

Recherche interdisciplinaire et résultats

REISS
OSSI
ER

Le bilan de 4 années de fonctionnement de la source de lumière et des lignes de SOLEIL conforte aujourd'hui tous les choix faits depuis dix ans.



Recherche interdisciplinaire et résultats

Des interactions
permanentes
entre les équipes
des différentes
lignes



La stabilité du faisceau, la qualité de l'instrumentation et l'expertise des personnels qui assurent le fonctionnement des installations permettent en 2012 d'accueillir annuellement plus de 3000 utilisateurs sur les lignes de lumière, de réaliser dans les meilleures conditions près de 2000 projets et de comptabiliser depuis l'ouverture aux utilisateurs en 2008 près de 500 publications dans des journaux de fort et très fort facteur d'impact (soit plus des 2/3 de la totalité des publications). Conçues historiquement comme des lignes spécifiques en terme de méthode d'analyse et de communautés scientifiques utilisatrices, force est de constater aujourd'hui que les frontières entre disciplines s'estompent et que leurs interfaces sont de plus en plus nombreuses. Cette richesse scientifique et d'innovation, qui s'appuie sur les forces de chaque discipline, continue à requérir les moyens uniques d'analyse et de ca-

ractérisations des lignes de lumière de SOLEIL, mais sous une forme nouvelle : un même projet va maintenant solliciter plusieurs lignes de lumière, capable d'analyser le même échantillon et cela dans une séquence d'études et d'applications de méthodes définie. Et cela, idéalement, en permettant la préparation de cet échantillon sur le site même de SOLEIL. Cette nouvelle approche de l'utilisation de SOLEIL peut s'illustrer dans de nombreux domaines dont sont donnés ici trois exemples.

Catalyse

Optimiser la catalyse, c'est maîtriser la reproductibilité en composition, élaboration, structure du matériau catalyseur, analyser in situ son évolution en fonctionnement, suivre le processus catalytique lui-même dans des conditions de température et de pression particulières. Pour cela, la diffusion X pour le suivi du

SWING

Cristallisation de boîtes quantiques au sein d'une matrice 3D biomimétique

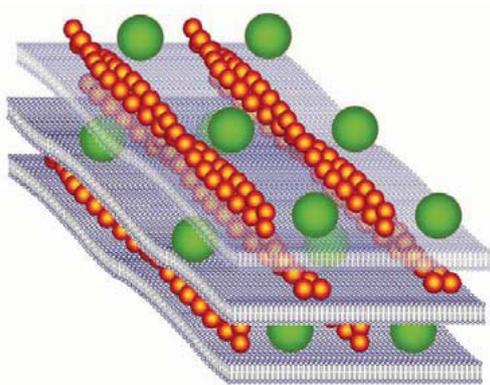


Figure 1 : schéma de la structure. De fortes interactions électrostatiques entre les microfilaments anioniques (en rouge) et les lipides cationiques provoquent des ondulations des bicouches lipidiques (en bleu). Les boîtes quantiques (en vert) sont enfoncées entre les filaments d'actine mais aussi les membranes lipidiques.

Générer de nouvelles propriétés physiques par cristallisation des nanoparticules est très difficile. Concevoir de tels matériaux, aux propriétés physiques inattendues, est la principale motivation en recherche de nouvelles stratégies pour contrôler la cristallisation des nanoparticules. Dans ce contexte, les molécules biologiques et les auto-assemblages moléculaires sont des matrices prometteuses, car ils organisent la formation spontanée de nanostructures inorganiques de formes bien définies et de tailles caractéristiques monodisperses. Un modèle cristallin 3D auto-assemblé de filaments de protéines d'actine hélicoïdaux et de bicouches de lipides a été synthétisé. Sa capacité à générer un auto-assemblage hiérarchisé de boîtes quantiques (quantum dots, QDs ; figure 1) a pu être démontrée par utilisation de la technique de SAXS sur SWING. Des QDs fonctionnalisés sont incorporés par interaction électrostatique au cours de l'auto-assemblage dynamique de la matrice actine / lipides. De ce lent mélange résulte la formation des fibres cristallines, garantissant la haute qualité du cristal. Un cristal 3D très bien défini de QDs se forme alors, dont les paramètres cristallins ($26,5 \times 18,9 \times 35,5 \text{ nm}^3$) sont

imposés par l'épaisseur de la membrane, le diamètre et le pas d'hélice. L'inclusion au sein de multicouches lipidiques de nanoobjets fournissant des échelles de longueur bien définies est nécessaire pour créer l'ordre 3D : en effet celui-ci est perdu en l'absence l'actine. Les propriétés de fluorescence des cristaux 3D de boîtes quantiques démontrent un effet direct de la nanostructuration au sein du cristal.

Une telle formation de réseaux 3D de nanoparticules ouvre une nouvelle voie vers des matériaux optiques, facilement préparés par auto-assemblage de vésicules, protéines, et nanoparticules hydrophiles en environnement aqueux. Cette stratégie pourrait être étendue à tout type de nanoparticules hydrophiles, aux morphologies variées. En outre, la gamme de longueurs caractéristiques pourrait être étendue en utilisant d'autres matériaux biologiques.

→ **Contacts : meneau@synchrotron-soleil.fr ; franck.artzner@univ-rennes1.fr**

Référence :
E. Henry et al. Nano Letters 11(12) (2011), 5443-5448

processus de nucléation-croissance du matériau, l'absorption et la fluorescence X couplées à la spectrométrie de masse, la photoémission, la tomographie sont à la fois complémentaires et nécessaires pour répondre aux questions multiples et complexes visant à optimiser, en termes d'efficacité et de coût, des processus à haute valeur ajoutée.

Sciences du Vivant

Les sciences du Vivant et de la santé, pour lesquelles la « biologie intégrative » et les développements en biomédecine régénératrices et réparatrices sont des enjeux sociétaux majeurs, trouvent à SOLEIL l'ensemble des méthodes d'analyses qualitatives et quantitatives permises par le rayonnement synchrotron des sources de troisième génération : microscopie X, SAXS, spectromicroscopies IR et UV, biocristallographie... Grâce à ces techniques, enrichies par les imageries 3D bientôt disponibles sur les

lignes Nanoscopium et ANATOMIX, SOLEIL répond au besoin d'études et de caractérisations multi-modales et multi-échelles du Vivant, depuis la structure tridimensionnelle des macromolécules et de leurs complexes, jusqu'aux structures tissulaires hiérarchiques, en passant par les distributions cellulaires et tissulaires des éléments chimiques et des agents thérapeutiques.

Science des matériaux

L'étude des matériaux, souvent à l'interface entre la physique et la chimie, est traditionnellement bien implantée dans les centres synchrotron, dans la mesure où les techniques de caractérisation y sont largement développées (diffraction, diffusion, absorption, fluorescence...). SOLEIL répond largement à cette demande grâce aux nombreuses lignes ouvertes à ces techniques. Des développements spécifiques ont conduit à apporter des réponses plus précises, souvent

PROXIMA 1

La structure 3D des protéines de surface du virus du chikungunya élucidée

Le virus Chikungunya, propagé par des moustiques, provoque des infections dont les symptômes (douleurs articulaires aiguës) sont similaires à ceux du virus de la Dengue.

Le laboratoire de l'Institut Pasteur

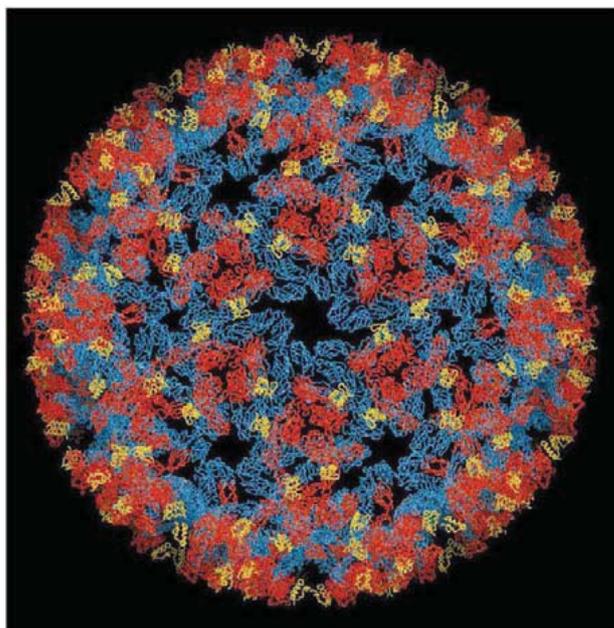


Figure 1 : Surface d'une particule du virus chikungunya constituée de 240 complexes protéiques E3/E2/E1 (en bleu/rouge/jaune)

a permis de décrire à l'échelle atomique l'organisation des protéines qui forment la couche externe du virus, et les modifications structurales liées à la fois aux mécanismes d'invasion et de production de nouveaux virus.

Deux complexes protéiques ont été identifiés : p62/E1 et E3/E2/E1, le second issu de la maturation du premier. Le virus se fixe d'abord sur la membrane de la cellule cible grâce à E2. Cette membrane entoure ensuite le virus pour l'enfermer dans des vésicules qui assurent son transport vers des compartiments cellulaires successifs, les endosomes, pour le diriger vers le lysosome chargé de le démanteler.

Or le pH des endosomes devient progressivement acide, ce qui active E1. Cette protéine va assurer la fusion des membranes virale et endosomale, permettant au virus de libérer son ARN dans la cellule. Et c'est la machinerie cellulaire qui va multiplier les virus à partir de l'ARN viral.

P62, quant à elle insensible au pH acide, s'associe à E1 et permet la migration du complexe vers la membrane cellulaire. Lors de ce trajet, p62 subit un processus de

maturation à l'origine des protéines E2 et E3.

Les complexes E3/E2/E1 ainsi formés s'assemblent pour constituer de nouvelles particules virales, qui bourgeonnent à la surface de la cellule infectée et vont envahir de nouvelles cellules. La compréhension de ces mécanismes démontre que la stabilisation du complexe E3/E2/E1 éviterait l'invasion de la cellule par le virus. L'étude a également déterminé les domaines de reconnaissance des anticorps neutralisants situés sur E2, ouvrant la voie vers de nouvelles approches vaccinales.

Ces travaux exploitent la structure à basse résolution des complexes protéiques, obtenue par cryo-microscopie électronique, ainsi que la structure du complexe protéique dans sa forme mature, résolue sur la ligne PROXIMA 1, en collaboration avec société Global Phasing Ltd (Cambridge).

→ Contacts :
thompson@synchrotron-soleil.fr;
felix.rey@pasteur.fr

Référence :
 Voss, J. E. et al. Nature 468 (7324) (2010) 709-712

... Suite de la page 21

en appui avec des collaborations extérieures, en multipliant par exemple les études de matériaux sous contraintes ou dans un environnement complexe, dans des conditions extrêmes de température et/ou de pression, de champ magnétique ou électrique. L'utilisation de la cohérence des faisceaux se développe pour caractériser par exemple le champ de contrainte aux interfaces, de même que la tomographie à haute résolution spatiale et sensibilité pour une analyse 3D. Un accent particulier est donné à SOLEIL quant aux matériaux du patrimoine qui nécessitent une préparation très spécifique de l'échantillon. Enfin, les études dépendantes du temps bénéficient des nombreux modes d'opération de l'anneau (1 paquet, 8 paquets, mode hybride, low alpha) et trouveront un essor

particulier dans le développement du femto-slicing permettant de générer des pulses femto-secondes (cf Rayon de SOLEIL n°20, p11).

La connaissance des propriétés fondamentales de la matière est un enjeu essentiel pour pouvoir élaborer dans le futur des matériaux complexes ou comprendre leur comportement (contrôle) à grande échelle ou sous excitation externe. Ceci passe souvent par le développement d'expériences complexes où un maximum de paramètres sont mesurés simultanément. Le choix de SOLEIL de développer des lignes de lumière « sur mesure » (cf page 6), où tous les choix techniques, de la source, de l'optique, jusqu'aux détecteurs, ont été poussés au maximum, a permis d'obtenir des résultats originaux, reconnus par des publications de très haut niveau.

PLEIADES

Visualiser les potentiels moléculaires des états « cachés »

Figure 1: Spectres de photoémission résonante (points) de la molécule d'azote enregistrés pour une série d'états vibrationnels intermédiaires $v = 0 - 6$ de l'état de cœur excité $N1s \rightarrow \pi^*$. Les sections efficaces totales et partielles calculées sont représentées en lignes continues.

Connaître les distributions de densité électronique et des surfaces d'énergie potentielle des molécules est une clé pour prédire leurs propriétés physiques et leur réactivité chimique. La mesure de l'énergie des électrons éjectés par des molécules suite à une exposition à un rayonnement est l'une des méthodes les plus courantes pour étudier différents états moléculaires. Toutefois, avec les méthodes conventionnelles, beaucoup d'états électroniques restent inaccessibles ou apparaissent fortement masqués par d'autres états, ce qui les rend impossibles à isoler et à caractériser.

Les chercheurs de PLEIADES, en collaboration avec des théoriciens japonais et suédois, ont trouvé une manière « d'extirper » des états moléculaires des régions de chevauchement et de reconstruire ainsi leurs potentiels jusqu'alors inaccessibles. Ils ont utilisé la spectroscopie de photoémission résonante afin d'atteindre les états

moléculaires ciblés non pas directement, comme le font les méthodes conventionnelles de spectroscopie de photoélectrons, mais indirectement via un état intermédiaire. Cet état neutre, hautement excité, est produit par absorption d'un photon X-mou d'énergie bien définie. Plusieurs femtosecondes après cette absorption, les espèces hautement excitées ainsi produites se dés excitent en éjectant un électron de valence. Dans l'état intermédiaire, cependant, la molécule vibre et dispose de suffisamment de temps pour que les distances interatomiques changent, et donc la longueur de sa liaison change. La partie sondée du potentiel de l'état final est par conséquent différente de celle que sondent les méthodes directes de spectroscopie de photoélectrons, qui peuvent uniquement accéder aux transitions dites verticales. Dans ces dernières transitions, la géométrie de la molécule est la même que dans l'état

fondamental et aucun changement de longueur de la liaison ne se produit. En accordant l'énergie des photons du rayonnement exciteur, différents niveaux vibrationnels de l'état intermédiaire peuvent être atteints, ce qui permet de contrôler l'étendue de la région sondée dans les états finaux. Cette technique particulièrement exigeante nécessite des sources de rayonnement de haute brillance en raison de la diminution considérable du signal lorsque l'énergie d'excitation est accordée sur les niveaux vibrationnels supérieurs de l'état intermédiaire. Jusqu'alors réalisables uniquement sur PLEIADES, de telles expériences pourront bientôt avoir lieu au synchrotron PETRA III de DESY en Allemagne ainsi qu'à MAX IV de Max-Lab en Suède.

➔ **Contact :**
miron@synchrotron-soleil.fr

Référence : Miron, C. et al. Nature Physics 8(2)(2012) 135-138

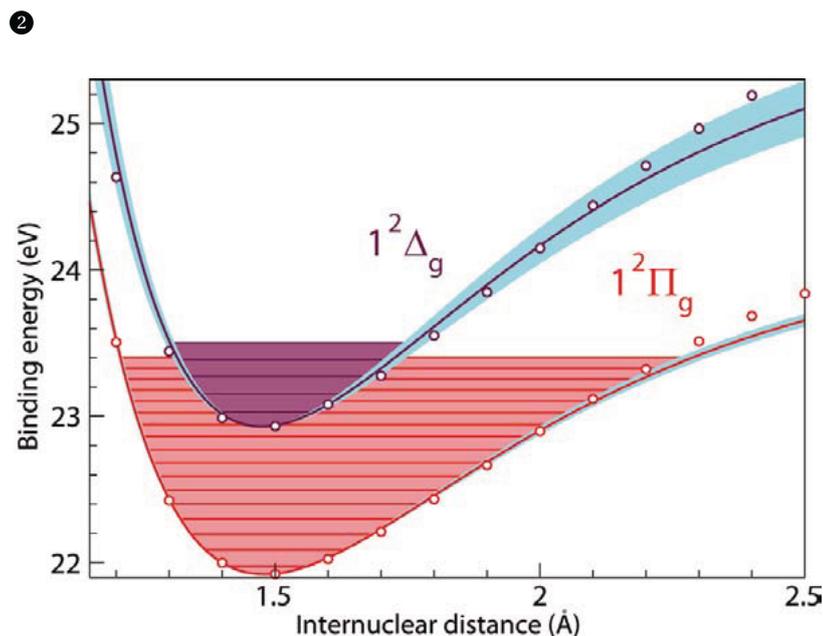
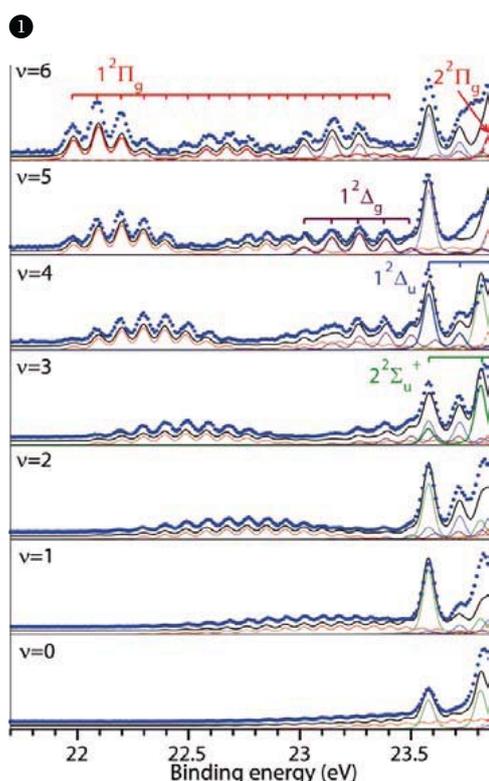


Figure 2: Comparaison entre les potentiels moléculaires reconstruits à partir des données de spectroscopie de photoémission résonante et les potentiels calculés ab initio (cercles vides). Les zones colorées en bleu représentent les barres d'erreur.

CRISTAL

Des dislocations révélées dans un cristal de Si en volume par diffraction X cohérente

Les dislocations sont des défauts linéaires dans l'empilement des atomes des cristaux et sont impliquées dans la plupart de leurs propriétés physiques : propriétés mécaniques des matériaux, électroniques des semi-conducteurs... Si des techniques comme la microscopie électronique à transmission ou à effet tunnel donnent des images des dislocations à une résolution atomique, elles ne s'appliquent qu'à des échantillons de quelques dizaines de nm d'épaisseur au maximum, et l'étude des dislocations en volume n'est quant à elle pas simple. Sur la ligne CRISTAL, la combinaison des techniques de diffraction cohérente des rayons X (CXRD) et de topographie X a permis de détecter et d'obtenir des informations structurales sur les dislocations présentes quelques micromètres sous la surface d'un échantillon en volume. C'est le silicium Si(110), « matériau-modèle », qui a été étudié, car il est possible de choisir des cristaux ne contenant qu'un faible nombre de dislocations, présentes sous forme de « boucles » sur un diamètre d'environ 100 μm . Lors d'une expérience de CXRD sur un cristal, on étudie les faisceaux intenses réfléchis par les plans atomiques du cristal : les réflexions de

Bragg. Si l'échantillon est parfaitement ordonné dans tout le volume éclairé, ces réflexions sont des pics de largeur inversement proportionnelle à la taille du faisceau. En revanche, si l'échantillon contient un certain désordre ou un défaut, ces pics se divisent en deux ou plusieurs sous-pics.

Ici, après avoir sélectionné une dislocation isolée dans l'échantillon par topographie, un faisceau de quelques microns a permis de cartographier par pas de 5 μm ce défaut du cristal de Si. Outre le dédoublement de la réflexion de Bragg dû à la dislocation, les chercheurs ont obtenu une information supplémentaire sur le cœur de cette dislocation : les images indiquent (tige dans les diagrammes de diffraction) que la boucle de dislocation est dissociée, c'est-à-dire composée de deux boucles parallèles séparées par une faute d'empilement, autre défaut classique de la matière. Une analyse directe de l'intensité permet donc d'imager la boucle de dislocation. Les progrès des sources et des optiques X viendront bientôt renforcer les possibilités de cette technique qui, par ailleurs, permet d'envisager des expériences dans des conditions diverses telles que sous champ

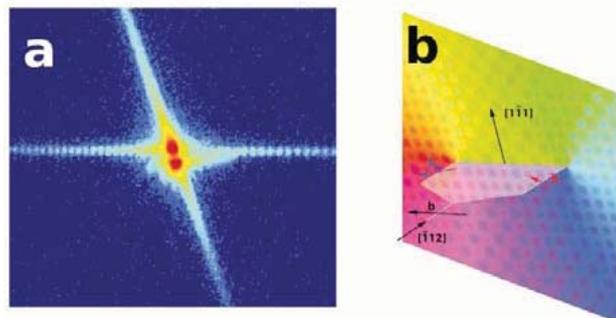


Figure 1a) Cliché de diffraction cohérente enregistré sur la réflexion 220 du silicium en présence d'une ligne de dislocation dissociée. Le dédoublement de la tâche est lié au saut de phase introduit par la dislocation et la tige intense au défaut d'empilement se situant entre les lignes des dislocations partielles. **Figure 1b)** Schéma de la dislocation dissociée en deux dislocations partielles, et des vecteurs de Burgers associés - ils donnent la direction et l'amplitude du déplacement atomique introduit par la dislocation.

magnétique ou électrique, à haute pression, à basse température... autant d'environnements échantillon impossibles à utiliser dans le cas des techniques basées sur la diffraction d'électrons.

→ **Contacts : ravy@synchrotron-soleil.fr ; vincent.jacques@u-psud.fr**

Référence : Jacques, V.L.R. et al. Physical Review Letters 106 (2011), 065502

SAMBA

Une structure originale de l'oxyde de Re mise en évidence par XAS et Raman *operando*

En raison de sa haute sélectivité et du nombre réduit de réactions nécessaires, la conversion catalytique des alcools est une manière élégante de valoriser la biomasse en la transformant en produits à valeurs ajoutées. Parmi les réactions possibles, la conversion directe du méthanol (CH_3OH) en méthylal ($\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$) a suscité un intérêt croissant, dû à la fois à ses implications en chimie verte et à sa pertinence comme réaction modèle pour étudier les sites actifs bi-fonctionnels des catalyseurs. En pratique, le méthanol gazeux est mis en contact avec le catalyseur à la surface duquel se produit la réaction. La présente étude est consacrée aux catalyseurs

oxorhenate sur support de silice, $\text{ReO}_x/\text{SiO}_2$ qui, préparés par imprégnation classique, se révèlent moins actifs et moins sélectifs que ReO_3 ou $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$. Il a précédemment été montré que l'activité de tels catalyseurs est fortement corrélée à la nature du support, tandis que la structure de la phase active consiste dans tous les cas en des fragments isolés de ReO_4 en coordination tétraédrique. Pour tenter de l'expliquer, les chercheurs avaient alors proposé que l'hydratation différentielle de la phase de rhénium - peut-être due au support - pouvait influencer sur les performances catalytiques des matériaux ReO_x , plus que le support lui-même.

Dans ce travail, le catalyseur est préparé en utilisant une méthode sol-gel en une seule étape. À 240° C, il donne un rendement 4 fois plus élevé que les catalyseurs Re/SiO_2 classiques à la même température.

Les spectroscopies Raman et XAS au seuil $L_{1,3}$ du rhénium (mesures simultanées à la réaction catalytique, dans une cellule spectroscopique dédiée permettant de faire circuler les réactifs et de contrôler la température du catalyseur) ont été employées *operando* pour comprendre l'origine de cette forte activité.

En Raman, deux modes inhabituels d'étirement $\nu(\text{ReO})$ sont détectés à 944 et

CASSIOPEE

Vers des transistors multi-fonctionnels à base d'oxyde

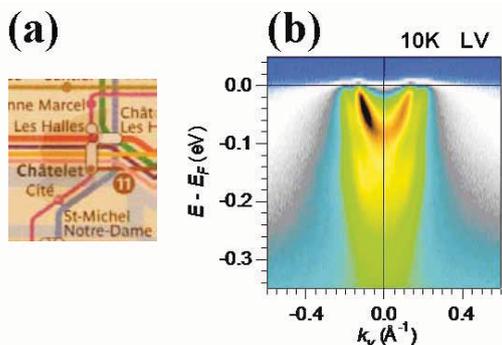


Figure 1 : (a) Photo d'un des échantillons de SrTiO_3 isolant étudié (posé sur un plan du métro). (b) Structure de bandes (Energie de liaison des électrons en fonction de leur vecteur d'onde k , lié à leur direction de propagation dans le solide) enregistrée à 10K. Le dédoublement des paraboles d'électrons libres montre la quantification des niveaux d'énergie des électrons due à leur confinement près de la surface.

Ces 50 dernières années, les appareils électroniques ont transformé la façon dont nous vivons, communiquons et travaillons. Une révolution rendue possible par l'ingénierie des transistors à effet de champ à structure métal-oxyde-semiconducteur (MOSFET), dont les gaz d'électrons bidimensionnels (2DEGs) sont au cœur des composants des appareils électroniques d'aujourd'hui. Mais les techniques utilisées pour créer ces circuits intégrés atteindront bientôt leur limite de 10 nm. Pour répondre à la demande croissante de performances et de miniaturisation, des alternatives sont à l'étude. Le titanate de strontium (SrTiO_3), l'un des matériaux candidats, fait ainsi l'objet de recherches

intenses. A l'interface entre le SrTiO_3 et d'autres oxydes isolants se forment des gaz d'électrons bidimensionnels métalliques (alors que les deux constituants sont des isolants) qui, de plus, montrent de nombreuses propriétés intéressantes : supraconductivité, magnétorésistance, thermoélectricité... En outre, SrTiO_3 n'est pas toxique et ses composants sont largement disponibles dans la nature. Cependant, ces interfaces sont difficiles et coûteuses à produire. Mais une découverte inattendue a ouvert une nouvelle voie pour la génération et la compréhension de ces 2DEGs. Voulant, au départ, étudier la structure électronique de SrTiO_3 pour différents dopages, une équipe scientifique internationale a mis en évidence la présence en surface d'un 2DEG fortement métallique, même dans le cas d'échantillons isolants en volume. C'est après avoir brisé sous vide un morceau de SrTiO_3 que l'équipe, menée par des chercheurs de l'Université Paris-Sud et du CNRS, a découvert le développement spontané de ce métal 2D à la surface du matériau. Un résultat révélé par des mesures de photoémission

angulaire à haute résolution (Fig. 1b) effectuées sur la ligne CASSIOPEE et au SRC (USA), qui montrent clairement des bandes coupant l'énergie de Fermi E_F , c'est-à-dire métalliques. La couche métallique, de 2 nanomètres d'épaisseur, est ainsi produite par un processus simple, peu coûteux et potentiellement reproductible pour d'autres oxydes de métaux de transition.

Une telle découverte est un bond en avant pour le domaine naissant de l'électronique à base d'oxydes et pourrait à l'avenir permettre de combiner les propriétés intrinsèques d'une matrice d'oxyde de métal de transition et celles d'un 2DEG à sa surface. On pourrait par exemple imaginer la réalisation de mémoires non-volatiles par couplage d'un oxyde ferro-électrique avec un métal 2D à sa surface, ou la fabrication de circuits transparents à la surface des cellules photovoltaïques ou des écrans tactiles.

→ **Contacts :**
bertran@synchrotron-soleil.fr ;
andres.santander@csnsm.in2p3.fr

Référence : A. F. Santander-Syro et al. Nature 469 (2011), 189-193

992 cm^{-1} , reflétant une structure originale. Leur intensité est visiblement diminuée au cours de la réaction, ce qui suggère qu'ils sont produits par un groupement impliqué dans le mécanisme réactionnel. Pour compléter ces données, des mesures de XANES et EXAFS ont été réalisées sur SAMBA en utilisant le monochromateur Quick-EXAFS (cf Rayon de SOLEIL n°18, p. 24). Les résultats permettent de conclure à l'existence d'une structure inédite dans laquelle le tétraèdre ReO_4 interagit avec de l'eau, comme c'est le cas pour l'adduit $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

→ **Contacts :** briois@synchrotron-soleil.fr;
Elise.Berrier@univ-lille1.fr

Référence :
A. Yoboué et al. Chemical Communications 47(14)
(2011) 4285-4287

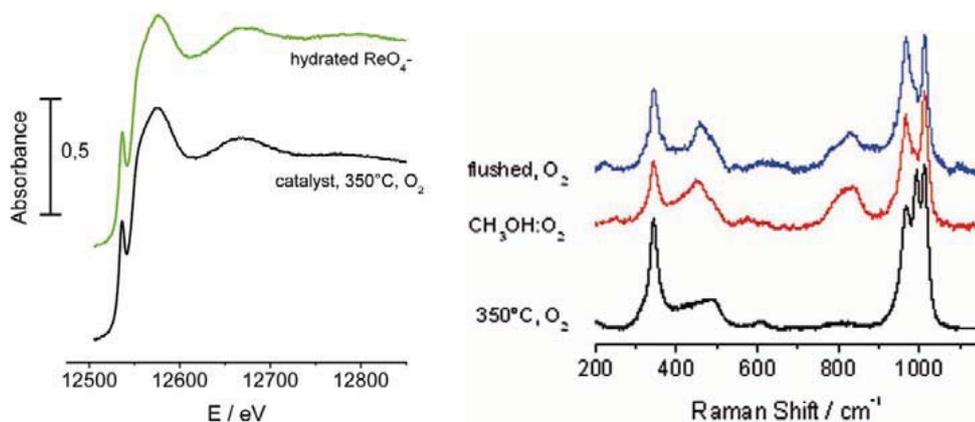


Figure 1 - à gauche : comparaison des spectres XANES enregistrés au seuil L_1 du Re pour le catalyseur $\text{ReO}_x/\text{SiO}_2$ (O_2 , 350°C) et le ReO_4^- aqueux. À droite : spectres Raman operando du catalyseur $\text{ReO}_x/\text{SiO}_2$ déshydraté à 350°C sous O_2 (en noir), pendant la catalyse de l'oxydation du méthanol à 240°C (en rouge) suivie d'un balayage d'hélium et d'oxygène (en bleu).