les électrons de la cathode sont extraits par des impulsions haute tension (HT) d'environ 2 ns RMS, de façon à limiter autant que possible l'accélération d'électrons en dehors du paquet désiré. Toutefois, quelques électrons

figure 1 : Mesure de pureté du faisceau : schéma de la chaîne de mesure.





Lodovico Cassinari, responsable du groupe Diagnostics, en plein réglage dans le tunnel de l'anneau de stockage.

sont extraits de la cathode en dehors de cette plage temporelle et accélérés par le Linac, malgré divers dispositifs mis en œuvre pour limiter ce phénomène.

La pureté des paquets stockés

On définit la pureté comme le rapport entre le nombre de photons émis par les électrons indésirables présents dans un paquet supposé vide, et le nombre de photons émis par les électrons du paquet désiré (supposé isolé), ce qui ramène au rapport entre les nombres d'électrons des paquets respectifs.

L'injection se faisant par quarts (correspondants aux macroimpulsions de 295 ns), les aimants pulsés (kickers) qui permettent au faisceau incident d'être injecté dans l'anneau sont dimensionnés en conséquence : ils sont actifs pendant des durées un peu supérieures à ces 295 ns. Lors de l'injection du paquet isolé, ces mêmes aimants pulsés peuvent permettre l'injection d'électrons indésirables collectés à différents stades du processus d'accélération (courant d'« obscurité » du canon du Linac par exemple).

Les paquets parasites ainsi créés sont de très faible intensité : un électron circulant dans l'anneau correspond à un courant de 13,5 pA, à comparer au courant stocké dans les

paquets souhaités (de l'ordre de quelques milliampères).

Toutefois, en fonctionnement top-up, la durée de vie de ces paquets parasites étant nettement plus élevée que celle du paquet principal, le processus de réinjection peut amener à accumuler des électrons dans les paquets parasites, alors qu'il maintient constante l'intensité du paquet principal.

On peut alors avoir une détérioration de la pureté, qui entraîne une dégradation de la résolution du rapport

signal sur bruit des expériences conduites sur les lignes de lumière.

La mesure de pureté

Le système mis en œuvre à SOLEIL (figure 1) s'inspire de celui réalisé à l'ESRF (réf.1) ; il utilise une méthode largement répandue (réf.2) : le comptage du photon unique corrélé en temps (TCSPC : Time-correlated single photon counting).

On tire parti du rayonnement X utilisé pour la mesure de dimensions transverses du faisceau : une fenêtre

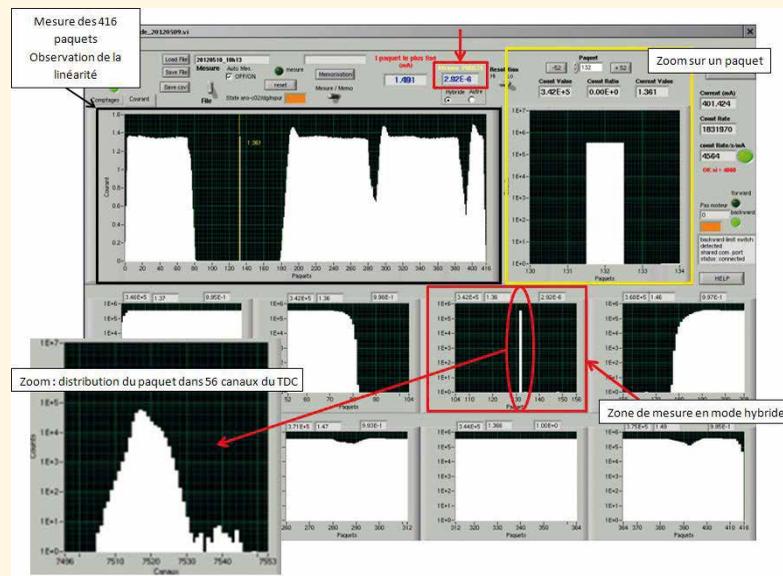


figure 2 : Écran de visualisation de la mesure de pureté du faisceau, en salle de contrôle.



Mesure de pureté du faisceau : Francis Dohou, du groupe Diagnostics, s'occupe du contrôle de l'électronique d'acquisition.

mince en aluminium (1 mm d'épaisseur) laisse passer les photons de plus haute énergie issu d'un dipôle qui sont visualisés via un dispositif optique appelé pinhole camera.

Une lame de cuivre sert d'atténuateur et est insérée entre la sortie de lumière X et le bloc pinhole.

Le rayonnement de fluorescence du cuivre est recueilli par une photodiode à avalanche (APD) protégée par une enceinte de plomb. Cet ensemble est motorisé pour amener le bloc contenant la photodiode à sa position de mesure, ou bien position de repos (protection contre une détérioration induite par le rayonnement continuellement présent dans le tunnel).

Compte tenu de la dynamique demandée au système (5 à 6 ordres de grandeur entre l'intensité du paquet principal et les paquets parasites), la diode n'est pas utilisée en mode linéaire, mais en mode stochastique (d'où l'utilisation d'une diode à avalanche).

En effet, en passant par l'intermédiaire de la fluorescence du cuivre, l'amplitude des impulsions générées par la diode à avalanche n'est plus fonction de l'intensité des paquets. En revanche, à tout moment, la probabilité pour les photons, émis par les électrons déviés par le dipôle, d'exciter un atome de cuivre capté

par la photodiode est proportionnelle au nombre de ces électrons.

Ainsi, la répartition temporelle des impulsions émises par la diode reflète la distribution temporelle des électrons qui circulent dans l'anneau.

Après traitement (discriminateur permettant d'éliminer le bruit de la diode), les impulsions sont rangées dans 23 624 canaux temporels de largeur 50 ps d'un TDC (Time-to-Digital Converter) qui couvrent ainsi les 1,18 μ s correspondant à un tour d'anneau (figure 2).

Les 50 ps de résolution du TDC ne permettent pas de donner une bonne représentation de la distribution au sein d'un paquet (de l'ordre de 20 ps RMS) ; en revanche, cette résolution suffit à distinguer 2 paquets consécutifs (séparés de 2,84 ns).

Pour obtenir la résolution demandée pour la mesure de la pureté (10^{-6} , c'est-à-dire un facteur un million entre l'intensité du paquet principal et du paquet résiduel), les impulsions sont accumulées jusqu'à avoir un million de coups dans le paquet principal. Avec 4 000 coups/ mA/s, et 5 mA pour le paquet principal en mode hybride, la mesure prend 50 secondes.

Typiquement, la pureté atteinte lors d'un remplissage de l'anneau en mode hybride (de 0 à 430 mA) est de

l'ordre de quelques 10^{-6} pour les paquets supposés vides, à l'exception du paquet qui suit immédiatement le paquet isolé qui est généralement de l'ordre de 10^{-5} . Toutefois, un mauvais réglage des paramètres d'injection (notamment au niveau du déphasage de l'impulsion du Linac ou des aimants pulsés) peut amener à des valeurs plus élevées. De plus, la situation ne peut que se détériorer au fur et à mesure des injections successives en mode top-up (cf ci-dessus) : il n'est pas rare d'atteindre une pureté de quelques 10^{-4} après quelques jours de faisceau ininterrompu. Cette valeur est conforme à la demande actuelle des lignes de lumière.

Nettoyeur de paquet

En revanche, on n'est pas à l'abri d'un incident qui conduirait par exemple à injecter inopinément dans le quart vide.

Il est donc utile d'être en mesure de nettoyer le faisceau stocké en supprimant les paquets indésirables. Ceci suppose d'être en mesure d'exciter suffisamment les paquets en question pour les amener à se perdre, sans affecter les autres paquets.

Ceci est réalisé à l'aide du feedback transverse (FBT) qui a pour fonction de contrer les oscillations transverses individuelles des paquets du faisceau, oscillations induites par l'interaction de chaque paquet avec son environnement (autres paquets, chambre à vide, ions, etc.).

Le FBT utilisé à SOLEIL a une résolution suffisante pour qu'on puisse inverser sa polarité pour un paquet déterminé (anti-feedback) : on parvient ainsi à exciter de manière résonnante le paquet en question, tout en gardant la fonction feedback sur les autres paquets.

Les développements sont actuellement en cours pour implémenter cette fonction « nettoyeur de paquets » pour l'utilisation en opération.

→ Contact :

Lodovico.cassinari@synchrotron-soleil.fr

Références :

[1] B. Joly, G.A. Naylor "A High Dynamic Range Bunch Purity Tool", DIPAC 2001 - ESRF, Grenoble, France.

[2] S. Takano "Beam Diagnostics with Synchrotron Radiation in Light Sources", IPAC, 10, Kyoto, Japon.

La cristallographie à SOLEIL

DOSSIER



Sur leur ligne SIXS, Alina Vlad et Alessandro Coati règlent le diffractomètre couplé à une chambre ultra-vide.

2014 est l'Année Internationale de la Cristallographie. Une date choisie car elle correspond au centenaire de l'obtention du Prix Nobel de Physique par Max von Laue, pour « la découverte de la diffraction des rayons X par les cristaux ». Petit retour sur l'histoire de la cristallographie, de l'Antiquité aux synchrotrons.



La cristallographie à SOLEIL

Érik Elkaïm,
chercheur sur
CRISTAL, et
l'un des trois
diffractomètres
de la ligne, dédié
à la diffraction
de poudres.



Si la cristallographie en tant qu'« étude des substances cristallines à l'échelle atomique » a connu une évolution sans précédent grâce à la technique de diffraction des rayons X, l'intérêt de l'Homme pour les cristaux n'a bien sûr pas commencé il y a un siècle.

La cristallographie avant les rayons X

Dès l'Antiquité les cristaux et les gemmes ont fasciné et fait réfléchir. Le mot « krystallos » - « glace », en grec - est utilisé pour la première fois au premier siècle avant JC, pour désigner le quartz. Leurs formes géométriques, leurs facettes et leur aspect translucide évoquant la pureté intriguent tout observateur, et ces minéraux ont été rapidement des sujets d'étude. On doit ainsi à Platon la définition des cinq types de « solides platoniciens », classés en fonction de la forme des polygones réguliers qui constituent leurs faces, convexes.

Passons ensuite à la fin du 18^e siècle. Jean-Baptiste Romé

de l'Isle et son assistant Arnould Carangeot remarquent que, quelle que soit la taille ou la forme d'un cristal, deux de ses faces déterminées présentent toujours le même angle. Il énonce ainsi la loi de constance des angles, ouvrant la voie à l'étude scientifique des cristaux.

À la même époque l'Abbé Haüy a le premier l'idée (l'histoire prétend que c'est en laissant échapper un cristal de calcite, puis en continuant à casser les morceaux déjà brisés) qu'un cristal est un empilement périodique de petites entités, donnant à grande échelle les facettes puis les faces. De cette découverte fondamentale naît le concept de « molécule intégrante » - appelée plus tard la maille - correspondant à l'unité de base dont l'assemblage périodique donne les cristaux.

Vers 1840 Auguste Bravais, repartant de la molécule intégrante, traduit en fonctions mathématiques cette notion de périodicité. En utilisant le concept de symétrie, il conclut qu'il n'existe que 14 façons d'assembler de façon périodique des ensembles de points virtuels, les réseaux

DIFFABS

Acquisition ultra-rapide de figures de pôle : une évolution remarquable de la texture lors de la siliciuration

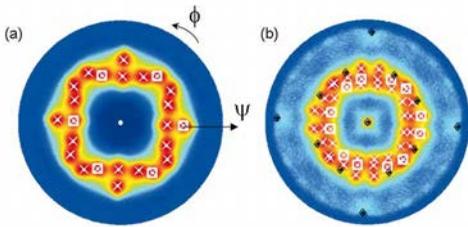


Figure 1 : (a)-(b) Figures de pôles mesurées pour un film de Pd_2Si sur $\text{Si}(001)$ autour des réflexions $111\text{Pd}_2\text{Si}$ et $212\text{Pd}_2\text{Si}$ respectivement. $0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$ et $2^\circ \leq \psi \leq 88^\circ$. Les croix blanches (diamants noirs) indiquent la position simulée des pics du film de Pd_2Si (du substrat).

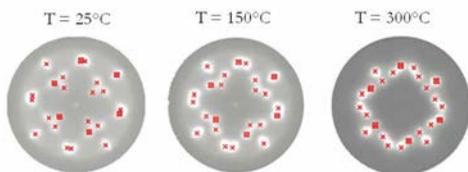


Figure 2 : Figures de pôles mesurées *in situ* pour un film de Pd_2Si sur $\text{Si}(001)$ autour de la réflexion $111\text{Pd}_2\text{Si}$ à différentes températures.

De nombreuses propriétés physiques des matériaux sont étroitement reliées à leur microstructure. La structure cristalline d'un matériau et son degré d'ordre cristallin sont des paramètres significatifs. La texture peut être décrite comme l'orientation préférentielle des cristallites dans le matériau. Dans les films minces, la texture influence notamment leurs propriétés mécaniques, thermo-électriques et magnétiques.

L'acquisition de figures de pôles par diffraction X est une méthode bien établie pour caractériser la texture. Récemment, l'utilisation d'un détecteur bi-dimensionnel (XPAD) combinée avec un balayage continu des moteurs du diffractomètre de la ligne DiffAbs, permet de collecter des figures de pôles complètes en moins d'une minute.

Pour valider cette nouvelle approche expérimentale originale, la texture de la phase Pd_2Si a été caractérisée *in situ* durant sa formation lors du recuit d'un film mince (< 100 nm) de palladium (Pd) déposé sur un substrat de silicium

(Si). La Figure 1 représente deux figures de pôles autour des pics $111\text{Pd}_2\text{Si}$ et $212\text{Pd}_2\text{Si}$ obtenues après recuit à 200°C . Elles permettent de déterminer l'orientation des plans (111) et (212) et la texture du Pd_2Si . Ces figures mettent en évidence une texture remarquable de la phase Pd_2Si caractérisée par quatre variants d'orientation cristallographique. La figure 2 montre l'évolution de la figure de pôles autour du pic $111\text{Pd}_2\text{Si}$ en fonction de la température. Les figures révèlent une rotation continue des grains de Pd_2Si autour d'un axe cristallographique durant le recuit. Cette évolution remarquable de la texture s'expliquerait par un mécanisme diffusif lors de la formation de la phase Pd_2Si . L'acquisition ultra-rapide de figures de pôles ouvre la voie au suivi et à l'analyse *in situ* de la cristallographie et de la formation de la texture dans les films (ultra-) minces.

→ **Contacts :** marie-ingrid.richard@im2np.fr; cristian.mocuta@synchrotron-soleil.fr

« BIEN QUE LE POUVOIR DE SÉDUCTION DE LA MATIÈRE SOLIDE AIT LONGTEMPS REPOSÉ SUR SON ORDRE ATOMIQUE PARFAIT, DÉSORMAIS L'ÉCART À CETTE PERFECTION DOIT TOUT AUTANT ÊTRE VALORISÉ... »

HUBERT CURIEN, CONGRÈS IUCR DE BORDEAUX, 1990.

– ces points virtuels ne sont alors pas identifiés plus précisément. Et il apparaît déjà que la symétrie d'ordre 5 pose problème...

Cette première « mathématisation » des cristaux est complétée à la fin du 19^e siècle par plusieurs scientifiques. Ils montrent que, si l'on décore chaque point de ces réseaux par un « motif », les contraintes dictées par la symétrie limitent le nombre d'assemblages, et donc de types de cristaux possibles, à 230. C'est la naissance de la théorie des groupes d'espace, toujours utilisée.

Il faudra attendre le 20^e siècle pour définir le motif comme étant un ensemble d'atomes, puisque l'existence des atomes n'est à l'époque pas encore admise par tous les physiciens.

De la théorie à la pratique

La découverte de la diffraction des rayons X par les cristaux au début du 20^e siècle a été rendue possible par la convergence de plusieurs courants de recherche et un

environnement scientifique propice, au sein de l'Université de Munich. D'un côté des chercheurs travaillant sur les rayons X, ces ondes électromagnétiques d'une longueur d'onde si courte qu'aucune fente n'est alors assez mince pour les faire diffracter. De l'autre, des scientifiques cherchant à démontrer qu'un cristal est bien un assemblage d'atomes – cette fois, la notion d'atomes est acquise – distants de fractions de nanomètres. Et Max von Laue, spécialiste des phénomènes d'interférences,

PSICHE

Étudier la matière en conditions extrêmes

Figure 1 (en haut) :
presse Paris-Edimbourg

Figure 2 : presse multi-enclumes

Dans l'univers, la matière se trouve beaucoup plus rarement à pression et température « ambiantes » que dans des conditions thermodynamiques extrêmes : très élevées dans les étoiles et les planètes (y compris dans les profondeurs de la Terre) et très basses voire nulles dans l'espace. Pouvoir reproduire de telles conditions est donc d'une importance majeure pour les géophysiciens et géochimistes afin de mieux comprendre ces milieux extrêmes.

Il est par ailleurs maintenant acquis que la forme et la fonction des matériaux sont associées, et modifier l'une va permettre de modifier l'autre. C'est vrai en biologie – une protéine acquiert sa fonction en se repliant – mais aussi en physique, puisqu'un changement de la structure intime du matériau influe sur ses propriétés (mécaniques, électriques, électroniques, magnétiques...). Dans le premier cas, en appliquant des pressions modérées on peut forcer la molécule à prendre telle ou telle forme, qu'elle adopte naturellement dans des conditions biologiques données, et étudier le domaine de stabilité de ces formes, sont souvent associées à des fonctions différentes. En physique, grâce à des pressions beaucoup plus élevées les distances interatomiques de l'échantillon sont modifiées. De très nombreuses possibilités de « jouer » avec les propriétés du matériau s'offrent alors à l'expérimentateur.

Enfin, en chimie, ajouter aux classiques « composition initiale » et « température » le 3^e paramètre « pression » pour synthétiser de nouveaux matériaux ouvre également d'innombrables perspectives. Explorer toutes les conditions de cette matrice à trois dimensions n'est plus envisageable par l'approche d'essai-erreur. La solution réside dans l'analyse in situ : à une

composition donnée on fait varier pression et température, et la diffraction permet de suivre la création des nouvelles phases jusqu'à l'obtention du matériau d'intérêt. Ensuite le but sera d'optimiser le chemin thermodynamique qui a été suivi. Plusieurs équipements sont disponibles sur PSICHE pour traiter ces thématiques :

- cellules à enclume diamant, pour atteindre les pressions les plus élevées (300 GPa), à des températures très basses (10 K, cryostat) ou hautes (3000 K, chauffage laser). Les volumes sont cependant limités à quelques μl , empêchant ensuite de réutiliser l'échantillon ;
- cellules Paris-Edimbourg, pour de plus grands volumes (quelques ml) et des températures élevées (2000 K) ; la pression est limitée à 15 GPa (collaboration IMPMC, Université P. et M. Curie) ;
- cellules multi-enclumes qui, grâce à une presse pesant plus de 2 tonnes, permettent de monter ces mêmes volumes à 40 GPa (collaboration avec le Laboratoire des Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand et l'Institut Néel, Grenoble).

Pour finir, citons quelques résultats déjà obtenus sur cette ligne, ouverte aux utilisateurs en 2013 : synthèse de carbure de Mg (cellule Paris-Edimbourg, collaboration IMPMC, Université P. et M. Curie) et détermination de sa forme cristallologique par diffraction ; étude sous pression du transfert de charge dans des analogues du Bleu de Prusse, afin d'optimiser leur réponse à un stimulus lumineux (collaboration ICMO, Université Paris-Sud) ; suivi de la compressibilité de nanoparticules, également analogues du Bleu de Prusse, en fonction de leur taille (Laboratoire de Chimie de Coordination Toulouse).

➔ **Contact :** jean-paul.itie@synchrotron-soleil.fr

... Suite de la page 17

présentent alors qu'un tel rayonnement doit diffracter sur de tels objets.

Au vu des résultats obtenus en 1912 sur un cristal de sulfate de cuivre on comprend que toute la motivation de ces scientifiques a été nécessaire pour persévérer et finir par enregistrer des taches prouvant la diffraction. Pour cette découverte, Von Laue reçut deux ans plus tard le Prix Nobel de Physique.

Puis les Bragg père et fils reprirent et améliorèrent les montages expérimentaux, mettant au point les premiers spectromètres X et déterminant les premières structures (KCl, NaCl, puis ZnS, FeS₂...). Ils reçurent en 1915 le Nobel de Physique pour « leurs travaux d'analyse des structures cristallines à l'aide des rayons X » et fondèrent une école qui formera pendant des décennies de prestigieuses cristallographes, dont notamment Watson et Crick, co-

découvreurs de la structure en double hélice de l'ADN (Prix Nobel de Médecine 1962), avec Maurice Wilkins et Rosalind Franklin, injustement oubliée à l'époque.

Rayons X, électrons et neutrons ; cristaux et quasi-cristaux...

La cristallographie va ensuite bénéficier de l'évolution des connaissances et des théories en mécanique quantique, qui ont permis de montrer dans les années 1930 que la diffraction ne se limitait pas aux rayons X, d'autres particules pouvant être utilisées comme sondes, complémentaires des RX : les électrons puis les neutrons.

Plus récemment, en 1982, la découverte des quasi-cristaux a représenté la dernière grande révolution conceptuelle en cristallographie, avec la remise en cause d'un des fondamentaux de cette science : dans ces matériaux

PROXIMA1

Biocristallographie des macromolécules

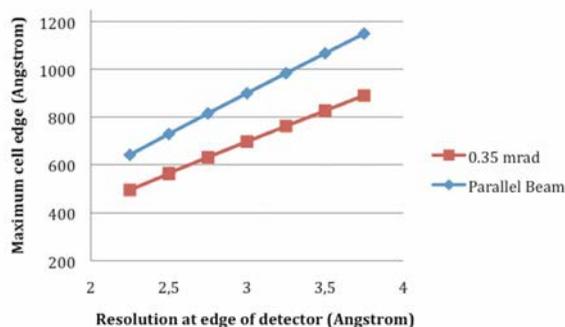


Figure 1 :
Résolution de la maille élémentaire sur PROXIMA1, pour des faisceaux parallèle et divergent.

La ligne de lumière PROXIMA1 est utilisée pour collecter des données de diffraction de rayons X sur des cristaux de macromolécules biologiques (protéines, acides nucléiques et leurs complexes). En particulier, les propriétés avancées de la source SOLEIL permettent à la ligne de lumière de fournir un faisceau X intense et de petite taille tout en préservant le parallélisme du faisceau (divergence du faisceau d'environ 0,35 milliradian au niveau de l'échantillon). Ainsi, le faisceau produit par PROXIMA1 est très bien adapté à la taille, aux dimensions de la maille élémentaire, à la limite de résolution et à la mosaïcité des échantillons des grands complexes moléculaires tels que les ribosomes. Ce point est illustré dans la figure 1, qui présente la dimension maximale de maille

élémentaire qui peut être résolue sur PROXIMA 1 en fonction de la résolution de la figure de diffraction, pour deux divergences différentes du faisceau : d'abord avec une divergence de faisceau de 0,3 mrad sur la position de l'échantillon, ce qui correspond aux conditions normales de focalisation, et ensuite avec un faisceau rendu quasiment parallèle après les miroirs, avec une divergence nette de 0,05 mrad.

PROXIMA 1 utilise un système de miroirs « bimorphe » à focale variable, couplé à un filtrage spatial, pour adapter la taille et la divergence du faisceau X à la taille et à la divergence convenant aux échantillons cristallins étudiés. En outre, le goniostat à géométrie « kappa » à trois cercles permet d'orienter le cristal de manière à positionner un axe cristallin spécifique suivant le faisceau X (par exemple pour orienter un grand axe dans une direction facilitant le contrôle de la divergence du faisceau). Cette technologie a permis d'étudier un grand nombre de complexes macromoléculaires sur la ligne de lumière. Un exemple de collecte de données ayant nécessité une optimisation soignée du faisceau X est donné dans la figure 2.

La diffraction des rayons X produit une figure de diffraction dans « l'espace réciproque » où de grandes distances dans l'espace réel correspondent à de faibles distances sur la figure de diffraction. Ainsi, les taches de diffraction provenant de grandes molécules ont tendance à être beaucoup plus rapprochées sur la figure de diffraction que celles des petites molécules.

Pour « résoudre » une structure aux rayons X, l'intensité d'un maximum de taches de diffraction doit être mesurée avec précision. Lorsque les taches de diffraction sont trop proches, des mesures précises deviennent difficiles (ou même impossibles).

Pour cette raison, la taille du faisceau X, la distance entre le cristal et le détecteur, et d'autre part la divergence de ce faisceau doivent être ajustés pour correspondre aux propriétés de diffraction du cristal.

→ **Contact :**
andrew.thompson@synchrotron-soleil.fr

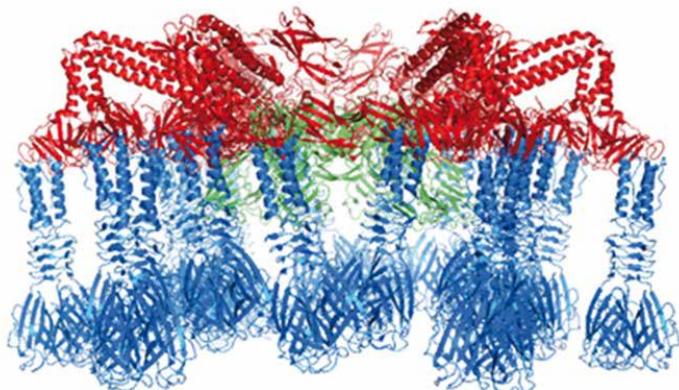
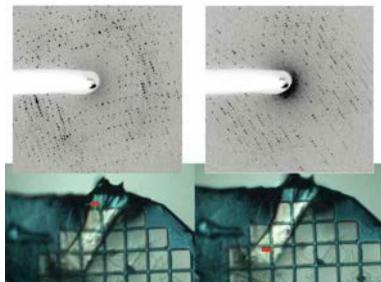


Figure 2 : La structure de la plaque de base de 1,8 mégadaltons du virus TP901-1, composée de 78 protéines auto-assemblées spontanément, a révélé un résultat inattendu : un mécanisme alternatif d'adhésion à l'hôte. Contrairement à la stratégie d'infection connue pour les autres phages des bactéries lactiques, les ions calcium (très présents dans le lait) ne jouent aucun rôle dans le cas du TP901-1. En outre, la manière dont les 78 protéines formant cet énorme complexe s'articulent les unes avec les autres après l'auto-assemblage s'avère aussi originale. Ces résultats sont publiés dans PNAS (Veesler, D. et al. PNAS, 2012, 109(23): 8954).

PROXIMA 2

Rayons X micro-focalisés pour les bons, les brutes et les truands de la biocristallographie

Deux images de diffraction des rayons X obtenues d'un cristal « brute » sur PROXIMA 2 : Dans l'image de gauche, une zone en haut du cristal a été exposée et la figure de diffraction est désordonnée avec des taches à des positions irrégulières. Dans l'image de droite, une zone en bas du cristal a été exposée et la figure de diffraction est propre avec des taches régulièrement espacées. Le rectangle rouge indique la position et la taille du faisceau de rayons X. L'échantillon est monté sur un support en plastique avec une grille de 25 microns.

La structure 3D d'une macromolécule biologique (protéine, ADN, ARN, assemblage complexe, virus, etc.) peut souvent expliquer sa fonction et même aider l'industrie pharmaceutique à créer sur mesure de nouveaux médicaments plus puissants. La cristallographie aux rayons X est la méthode la plus courante pour déterminer la structure d'une molécule biologique, mais l'un des plus grands défis auxquels les chercheurs font face est de faire croître des cristaux uniques avec une taille et une qualité suffisantes. Typiquement, des centaines de conditions de cristallisation sont testées avant d'en trouver une qui produit des cristaux « laids » -les « brutes », en d'autres termes agrégés, craquelés et/ou très petits (à peine quelques microns de diamètre). Ces premiers cristaux sont rarement « bons », c'est-à-dire uniques, de forme régulière et de grande taille mais surtout diffractant correctement les rayons X. Ils sont même parfois des « truands », à savoir des cristaux de forme régulière et de grande taille mais qui ne diffractent PAS les rayons X du tout. Le bio-cristallographe doit savoir si ses cristaux sont dans la catégorie « bons, brutes ou truands » afin de pouvoir optimiser les conditions de cristallisation pour produire des « bons » cristaux qui permettront d'obtenir un modèle 3D de la macromolécule biologique étudiée.

Sur PROXIMA 2, inaugurée en mars 2013, le flux puissant de rayons X est focalisé sur moins de 10 x 5 microns (HxV, largeur à mi-hauteur) pour permettre aux utilisateurs de collecter un signal provenant de très petits cristaux, ou de

localiser la meilleure zone d'un cristal « brute ». Cette focalisation intense améliore le rapport signal sur bruit de la figure de diffraction des rayons X provenant de petits cristaux, mais surtout permet d'éviter les figures de diffraction X parasites provenant de matériaux indésirables (précipités, craquelures ou cristaux voisins). Avec les grands faisceaux X, l'éclairage de ces matériaux supplémentaires indésirables ajoute du bruit et/ou complique la figure de diffraction, qui devient alors impossible à traiter. La micro-focalisation des rayons X est cruciale pour le succès des projets de résolution structurale les plus importants et difficiles. Pour les scientifiques souhaitant obtenir une bonne diffraction, cette méthode peut faire économiser des mois de travail de préparation de meilleurs cristaux. La procédure d'identification de la zone optimale d'un cristal est en cours d'automatisation sur PROXIMA 2 avec des balayages « en grille » bidimensionnels. Les images de diffraction provenant de ces balayages seront traitées à la volée pour attribuer des scores aux zones et ainsi permettre aux chercheurs de choisir la portion optimale du cristal depuis laquelle collecter le signal. De ce point de vue, PROXIMA 2 complète son homologue PROXIMA 1, PROXIMA2 permettant aux chercheurs de balayer des cristaux « brutes » tandis que PROXIMA1 utilise des méthodes plus spécialisées de détermination de la structures.

➔ **Contact :**
William.shepard@synchrotron-soleil.fr

... Suite de la page 18

à structure atomique ordonnée à grande distance (prouvée par la diffraction de RX) existe une symétrie d'ordre 5. Les quasi-cristaux demeurent un sujet de recherche toujours d'actualité.

Dans un synchrotron la cristallographie occupe naturellement une place de choix. Mais la détermination de structure ne se limite pas aux seules études menées en utilisant la diffraction des rayons X.

Treize lignes de lumière de SOLEIL

Si cristallographie et diffraction X sont historiquement liées depuis un siècle, l'Union Internationale de Cristallographie a élargi le cercle en ajoutant l'absorption X dans les techniques d'étude. À SOLEIL, treize lignes de lumière sont des lignes de diffraction ou diffusion, et deux d'entre elles permettent de coupler diffraction et

absorption X. Cinq points forts ressortent des sujets d'étude conduits sur ces lignes.

■ La biologie structurale

PROXIMA1, la première ligne de biocristallographie de SOLEIL, a à son actif depuis son ouverture aux utilisateurs en 2008 plus de 300 articles scientifiques, reflet des qualités et de l'efficacité de la ligne et de son équipe notamment pour résoudre des structures de complexes de macromolécules, comme l'explique plus en détails l'encadré page 19. PROXIMA2 vient depuis mars 2013 compléter les apports de PROXIMA1, ouvrant des perspectives en termes de screening des cristaux (cf encadré ci-dessus) et de collectes de données *in situ*, par exemples dans des puces microfluidiques. La diffusion des RX aux petits angles (SAXS) fait également partie intégrante des techniques d'étude en

CRISTAL

Distribution de cations dans des matériaux pour cellules photovoltaïques - diffraction résonante sur monocristal de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

L'élaboration de cellules photovoltaïques en couches minces sans Si ayant un haut rendement de conversion est un domaine de recherche très actif dans le contexte économique actuel. Si les cellules solaires en couches minces à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) ont déjà fait leurs preuves, la recherche de nouveaux matériaux non toxiques contenant des éléments abondants sur Terre est déterminante en vue de la production de cellules photovoltaïques à grande échelle. Les composés dérivés de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) apparaissent ainsi comme de très bons candidats en tant que matériaux

absorbants dans de telles cellules solaires [réf.1].

Une connaissance détaillée de la structure cristalline est cruciale en vue de l'amélioration des performances. Le Cu et Zn pouvant occuper un même site cristallographique [réfs. 2,3], la nature de la distribution de ces atomes (ordonnée ou aléatoire, conduisant dans ce cas à une structure plus symétrique - cf fig.2) est déterminante pour faire le lien avec leurs propriétés électroniques. Néanmoins, les facteurs atomiques de diffusion de ces atomes étant trop semblables, une expérience conventionnelle de diffraction des rayons X ne permet pas de

trancher dans ce cas. La technique dite de « diffraction résonante » (ou diffraction anormale) est alors incontournable pour différencier ces atomes de numéros atomiques voisins pouvant occuper un même site cristallographique. L'énergie du faisceau de rayons X doit être ajustée précisément, de telle sorte qu'elle soit proche du seuil d'absorption de l'un des éléments. Alors, pour cet élément, le nombre d'électrons contribuant à la diffraction des rayons X est artificiellement réduit (figure 1), augmentant le contraste avec l'élément voisin. L'utilisation du rayonnement synchrotron est donc incontournable puisque seule cette source de rayons X permet un ajustement précis de l'énergie du faisceau. La précision requise sur l'énergie du faisceau est sévère ($\Delta E/E \sim 0.01\%$) et doit être maintenue sur la durée totale de l'expérience (de quelques heures à quelques jours). Une expérience de diffraction résonante au seuil K du Cu sur un monocristal de CZTS a été réalisée pour la première fois sur la ligne CRISTAL. Les résultats obtenus ont permis de clairement distinguer les atomes de Cu et de Zn et de préciser ainsi la nature de la distribution dans les plans cationiques de cette structure de type kèsterite désordonnée (figure 2b). L'étude va maintenant se poursuivre afin de tenter de comprendre pourquoi un écart à la stœchiométrie 2 : 1 : 1 : 4 semble améliorer les rendements de conversion.

Figure 1 : Évolution de la composante f' du facteur de diffusion des RX en fonction de l'énergie. Le contraste Cu/Zn est nettement augmenté proche du seuil d'absorption du cuivre.

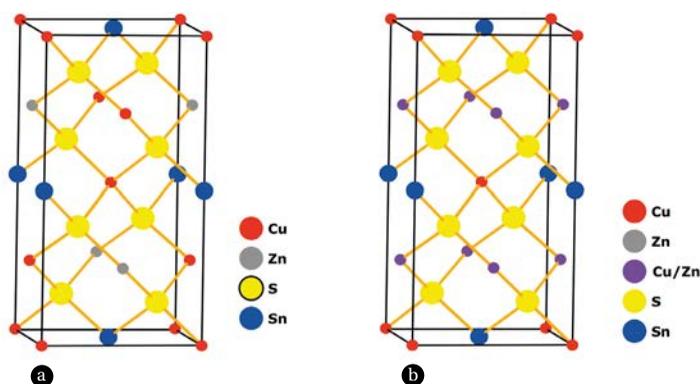
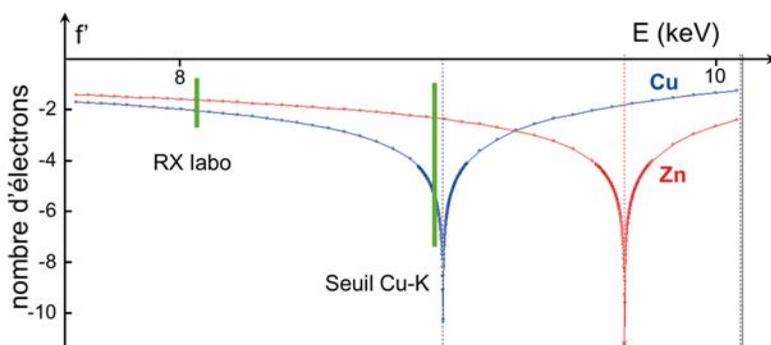


Figure 2 : structure de type kèsterite de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
a) ordonnée (groupe d'espace $I 4$) ou b) désordonnée (groupe d'espace $I 42m$)

→ Contacts :

pierre.ferrey@synchrotron-soleil.fr ;
Alain.Lafond@cnsr-immn.fr

Références :

- [1] Todorov, T. K. et al. Adv. Energy Mater. 3, 34 (2013).
- [2] Fontané, X. et al. Alloys Compd. 539, 190 (2012).
- [3] Choubac, L. et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 15, 10722 (2013).

SIXS

Nanoalliages : structure cristalline et évolution

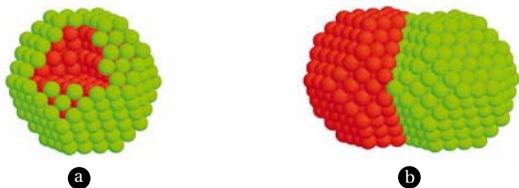
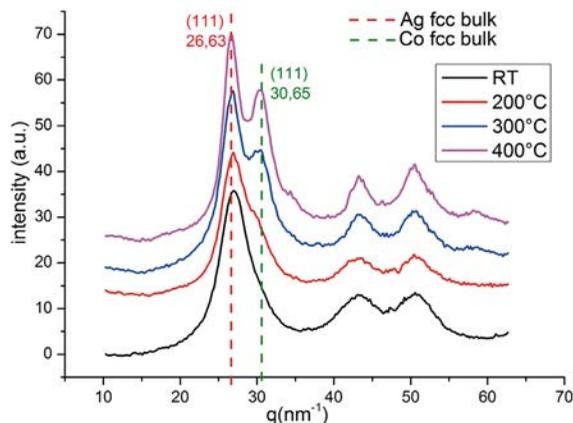


Figure 1 : Spectres de diffraction X d'un nanoalliage Ag@Co au cours du recuit.

Figure 2 : Représentations schématiques d'une nanoparticule, à température ambiante (a) et après recuit (b)

Les propriétés physico-chimiques des matériaux changent profondément en fonction de la quantité de matière considérée. Ainsi, en ajustant la taille d'objets notamment vers les échelles nanométriques, il est possible d'exalter voire de révéler de nouvelles propriétés. Un exemple très significatif est celui des nanoparticules métalliques, potentiellement très intéressantes pour des applications dans les domaines de la catalyse ou des mémoires magnétiques.

Leurs propriétés peuvent être modulées à la fois par les effets de réduction de taille et par les effets synergétiques d'alliages à l'échelle nanométrique. Ces « nanoalliages » dont on peut contrôler la composition sont obtenus par diverses méthodes : voie chimique en solution, voie physique via un dépôt sur des surfaces,...

Sur SixS sont étudiés des nanoalliages préparés soit par dépôt simultané des différents éléments (co-dépôt) soit par dépôts séquentiels. Les propriétés des nanoalliages dépendent de leur taille, de leur structure cristallographique et de

l'organisation des espèces chimiques. Le dispositif expérimental permet de préparer les nanoalliages *in situ* et d'étudier l'évolution de leur structure, organisation et morphologie pendant la croissance et/ou un traitement thermique ou encore une réaction chimique. De plus, en utilisant la diffusion anormale des rayons X (énergie de mesure proche d'un seuil d'absorption d'un des éléments), les mesures peuvent être sélectives à un élément de l'alliage.

L'exemple montré en figure 1 est celui d'un nanoalliage Ag@Co obtenu par co-dépôt sous ultraviolet. Il s'agit du spectre de diffraction aux grands angles, qui permet de suivre l'évolution de la structure atomique lors d'un recuit thermique. À température ambiante le signal de Co n'est pas présent, on peut en déduire que la nanoparticule est composée d'un coeur d'atomes d'Ag entouré d'une coquille ultra-mince de Co stabilisée en surface par une oxydation partielle, une configuration métastable comme montré en figure 2.a. En recuisant sous ultraviolet l'échantillon, on observe l'apparition d'une

... Suite de la page 20

biologie structurale. La ligne SWING met depuis 2009 à disposition des utilisateurs un environnement échantillons polyvalent (cf Rayon de SOLEIL 18, p.9) permettant d'injecter automatiquement et/ou de purifier les échantillons biologiques avant analyse SAXS – dispositif optimisé depuis février 2013 afin de gagner encore du temps supplémentaire dans l'étude des échantillons.

■ Expériences *in situ* et *operando*

Les expériences réalisées à SOLEIL tendent de plus en plus à étudier un processus au cours du temps, et pas seulement à caractériser un échantillon « figé ». De très beaux exemples ont ainsi été obtenus sur CRISTAL, pour le suivi de la composition de batteries au lithium en fonctionnement (cf Rayon de SOLEIL 20, p.4) ou de la croissance de nanotubes de carbone ; l'encadré p. 17 décrit comment

DIFFABS donne accès à l'analyse *in situ* de la cristallographie et de la formation de la texture dans les films minces. De son côté, la ligne SIXS permet d'étudier *in situ* la formation de couches minces ou l'évolution d'une surface, d'une interface ou de nano-objets en cours de dépôt, de traitement thermique ou de réaction (cf. exemple ci-dessus). Dans ce cas, le couplage de la diffraction et de la diffusion (GISAXS) permet de suivre les évolutions des échantillons sur plusieurs échelles, de la structure atomique à la morphologie des nano-objets. La ligne SIRIUS, complémentaire de SIXS avec des rayons X de plus basse énergie, viendra bientôt amplifier cette dynamique.

■ Conditions extrêmes

Sur les lignes PSICHE, CRISTAL et DIFFABS sont disponibles des techniques d'analyse en conditions de haute

contribution correspondant au Co métallique de plus en plus importante, qui révèle une démixtion du Co et de l'Ag; dans ce cas, la configuration des nanoparticules pourrait être celle montrée en figure 2.b, dite «Janus». Parallèlement aux mesures de diffraction aux grands angles, sensibles à la structure atomique, SixS permet d'effectuer des mesures de diffusion de rayons X aux petits angles en incidence rasante, qui donnent des informations sur la forme, la taille et la dispersion des nanoparticules présentes sur le substrat. Pour l'exemple Ag@Co, on observe que la taille moyenne des particules augmente en cours du recuit, et passe de 2,6 nm (800 atomes environ), à 4,1 nm et leur distance moyenne passe de 3,4 nm à 5,7 nm. Ces informations sont indispensables pour interpréter le lien entre réorganisation structurale, chimique et morphologique.

→ **Contacts :**

**pascal.andreazza@univ-orleans.fr ;
alessandro.coati@synchrotron-soleil.fr;
yves.garreau@synchrotron-soleil.fr**

pression, par l'emploi de différents systèmes de presse (voir encadré PSICHE p. 18), qui permettent des études complémentaires sur un même échantillon : diffraction sur poudre en dispersion angulaire ou d'énergie et diffraction sur monocristaux en dispersion angulaire, couplées à des mesures par spectroscopie d'absorption – un couplage encore plus important dans ce domaine que dans d'autres champs d'étude, afin d'obtenir une caractérisation structurale complète.

Ces études sont souvent réalisées en fonction de la température, qui dans certains cas est également extrême, basse ou haute.

Mais à SOLEIL « conditions extrêmes » recouvre aussi la problématique « radioactivité ». La ligne MARS est désormais autorisée par l'ASN à recevoir des échantillons dont la radioactivité est équivalente à 15 kg de l'isotope

238 de l'Uranium ; les premières expériences ont eu lieu le 20 septembre 2013. MARS possède un équipement unique permettant de combiner mesures de diffraction et absorption X sur un même échantillon radioactif, avec de plus une possibilité de microfocaliser le faisceau particulièrement adaptée à l'étude de matériel hétérogène.

■ « **Jouer** » avec les caractéristiques du faisceau X

Distinguer deux éléments possédant des numéros atomiques voisins et susceptibles d'occuper un même site cristallographique est aisé par la technique de diffraction des neutrons. Avec les rayons X la mise en œuvre de la technique dite de diffraction résonante ou anormale, nécessitant l'accordabilité fine du faisceau disponible sur les synchrotrons, est souvent la seule solution (cf encadré CRISTAL p. 19). Les lignes CRISTAL, SIXS, DIFFABS, SIRIUS, PROXIMA1 et PROXIMA2 utilisent la diffraction résonante.

Autre caractéristique du faisceau X : la cohérence, dont l'utilisation s'est beaucoup développée avec l'essor des synchrotrons de troisième génération. Cela donne à la fois accès aux dynamiques lentes de la matière via les fluctuations du speckle –comme pour un laser– et à l'imagerie, en résolvant le problème de détermination de phase rencontré dans les techniques de diffraction classiques.

Dans le domaine des X durs on peut citer d'impressionnants résultats obtenus sur CRISTAL (cf Rayon de SOLEIL 22, p.24) et, dans une gamme d'énergie plus faible, l'imagerie de domaines magnétiques, basée sur des techniques d'holographie, qui permet d'obtenir des images à une résolution quasi nanométrique (cf www.synchrotron-soleil.fr/Soleil/ToutesActualites/2012/SEXTANTS-IMAGERIE).

Et dès 2014 des expériences de tomographie à l'échelle nanométrique utilisant les propriétés de cohérence du faisceau de rayons X durs seront réalisées sur la ligne Nanoscopium (cf Rayon de SOLEIL 21, p.9).

■ **Temps résolu et femtoslicing**

Les expériences en temps résolu sont au cœur même de la stratégie de la recherche menée à SOLEIL afin de « voir » des processus à différentes échelles temporelles. Parmi les développements les plus récents, citons le mode de remplissage de l'anneau de stockage dit « low alpha » (cf Rayon de SOLEIL 22, p.14) qui permet de descendre à des résolutions temporelles de quelques picosecondes ; sur CRISTAL, ce type de mode est utilisé pour étudier les phénomènes ultra-rapides.

Dès fin 2013 seront effectués les premiers tests avec la technique de slicing (cf Rayon de SOLEIL 20, p.11) : on atteindra alors des résolutions de l'ordre de la centaine de femtosecondes. SOLEIL fera en sorte de développer toutes les complémentarités possibles de ces techniques avec les expériences utilisant des lasers X (European XFEL, LCLS).

Des plateformes spécialisées pour de nouvelles communautés d'utilisateurs



16 avril 2013, signature du contrat-cadre de la plateforme Cosmétologique, au salon In-Cosmetics, Paris. De gauche à droite : François Germinet, président de l'Université Cergy-Pontoise ; Elïan Lati, directeur de BIO-EC ; Marc-Antoine Jamet, président de Cosmetic Valley ; Jean Daillant, directeur général de SOLEIL ; Marie-Madeleine Mialot, vice-présidente de la région Centre.

Au-delà de l'utilisation « ponctuelle » des lignes de lumière pour des projets généralement à court terme de recherche académique ou de recherche industrielle, SOLEIL s'est engagé dans une démarche de mise en place de plateformes de recherche et de services spécialisées par domaine applicatif, pour l'hébergement d'équipes externes, publiques et/ou privées, menant des projets synchrotron à moyen-long termes.

Ces plateformes spécialisées d'hébergement possèdent au moins 2 des 3 caractéristiques suivantes :

- installation dans des locaux dédiés sur le site de SOLEIL, dans le bâtiment synchrotron ou à proximité immédiate de celui-ci,
- animation par une équipe externe d'interface R&D et de support, permettant de traduire les problématiques spécifiques du domaine applicatif en besoins de solutions synchrotron,
- accès aux lignes de lumière et à des équipements complémentaires non synchrotron, nécessaires aux besoins spécifiques du domaine applicatif.

Le premier exemple de réalisation à SOLEIL est la plateforme agroalimentaire proposée sur la base de la collaboration de recherche entre l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) et SOLEIL. Initialement, 3 ingénieurs de l'INRA ont été détachés depuis 2007 sur les lignes SMIS, DISCO et SWING de SOLEIL pour répondre aux besoins notamment de la filière agronomie-agroalimentaire exprimés par les équipes de l'INRA et leurs partenaires académiques et industriels (cf p.28).

Par ailleurs, une plateforme de services et de recherche pour les matériaux anciens (IPANEMA)

a été créée autour de la mise en place d'une équipe dédiée, d'un bâtiment spécifique avec laboratoires et bureaux et de la ligne lumière PUMA optimisée pour les matériaux anciens, dans le cadre d'un partenariat avec le Ministère de la Culture et le CNRS.

Deux nouveaux projets de plateformes spécialisées ont été lancés au printemps 2013 par SOLEIL et ses partenaires :

- la plate-forme **MICASOL**, portée par les laboratoires « matériaux » du CNRS et des deux Universités de la Région Alsace, en liaison avec l'Institut Carnot MICA (Materials Institute Carnot Alsace), est destinée aux entreprises alsaciennes de tous secteurs intéressés par les nanotechnologies et par la caractérisation multi-échelles des matériaux. SOLEIL et ses partenaires académiques ont signé un accord de collaboration le 18 mars 2013.
- la plate-forme mutualisée d'innovation (PFMI) **Cosmétologique**, portée par le pôle de compétitivité Cosmetic Valley pour les entreprises françaises du secteur de la cosmétique et dédiée à la caractérisation et à la mesure de l'efficacité et de l'innocuité des produits, dans le cadre d'un partenariat francilien avec la PME essonienne Bio-EC et l'Université de Cergy Pontoise, signé le 16 avril 2013 lors du salon international In Cosmetics de Paris. La PFMI a déjà engagé ses premières actions concrètes : projets collaboratifs de R&D, présentation d'un poster au salon CosmInnov début octobre 2013, échanges avec des entreprises franciliennes pouvant apporter des compétences complémentaires, projet de partenariat international avec le Québec.

→ **Contact :**
philippe.deblay@synchrotron-soleil.fr

EN BREF

FORMATION

L'activité de formation de SOLEIL est intense dans les mois à venir : le 25 novembre une formation inter-entreprises commune avec le LLB pour l'utilisation des grands instruments par les entreprises du secteur de la métallurgie, le 26 novembre une présentation au cours du workshop « caractérisation élémentaire dans les matériaux aux contacts alimentaires » organisé par la fédération des industries du verre, le 3 décembre une intervention au cours de la journée de formation « Contrôles Non Destructifs » organisée par le pôle de compétitivité Pôle Européen de la Céramique à la technopole Ester de Limoges et enfin, début 2014, un séminaire intra-entreprise avec tables rondes thématiques pour un groupe international leader mondial du secteur de la cosmétique.

LES RENDEZ-VOUS CARNOT 2013

SOLEIL était pour la 6^e fois exposant à Lyon, les 9 et 10 octobre 2013, parmi les 800 acteurs majeurs de la R&D partenariale avec l'industrie, et a participé à la convention d'affaires des Rendez-Vous Carnot.



QUE FAIT SOLEIL QUAND LA VILLE DORT ?

Comme la plupart des synchrotrons du monde, les équipes travaillent aussi la nuit : les utilisateurs enchaînent les expériences, les opérateurs veillent à la disponibilité et à la qualité du faisceau, les coordonnateurs de hall répondent aux besoins des équipes scientifiques sur place en dénichant le matériel qui leur manque, les collègues d'astreinte surveillent leurs messages et leurs téléphones... Tout un monde en ébullition, que les quelque 500 personnes accueillies cette année ont pu découvrir le 27 septembre de 18h à minuit.



Télé web

Comme lors de l'édition 2013 du Colloque des Utilisateurs, vous pourrez suivre la télé web des utilisateurs de SOLEIL les 23-24 Janvier 2014 sur www.dailymotion.com/SynchrotronSOLEIL



Année internationale de la cristallographie : J-40

Où que vous soyez en 2014, il y aura sans doute une animation à découvrir : collections merveilleuses de cristaux, ateliers expérimentaux pour découvrir la diffraction et les étonnants pavages, conférences, bars des sciences, visites de laboratoires, rencontres de chercheurs... Le programme de SOLEIL et bien d'autres seront disponibles sur le site aicr2014.fr. Alors suivez le fil twitter de cette année exceptionnelle : @IYCr2014



12

Une ligne pour l'imagerie 3D sur le synchrotron SOLEIL



Notre travail : positionner, au dixième de millimètre, les équipements transportant les faisceaux d'électrons et de photons, grâce à des techniques et outils inventés et optimisés depuis trois siècles.



Manuel Ros, assistant ingénieur du groupe Alignement Métrologie

N'hésitez pas à envoyer un petit bonjour de SOLEIL en envoyant l'une des 12 cartes postales désormais à votre disposition au Pavillon d'accueil.





iWoRiD, 15^e édition



CETTE ANNÉE, SOLEIL A ÉTÉ DÉSIGNÉ POUR ORGANISER LA 15^e ÉDITION

du « International Workshop on Radiation Imaging Detectors », iWoRiD. Cette série de conférences annuelles, dont la première s'est tenue en 1999 en Suède, a pour but de rassembler les experts en détecteurs d'imagerie de différentes communautés, comme la

physique des particules, la physique nucléaire, l'astrophysique, les synchrotrons, l'imagerie médicale, les neutrons... En effet, les technologies utilisées pour ces applications pourtant variées sont souvent similaires, et la confrontation des points de vues permet des échanges très fructueux. Au fur et à mesure des années, iWoRiD est devenu un rendez-vous incontournable pour les développeurs de détecteurs : on y parle détecteurs gazeux, scintillateurs, semi-conducteurs... Les plus récentes avancées en électronique, matériaux pour la détection, acquisition de données, technologies d'interconnexion y sont présentées par des experts internationaux.

La conférence s'est tenue du 23 au 27 juin 2013, sur le campus des Cordeliers, au cœur de Paris. SOLEIL est très heureux d'avoir établi pour iWoRiD un nouveau record de fréquentation, avec 269 participants en provenance de 32 pays, 10 orateurs invités, 40 contributions orales et

130 posters. Onze sociétés, dont l'activité est en liaison avec les détecteurs ou l'électronique, ont de plus apporté leur concours financier à l'événement. La conférence a tenu ses promesses scientifiques, et on a pu y entrevoir d'excitantes perspectives pour le monde du synchrotron, avec par exemple les détecteurs à électronique d'intégration, à la fois sensibles au photon unique et sans limitation en taux de comptage, de grande dynamique, et qui seront peut-être les successeurs des actuels détecteurs à pixels hybrides comme le XPAD. De grands progrès ont également été accomplis sur les matériaux permettant d'améliorer l'efficacité à haute énergie, comme l'arséniure de gallium AsGa ou le tellure de cadmium CdTe. La prochaine édition d'iWoRiD se tiendra en juin 2014, à Trieste, Italie.

→ **Contact :**
stephanie.hustache@synchrotron-soleil.fr



La science sur les installations de femto-slicing

LES INSTALLATIONS DE FEMTO-SLICING SUR LES ANNEAUX DE STOCKAGE DES SYNCHROTRONS

constituent l'une des rares sources à fournir des rayons X pulsés sub-picoseconde couvrant la totalité de la gamme d'énergie de rayons X utilisée en recherche. Depuis la première démonstration en 2000 à l'ALS, une série de résultats scientifiques remarquables a été obtenue sur ces sources, et notamment sur les sources de femto-slicing basées sur un onduleur des synchrotrons BESSY (Allemagne) et SLS (Suisse) produisant respectivement des rayons X mous et X durs.

Avec le début de la mise en service des installations de femto-slicing de SOLEIL prévue pour décembre 2013, l'objectif du colloque organisé les 27 et 28 mai 2013 à SOLEIL était de réunir les chercheurs s'intéressant aux phénomènes ultra-rapides afin de

leur donner un tour d'horizon de l'état de l'art de la recherche réalisée sur les sources de slicing existantes et de leur présenter les nouvelles potentialités expérimentales qui seront disponibles à SOLEIL en 2014.

Le colloque, co-organisé par les équipes de TEMPO et CRISTAL, a suscité une grande attention, comme l'indique la participation de près de 100 chercheurs, principalement de France mais aussi d'autres pays européens. Pendant la première session du colloque ont été présentés l'évolution et le principe de fonctionnement des installations de femto-slicing de BESSY et SLS, ainsi qu'une vue d'ensemble de l'utilisation scientifique des sources depuis leur mise en service.

Les intervenants ont souligné la très forte saturation de la demande pour les sources existantes, et le fait



Supraconductivité en RadioFréquence

SRF2013, LA 16^e CONFÉRENCE INTERNATIONALE SUR LA SUPRACONDUCTIVITÉ EN RADIOFRÉQUENCE, s'est tenue à la Cité Universitaire Internationale de Paris, du 22 au 27 septembre 2013. Cette conférence bisannuelle a pour objectif d'offrir un forum de discussion aux scientifiques, ingénieurs, étudiants et partenaires industriels qui exercent dans le domaine de la supraconductivité RF (SRF) appliquée aux accélérateurs pour la physique des particules, la physique nucléaire ou les sources de lumière. Ces différents acteurs ont l'opportunité d'y présenter et discuter les dernières avancées de la science, des technologies et des applications SRF. En préliminaire, une séance de cours et travaux pratiques, destinée à des scientifiques ou ingénieurs débutants dans le domaine SRF, a eu lieu du 19 au 21 septembre à GANIL - Caen. À cette occasion, les participants ont pu visiter les installations de GANIL et en particulier le linac (accélérateur linéaire) de Spiral2, actuellement en cours d'installation. SRF2013 a accueilli près de 400 participants pour 70 présentations orales, 300 présentations sous forme de posters, des sessions débats sur des « sujets chauds » et 25 stands d'exposition industrielle. Les conférenciers ont pu également profiter de visites organisées dans les laboratoires du LAL, de l'IPN Orsay, du CEA Saclay et de SOLEIL. Les principaux thèmes abordés peuvent être classés en trois grandes catégories :

- **Design et fabrication des cavités SRF (accélétrices ou déflectrices et canons à électrons)** : optimisation des géométries, choix des matériaux, divers traitements et techniques de fabrication pour améliorer les performances

que cette demande ne cesse d'augmenter. Cette tendance correspond à un intérêt croissant des chercheurs pour les phénomènes ultra-rapides se produisant dans divers domaines scientifiques, ainsi qu'à la complémentarité des expériences réalisées avec les sources à femto-slicing et les lasers à électrons libres émettant des rayons X. Les intervenants ont également attiré l'attention sur le besoin d'optimiser les installations de femto-slicing pour produire et collecter le nombre le plus élevé possible de photons X « découpés » à l'échelle de la femtoseconde. Le programme de cette première session s'est achevé sur une présentation des installations de femto-slicing en construction à SOLEIL.

Le besoin de disposer de davantage de temps sur les sources de femto-slicing, ainsi que la complémentarité de ces dernières par rapport aux lasers X à électrons libres, ont été rappelés pendant les présentations de la deuxième session qui ont été données par les utilisateurs des sources existantes. Ces présentations ont illustré la diversité des phénomènes scientifiques explorés aujourd'hui sur les installations de femto-slicing.



en termes de tenue en tension et de facteur de qualité ; théorie, calculs et simulations, résultats expérimentaux, production de masse, ...

- **Design et fabrication des équipements associés aux cavités SRF** : coupleurs de puissance, systèmes d'accord en fréquence, d'atténuation des modes supérieurs, de diagnostic et contrôle, cryostats et sources cryogéniques, ...

- **Accélérateurs utilisant la technologie SRF** : avancement des projets en cours d'étude ou réalisation (EXFEL, ILC, ESS, accélérateurs d'ions lourds, Linacs à récupération d'énergie, ...) et expériences opérationnelles (LHC, CEBAF, SNS, sources de lumière synchrotron et FEL, ...).

En plus de sa participation au comité d'organisation local avec le CEA et le CNRS, SOLEIL a contribué en présentant trois posters, deux sur les résultats de son expérience opérationnelle avec les systèmes RF et cryogénique de l'anneau de stockage et le troisième sur l'avancement du projet LUNEX5.

→ **Contact :**
patrick.marchand@synchrotron-soleil.fr

La dernière session portait sur les expériences de femto-slicing en préparation à SOLEIL. Les intervenants ont insisté sur la manière dont ces expériences viendront compléter les études actuelles résolues en temps qui s'appuient sur une source alternative de rayons X pulsés ou sur d'autres sources. Le colloque s'est achevé par une discussion en table ronde sur les capacités expérimentales qui seront mises à disposition sur les lignes TEMPO et CRISTAL, sur les premières expériences prévues ainsi que sur la manière dont les scientifiques intéressés peuvent s'impliquer dans les activités en cours.

Le fort intérêt qu'a suscité le colloque et la participation active de tous les scientifiques à ces discussions représentent un signe clair que la communauté attend le début du fonctionnement des installations de femto-slicing de SOLEIL.

→ **Contact :** jan.luning@synchrotron-soleil.fr

Voir aussi :

→ www.synchrotron-soleil.fr/Soleil/ToutesActualites/Workshops/2013/Slicing/Welcome

ALIMENTATION

SOLEIL s'invite
dans nos assiettes

Lait, vin, foie gras, viande, frites et tomates, ces aliments ont un point commun : ils se sont tous retrouvés sous la lumière de SOLEIL. Utilisant des rayons X, UV ou infrarouges, les études sont basées sur des analyses à plusieurs échelles de taille, de l'atome jusqu'au tissu, de ces échantillons que nous consommons chaque jour.

Les exemples ne manquent pas : étude de la structure de protéines de blé impliquées dans des allergies à cette céréale ; suivi de l'oxydation d'une émulsion de lipides –cause majeure de perte de qualité des produits alimentaires ; tests de traction sur la paroi des grains de blé, éliminée dans la farine blanche mais au fort potentiel nutritionnel ; identification au niveau molé-

culaire des mécanismes responsables de la sensation d'astringence provoquée par la dégustation d'un verre de vin ou d'un fruit peu mûr ; caractérisation de la composante protéique de foies gras pour éviter qu'ils fondent lors de la cuisson ; analyse de la dénaturation à la chaleur des fibres de muscles pour préserver la « tendreté » de la viande... Le but de toutes ces recherches est à la fois d'améliorer les qualités gustatives, nutritionnelles ou la conservation des aliments, ou encore les procédés de préparation des produits transformés, mais aussi de chercher à optimiser ces procédés dans une réflexion sur les modes de consommation de demain.



Sur la ligne DISCO, des scientifiques de l'INRA de Montpellier et de Nantes réalisent des images de parois de tiges de maïs.

Au menu à SOLEIL

1 Depuis 2006, un partenariat privilégié lie l'INRA (Institut National de la Recherche Agronomique) et SOLEIL, sur les thématiques de l'agriculture,

2 Les lignes DISCO, SMIS, SWING, DESIRS et PROXIMA1 sont les plus impliquées dans ces études, couvrant quasiment toute la gamme de longueur d'ondes et de techniques disponibles à SOLEIL.

3 Bientôt, avec les lignes longues Nanoscopium et ANATOMIX, ce panel de techniques sera complété par l'imagerie X à l'échelle nanométrique.

