

Le rayonnement synchrotron au service des problématiques de la chimie

Michèle Sauvage-Simkin

Résumé Après un rappel des modes de production et des propriétés remarquables du rayonnement synchrotron, les principales techniques d'investigation mises en œuvre par la communauté des chimistes sont décrites et illustrées par quelques exemples récents d'applications : spectroscopie d'absorption des rayons X, diffraction et diffusion X, spectroscopies de photoélectrons, spectroscopie infrarouge. Toutes ces techniques ont vu un accroissement de leurs performances en termes de vitesse d'acquisition et de résolution (spatiale, temporelle, énergétique) grâce à l'amélioration des sources et aux progrès de l'instrumentation. Les possibilités expérimentales offertes par les sources européennes les plus performantes, avec l'accent sur SOLEIL et l'ESRF, ainsi qu'un bref aperçu de ce qui sera possible sur les sources dites de quatrième génération dans un proche avenir sont également présentés.

Mots-clés Rayonnement synchrotron, chimie, techniques d'analyse, spectroscopie d'absorption et diffraction des rayons X, spectroscopies d'électrons, microscopies X.

Abstract **Synchrotron radiation: a tool for chemical sciences investigation**
After recalling briefly the principles of synchrotron radiation production and its remarkable properties, the main investigation techniques used by the chemical science community is described and illustrated by recent examples of applications: X-ray absorption spectroscopy, X-ray diffraction and diffusion, electron spectroscopy, infrared spectroscopy. All these techniques have seen an enhancement of their ultimate performances in terms of acquisition rate and resolution (time, spatial, and energy domains) thanks to the sources optimization and the progress in instrumentation. The experimental possibilities offered by the most recent European sources are listed, with the emphasis on SOLEIL and ESRF, together with a brief survey of the future opportunities provided by the so-called fourth generation sources.

Keywords **Synchrotron radiation, chemical sciences, analysis techniques, X-ray absorption spectroscopy and diffraction, photoelectron spectroscopy, infrared spectroscopy.**

La première démonstration de l'intérêt potentiel du rayonnement synchrotron pour l'étude de la matière condensée a été une expérience d'absorption des rayons X réalisée par Yvette Cauchois sur le synchrotron à électrons de Frascati (Italie) au début des années 1960 [1]. Mettant à profit le spectre continu du rayonnement, l'étude des structures fines d'absorption (EXAFS, « extended X-ray absorption fine structures ») apporte en effet des informations uniques sur l'ordre local avec une sensibilité à la nature chimique et au degré d'oxydation de l'élément absorbant quel que soit l'état du matériau : solide cristallisé ou amorphe, liquide pur ou solution diluée.

La puissance de la méthode pour les problématiques des différentes composantes de la chimie est apparue dès la mise en service des premières stations ouvertes aux utilisateurs dans les années 1970, aux États-Unis tout d'abord (SSRP, Stanford Synchrotron Radiation Project), à LURE-DCI (France) et dans les autres centres européens tels que Daresbury (Royaume-Uni) et DESY (All.). Les méthodes utilisant le phénomène d'absorption aux énergies caractéristiques des éléments chimiques se sont considérablement affinées depuis ces expériences pionnières, de même que les théories permettant une interprétation toujours plus fine des résultats. En outre, la communauté des chimistes a largement diversifié

ses méthodes d'approches : recours aux lignes de diffusion et diffraction pour des problèmes pointus insolubles sur les dispositifs de laboratoire en termes de résolution angulaire, spectrale ou temporelle, utilisation des spectroscopies d'électrons pour identifier les phénomènes de surface, recours aux méthodes d'imagerie pour aller au-delà des mesures moyennées spatialement et identifier l'importance des hétérogénéités jusqu'aux échelles nanométriques. La très haute intensité et la forte pénétration du rayonnement X dans la matière permettent des études *in situ* de phénomènes rapides, dans des environnements complexes représentatifs des conditions réelles de mise en œuvre des processus chimiques : fours, cryostats, chambres de réaction... Les frontières entre chimie, physique, biologie et sciences des matériaux sont de plus en plus diffuses et les recherches les plus originales résultent souvent d'équipes pluridisciplinaires. Ces réflexions font comprendre que les techniques de rayonnement synchrotron utilisées par la communauté des chimistes sont de plus en plus nombreuses et ce fait sera amplement démontré par la sélection d'articles qui suivent.

Bien que la plupart des travaux présentés dans ce numéro spécial aient été réalisés sur les lignes de SOLEIL ou de l'ESRF, il faut souligner que l'accès au rayonnement synchrotron de la communauté française ne se limite pas à

Tableau I - Les principales lignes de lumières utilisées par la communauté française des sciences chimiques auprès des sources internationales et nationales.

Les lignes en italiques ne sont pas encore ouvertes aux utilisateurs, celles en caractères rouges font référence au programme d'Upgrade de l'ESRF. Les lignes CRG-ESRF non françaises ne figurent pas et les sources nationales européennes ne sont que très partiellement décrites.

	Absorption X	Microscopies	Diffraction	Diffusion petits angles	Spectroscopie X-mous	Spectroscopie UV-VUV	Spectroscopie IR	Diffusion inélastique	Tomographie
SOLEIL (France)	SAMBA ODE DIFFABS MARS LUCIA	LUCIA DIFFABS <i>NANOSCOPIUM</i> HERMES (X-mous) SMIS (IR)	CRISTAL DIFFABS MARS SIXS SIRIUS <i>PSICHE</i>	SWING	TEMPO CASSIOPEE PLEIADES ANTARES DEIMOS		AILES	LUCIA SEXTANTS GALAXIES	<i>PSICHE</i>
ESRF (France)	ID24- <i>UPBL11</i> ID26 ID12 BM29 FAME (CRG-F) CRGs (BM1, BM08, BM20, BM26)	ID22- <i>UPBL4</i> ID21 ID13	ID11, ID09- <i>UPBL9b</i> ID15- <i>UPBL2</i> ID31 ID27 ID03, ID32 IF (CRG-F) D2AM (CRG-F)	ID02- <i>UPBL9a</i> D2AM (CRG-F)	ID08- <i>UPBL7</i>			ID26 FAME (CRG-F)	ID19
ELETTRA (Italie)	XAFS	ESCA Microscopy TWINMIC Nanospectroscopy		SAXS	SuperESCA ALOISA	GasPhase			
SLS (Suisse)	μ XAS SuperXAS <i>Phoenix</i>	SIM <i>Phoenix</i>	Materials Science	cSAXS					TOMCAT
DIAMOND (Royaume-Uni)	μ Focus Spectrosc. I18 Core EXAFS		I11 : powder diffraction						

ces deux installations mais concerne l'ensemble des infrastructures européennes, sans oublier les expériences réalisées sur les sources américaines et japonaises. Le *tableau I* présente les lignes de lumière, ouvertes ou en phase de construction en 2010, ainsi que les principales méthodes d'investigation apportant des réponses aux questions d'intérêt pour la communauté des chimistes.

Le rayonnement synchrotron

Production

Nous nous limiterons ici aux sources dites de troisième génération, basées sur des machines circulaires telles que les anneaux de stockage optimisés pour la production de photons ; les sources de quatrième génération en construction ou en démarrage feront l'objet d'un paragraphe particulier.

• Aimants de courbure

Un électron accéléré sur une trajectoire circulaire émet du rayonnement électromagnétique dont le spectre continu

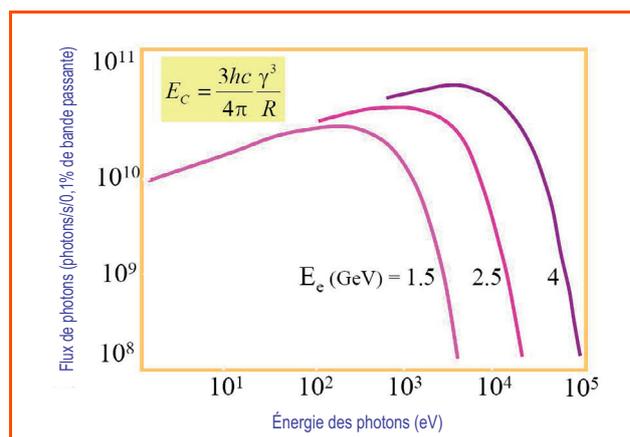


Figure 1 - Forme du spectre en énergie des photons émis dans un aimant de courbure pour différentes énergies cinétiques E_e des électrons.

En encart : formule de l'énergie critique où $\gamma = E_e$ (GeV)/0,511.

présente un maximum pour une énergie critique E_c , d'autant plus haute que l'énergie cinétique des électrons E_e est plus élevée et que le rayon de courbure R de la trajectoire est plus faible (*figure 1*). Les machines produisant du rayonnement synchrotron basées sur ce principe sont appelées « anneaux de stockage » ; les électrons, préalablement accélérés à l'énergie nominale, sont maintenus sur une trajectoire fermée faite d'arcs de cercles et de sections droites par un ensemble d'électroaimants. Le rayonnement électromagnétique est essentiellement émis suivant la tangente à la trajectoire circulaire dans les aimants ; il est extrait de la chambre à vide où circulent les électrons dans des lignes de lumière, connectées sous ultravide à la chambre de l'anneau de stockage et interceptant une nappe de rayonnement.

• Onduleurs

Dans les machines les plus performantes dites de troisième génération, les sections droites de la trajectoire sont



Vue aérienne de l'ESRF. © Denis Morel/ESRF.

utilisées pour la mise en place d'éléments magnétiques présentant des champs alternés de période choisie appelés onduleurs. Le spectre de rayonnement synchrotron émis dans ces structures est différent du spectre continu montré en *figure 1*. Il est constitué d'un ensemble de raies (les harmoniques) dont l'enveloppe dépend de la période et du champ magnétique des aimants, et dont la position en énergie dépend de l'entrefer pour les onduleurs à aimants permanents ou du courant pour les onduleurs électromagnétiques. Le rayonnement n'est plus émis suivant une nappe mais dans des cônes centrés sur la trajectoire des électrons. Ces deux propriétés – bandes en énergie finies et cônes d'émission étroits – font que le rayonnement issu des onduleurs est de plusieurs ordres de grandeur plus brillant que celui issu d'un aimant de courbure (*figure 2*).

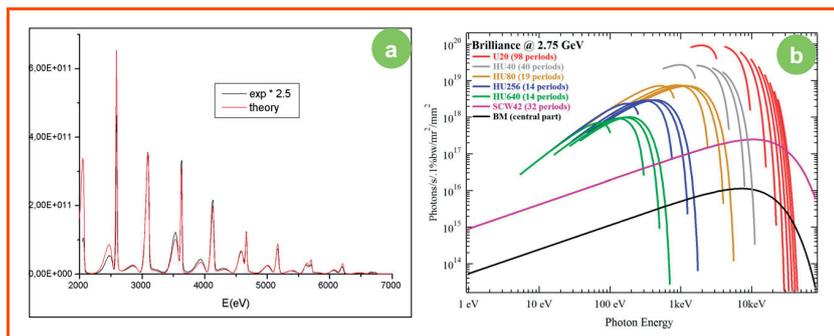


Figure 2 - a) Flux de photons expérimental et théorique d'un onduleur à aimants permanents (LUCIA à SLS) pour un entrefer donné ; b) Brilliance (dans une bande passante de 0,1 %) des différentes sources de SOLEIL avec les domaines d'accordabilité des onduleurs.

Ces dispositifs d'insertion permettent d'optimiser le rayonnement envoyé dans chaque ligne de lumière en fonction du type d'expérience pour lequel elle est conçue. Il faut cependant noter qu'un des avantages majeurs du rayonnement synchrotron par rapport aux dispositifs de laboratoire qui est de fournir un spectre blanc instantané est perdu avec une source onduleur. Pour une description plus complète, voir [2].

Propriétés

• Brilliance

La première caractéristique de ce rayonnement, comparé aux sources de laboratoire, est son intensité, aussi bien en termes de flux intégré qu'en brillance (flux de photons par unité de surface et d'angle solide). L'optimisation des machines pour la production de rayonnement synchrotron a permis de gagner sept ordres de grandeur sur la brillance entre la première (DCI-LURE) et la troisième génération de sources (SOLEIL).

• Accordabilité

Une autre caractéristique est la production dans les aimants d'un spectre continu particulièrement efficace pour toutes les techniques à balayage d'énergie, ou encore continuellement accordable dans les onduleurs par variation du champ magnétique (*figures 1 et 2*).

• Polarisation

Les propriétés de polarisation sont parfaitement définies : le rayonnement émis dans les aimants de courbure est polarisé linéairement dans le plan de l'orbite et elliptiquement

en dehors de ce plan. Des onduleurs appelés hélicoïdaux permettent d'obtenir des polarisations accordables, linéaires verticales ou horizontales, aussi bien que circulaires droites ou gauches.

• Structure temporelle

Les électrons à l'origine du rayonnement étant groupés par paquets dans l'anneau de stockage, le rayonnement est émis par impulsions dont la durée est de l'ordre de quelques dizaines de picosecondes, et dont l'espacement varie suivant les modes de fonctionnement et la taille des machines de quelques nanosecondes à la microseconde. Sur les machines de troisième génération, une réduction de la durée d'impulsion à la centaine de femtosecondes est possible par interaction laser/faisceau [3]. Déjà implanté à l'ALS (Berkeley, E.-U.), BESSY (Berlin, All.) et SLS (Villigen, Suisse), un tel mode de fonctionnement dit « slicing » est en projet sur SOLEIL. La réduction de la durée d'impulsion s'accompagne dans ce cas d'une baisse d'intensité de six ordres de grandeur. Seules les sources de quatrième génération permettent de descendre à la dizaine de femtosecondes avec des brillances instantanées extrêmes (voir *figure 9* p. 12).

• Cohérence

Enfin, le rayonnement émis par les onduleurs en particulier présente un degré de cohérence important, aussi bien spatial que temporel, encore peu exploité par la communauté des chimistes ; cette caractéristique est encore plus marquante pour les sources de quatrième génération.

Conditionnement du rayonnement

Une fois la source choisie pour une ligne de lumière dédiée à un certain type d'expériences, aimant de courbure ou onduleur, le conditionnement du rayonnement pour chaque mesure est effectué à l'aide des éléments optiques de la ligne : monochromateurs à cristaux ou à réseaux pour fixer l'énergie, miroirs pour le rejet des harmoniques, la focalisation et la déviation achromatiques (sans dispersion de lumière) du faisceau. Les paramètres standards des lignes X-durs sont des résolutions en énergie $\Delta E/E$ de l'ordre de quelques 10^{-4} avec une taille de faisceau sur l'échantillon de quelques dizaines de microns. Toutefois, en fonction des exigences des expériences, ces paramètres peuvent être améliorés par des post-monochromateurs ($\Delta E/E$ de l'ordre de 10^{-8} pour la diffusion inélastique ou nucléaire) et le cas échéant, des dispositifs spécifiques de micro- et nanofocalisation sont insérés au voisinage immédiat de l'échantillon pour les expériences de microscopie. L'optimisation des machines, la maîtrise des conditions d'implantation, en termes par exemple de réduction des vibrations, et l'amélioration considérable de la qualité des surfaces optiques autorisent une plus grande exigence dans les propriétés ultimes des faisceaux, ainsi que le démontrent les lignes en construction en fin de programme de SOLEIL (NANOSCOPIUM) et dans le cadre de l'Upgrade de l'ESRF [4]. Dans le cas des lignes de plus basse énergie – X-mous, ultraviolet lointain, voire infrarouge –, on peut atteindre des résolutions extrêmes à l'aide de monochromateurs à réseaux ($E/\Delta E$ supérieur à 10^4) ou de détection interférométrique ($E/\Delta E$ proche de 10^6) [5].

Techniques d'analyse

Spectroscopie d'absorption

• Principe

Les structures fines autour des seuils d'absorption, observées quand l'énergie du rayonnement incident traverse l'énergie d'ionisation des niveaux électroniques d'un atome donné, renseignent sur la nature, le nombre et les distances des atomes voisins (premiers, seconds...) [2]. La position en énergie du seuil informe sur la spéciation ou le degré d'oxydation de l'élément chimique concerné (figure 3).

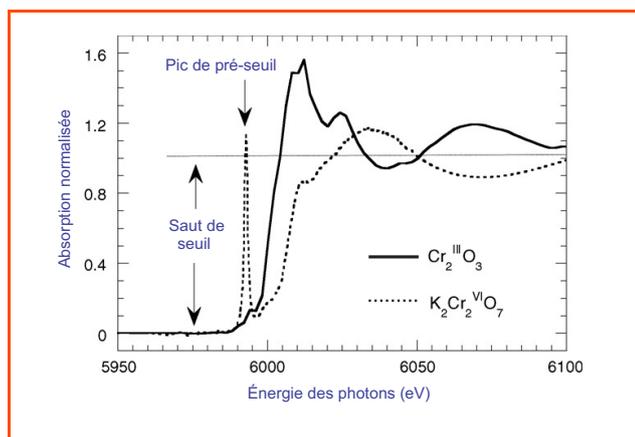


Figure 3 - Structures fines au seuil du chrome pour deux environnements chimiques correspondant à deux degrés d'oxydation [6].

On distingue le domaine de l'EXAFS (« extended X-ray absorption fine structures »), qui concerne la gamme d'énergie de 50 à 1 000 eV au-dessus d'un seuil K par exemple, dont l'exploitation repose sur des techniques de simulation et des codes largement distribués tels que FEFF [7].

Au voisinage du seuil (XANES : « X-ray absorption near edge structures », appelé aussi NEXAFS : « near edge X-ray absorption fine structures »), y compris dans la zone précédant le seuil dite pré-seuil, on obtient des signatures plus fines de la structure électronique des atomes et molécules étudiés. L'utilisation de la polarisation du rayonnement donne une sensibilité à la symétrie des orbitales et à l'orientation des liaisons. L'exploitation des structures de seuils nécessite une approche théorique plus complexe et des calculs spécifiques (voir [8] pour une présentation détaillée).

• Collection des données

Le principe est d'enregistrer un signal proportionnel à la section efficace d'absorption en fonction de l'énergie, normalisé par l'intensité incidente. Les données de spectroscopie d'absorption peuvent être collectées suivant différentes modalités :

- En balayage d'énergie pas à pas, mode le plus couramment utilisé, ou continu, mode dit QuickEXAFS (figure 4, ligne SAMBA-SOLEIL) [9], la détection s'effectuant en simple transmission si l'atome absorbant est en forte concentration, par mesure de fluorescence, dans le cas d'éléments dilués par exemple, ou de tout autre processus de relaxation tel que le courant d'échantillon, le rendement d'électrons Auger ou d'électrons secondaires pour les applications aux surfaces en X-durs et X-mous. En mode

QuickEXAFS, le couplage, dans la même enceinte de deux monochromateurs (silicium 111 et silicium 311) permet de commuter en une minute de la gamme basse énergie (titane, vanadium...) à la gamme haute énergie (niobium, molybdène...), offrant un contrôle synchrone de l'évolution des différents composants d'une réaction catalytique.

- En dispersion d'énergie, mode introduit pour la première fois par T. Matsushita [10], c'est-à-dire en faisant converger sur l'échantillon un faisceau polychromatique de plusieurs centaines d'eV et en enregistrant le faisceau transmis divergent sur un détecteur bidimensionnel (lignes ODE-SOLEIL et ID24-UPBL11-ESRF).

Le temps d'acquisition d'un spectre peut descendre à la dizaine de millisecondes en modes QuickEXAFS ou dispersif [11], ce qui est particulièrement important pour le suivi *in situ* de réactions chimiques (synthèses ou catalyse) ou de transformations de phases. Le mode dispersif permettant une détection parallèle du spectre sans mouvement mécanique est très bien adapté aux expériences en conditions extrêmes (hautes pressions, très basses températures, forts champs magnétiques, etc.). Avec l'amélioration en cours des détecteurs bidimensionnels, des temps d'acquisition de quelques dizaines de microsecondes deviennent accessibles.

• Dichroïsme

Ce terme désigne la différence des spectres d'absorption enregistrés avec des polarisations différentes du rayonnement. Ainsi, l'existence de dichroïsme circulaire mesuré à l'aide de rayonnement polarisé circulaire droit et circulaire gauche révèle la présence d'ordre ferromagnétique [12-13]. Ce processus a fait l'objet de nombreux travaux aussi bien théoriques qu'expérimentaux ; un exemple d'application au magnétisme moléculaire est présenté dans ce numéro par P. Saintavirt *et coll.* (voir p. 58). Ainsi qu'il est montré dans leur article, l'analyse du dichroïsme circulaire magnétique aux seuils L permet d'accéder séparément au moment magnétique de spin et au moment orbital. L'utilisation du dichroïsme linéaire permet de mettre en évidence un ordre antiferromagnétique.

Spectroscopies de photoélectrons

Pour une présentation exhaustive de ces méthodes, le lecteur peut se reporter à l'ouvrage de S. Hafner [14]. Rappelons que l'étude des états électroniques des éléments constitutifs d'un matériau permet non seulement une analyse chimique, mais aussi une identification de l'état redox et des

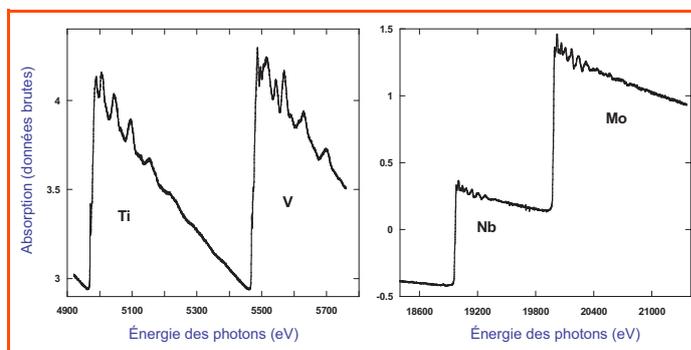


Figure 4 - Spectres d'absorption enregistrés en mode QuickEXAFS sur la ligne SAMBA (SOLEIL) obtenus en 500 ms pour un scan. Moyenne sur dix spectres pour Ti/V et sur trente spectres pour Nb/Mo.

liaisons dans lesquelles ces éléments sont engagés. C'est une technique adaptée aux surfaces et films minces étudiés sous ultraviolet qui s'applique aussi bien aux éléments légers (C, N, O...) qu'aux éléments lourds. Le temps d'acquisition d'un spectre peut être inférieur à la seconde (photoémission rapide), ce qui permet des études *in situ* de la réactivité chimique de surface inaccessibles avec les spectromètres de laboratoire. Avec le développement d'analyseurs d'électrons pouvant fonctionner dans une enceinte à pression finie (qq 10^{-3} mbar) [15], la méthode est riche d'applications dans le domaine de la catalyse. Un tel dispositif sera accessible sur la ligne TEMPO-SOLEIL dans un proche avenir.

La spectroscopie résolue en angle des électrons voisins du niveau de Fermi donne accès à la structure de bande. Dans ce domaine, les progrès notables dans la résolution des mesures – aussi bien en énergie qu'en angle – apportés par les nouvelles optiques de lignes et les nouveaux instruments (très basses températures, détecteurs bidimensionnels...) ont permis de mieux comprendre les propriétés remarquables de nouveaux matériaux tels que les supraconducteurs à haute température critique, les matériaux multiferroïques et le graphène entre autres. Des exemples d'applications sont présentés dans la suite de ce numéro.

Identification des structures cristallines par diffraction des rayons X

Cet outil de base de la recherche en chimie a vu son potentiel considérablement augmenter avec l'avènement des sources synchrotron en termes de résolutions angulaire, temporelle et spatiale. Plusieurs approches expérimentales exploitent le processus de diffraction :

• Diffraction de poudre

Applicable sur des matériaux microcristallins, cette méthode est particulièrement importante pour la caractérisation des produits de réactions chimiques (polymorphisme) soit *ex situ* soit *in situ* sur des systèmes en évolution : transformations de phase sous haute température ou haute pression, réactions autopropagées, processus électrochimiques, gonflement par insertion etc. Plusieurs exemples sont décrits dans ce numéro.

Pour la collection des données, l'utilisation de multi-analyseurs permet de combiner haute résolution et détection parallèle (9 voies sur ID31-ESRF, 21 voies sur CRISTAL-SOLEIL, 45 voies sur I11-DIAMOND). Le temps d'acquisition d'un spectre complet atteint la fraction de milliseconde avec les nouveaux détecteurs pixels 1D couvrant un large domaine angulaire (SLS et DIAMOND). Dans le cas d'environnements d'échantillons complexes tels que les cellules hautes pressions, la technique est utilisée en dispersion d'énergie.

La qualité des données (*figure 5*) peut permettre la détermination des structures cristallines au moyen de suites de codes d'analyse très performants [16-17].

• Diffraction sur monocristaux

Le recours au rayonnement synchrotron a étendu les possibilités de cette technique classique d'analyse structurale vers la résolution de structures cristallines à maille de plus en plus grande, de macromolécules biologiques et leurs complexes décrits dans la suite de ce numéro, ainsi que vers la détermination ultra-précise des

densités électroniques. Cette dernière approche est particulièrement fructueuse pour l'étude fine de la localisation des électrons dans les liaisons chimiques [19] : la collection d'un très grand nombre de réflexions, le travail à haute énergie de photon et l'accordabilité du rayonnement minimisant les corrections d'absorption et d'extinction permettent de décrire avec une grande précision la distribution des électrons de valence, essentielle pour comprendre les mécanismes réactionnels [20]. Une efficacité optimale est obtenue par l'utilisation de détecteurs bidimensionnels de grandes dimensions et de robots passeurs d'échantillons. La brillance des nouvelles sources permet d'étudier des monocristaux de plus en plus petits à l'aide de microfaisceaux.

• Diffraction de surface

La réactivité de surface est l'étape clé de la catalyse hétérogène. Les transformations structurales et morphologiques induites par l'exposition d'une surface à des réactifs gazeux ou en solution peuvent être suivis *in situ* par diffraction en incidence rasante. Des dispositifs spécifiques pour la réactivité en phase gazeuse depuis les très basses pressions jusqu'à 1 bar sont en place à l'ESRF sur ID3 [21] et IF [22] et seront disponibles à SOLEIL sur la ligne SIXS. La forte pénétration du rayonnement X est particulièrement bien adaptée à l'étude des interfaces électrochimiques pour laquelle des cellules spécifiques ont été développées, en particulier sur ID32-ESRF [23].

• Diffraction résolue en temps

La structure pulsée du rayonnement donne accès aux transformations structurales ultra-rapides telles qu'on les rencontre dans des molécules photo-excitées [24]. L'expérience est le plus souvent conduite en mode pompe-sonde : l'excitation est produite par une impulsion laser ultra-courte de quelques femtosecondes et l'état excité est sondé par l'impulsion de rayons X. Dans le cas de phénomènes réversibles où l'échantillon retrouve son état fondamental entre deux impulsions laser, la technique stroboscopique permet d'accumuler le signal et d'enregistrer la dynamique complète des processus d'excitation et de relaxation en ajustant le décalage temporel entre pompe et sonde. Les fréquences des lasers étant de l'ordre du kHz, il est nécessaire d'occulter les impulsions X en excès soit par un « chopper » mécanique (ligne ID09-UPBL9a, ESRF) [24], soit en les rejetant de la chaîne de détection par une porte électronique (*figure 6*) (collaboration XPAD) [25]. Les

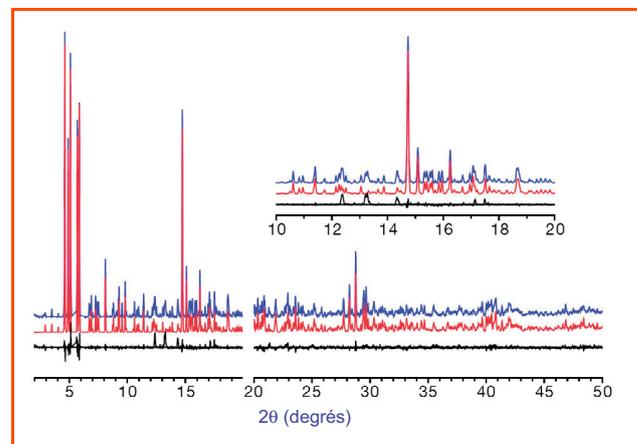


Figure 5 - Diagramme de poudre haute résolution de la zéolite TNU-9 collecté sur ID31-ESRF [18].

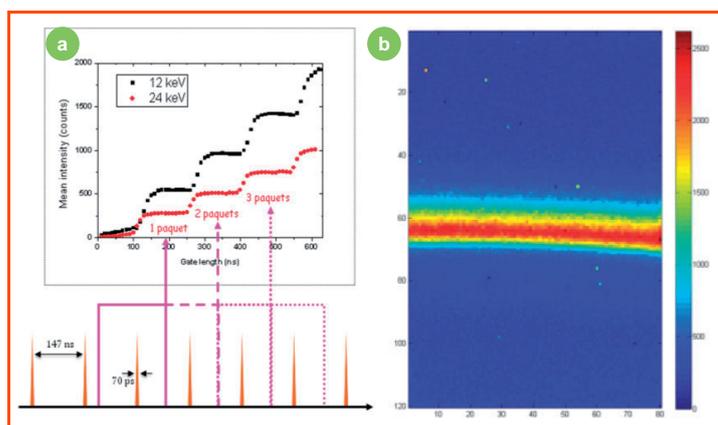


Figure 6 - a) Porte électronique sur XPAD3.2 interceptant 1, 2, 3 ou 4 impulsions de photons sur la ligne CRISTAL-SOLEIL ; b) Anneau de diffusion du téflon enregistré en 85 s avec une porte de 80 ns et une fréquence de 10 kHz.

premiers résultats sur une transition de spin photo-induite dans un cristal moléculaire ont été obtenus sur la ligne CRISTAL à l'aide de ce type de détection [26].

• Diffraction-diffusion en lumière cohérente

Encore relativement peu utilisée par la communauté des chimistes, la cohérence du faisceau a été exploitée pour mettre en évidence les fluctuations dynamiques dans différents systèmes inhomogènes tels que des suspensions colloïdales [27] ou des alliages métalliques au voisinage de la transition ordre-désordre [28] par la technique de spectroscopie de corrélation de photons X (XPCS) (ligne ID10B-ESRF).

Une ligne dédiée à cette technique accueillera en 2011 les premiers utilisateurs sur la source de quatrième génération LCLS (Stanford, CA, E.-U.). En Europe, de tels dispositifs expérimentaux sont prévus sur le XFEL et sur PETRA III (DESY, Hambourg, All.).

Caractérisation mésoscopique par diffusion X aux petits angles

La diffusion des rayons X aux petits, voire très petits angles sonde l'organisation de la matière aux échelles mésoscopiques, du nanomètre au micron. Le rayonnement synchrotron permet d'approcher au plus près du faisceau direct en exploitant la haute brillance des microfaisceaux et d'accroître la résolution de la collection des données par l'utilisation de détecteurs 2D optimisés (lignes SWING-SOLEIL, ID2-UPBL9a-ESRF, SAXS-ELETTRA). Une information supplémentaire peut être obtenue par la variation de contraste au voisinage des seuils d'absorption (diffusion anormale). Cette méthode est particulièrement puissante pour le suivi *in situ* des transitions sol-gel et des phénomènes de précipitation. La géométrie en incidence rasante (GISAXS) donne une sensibilité aux structurations présentes au voisinage de la surface. Appliquée initialement aux couches minces [29], cette technique a trouvé un développement important sous ultraviolet pour la croissance initiale de nanostructures [30] et leur évolution en condition de réactivité (figure 7, [31]).

Spectroscopies infrarouge

Comparées aux sources de laboratoire, les sources infrarouges de rayonnement synchrotron permettent

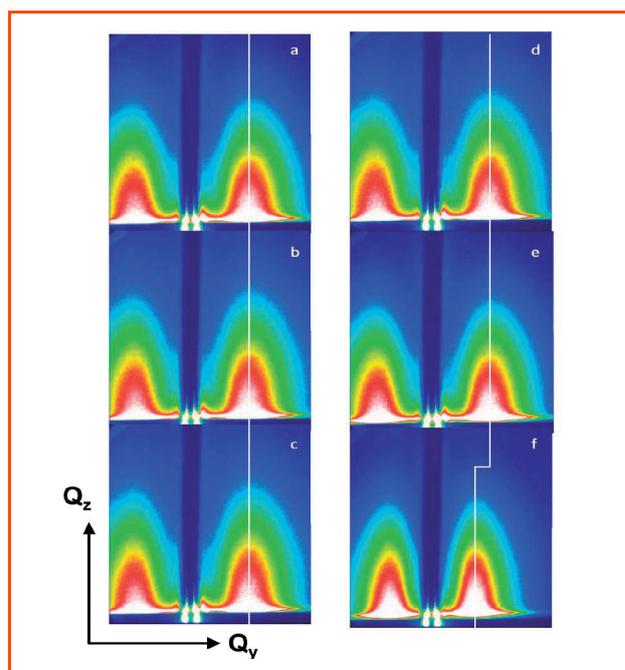


Figure 7 - GISAXS *in situ* : évolution de la taille et de la distance de nanoparticules Au/TiO₂ exposées à des gaz réactifs à température ambiante (a, b, c) et à 470 °C (d, e, f) ; sous ultraviolet (a et d), O₂ (b et e), mélange CO + O₂ (c et f) [31].

d'étendre le domaine spectral vers les très basses fréquences (sub THz) et d'atteindre une meilleure résolution spectrale sur toute la gamme de longueur d'ondes grâce à leur haute brillance. Des études fines de la liaison chimique et des états rovibrationnels apportent des signatures sur l'état de la matière en conditions extrêmes comme hautes pressions, conditions électrochimiques. En particulier, ces études procurent des modèles indispensables à l'identification des molécules en milieu interstellaire [32].

Microscopies

La haute brillance du rayonnement synchrotron permet d'appliquer toutes les techniques décrites précédemment avec des résolutions spatiales allant du micron à quelques nanomètres suivant la gamme d'énergie considérée – depuis l'infrarouge jusqu'aux rayons X durs – grâce à une focalisation adaptée du faisceau incident couplée à un balayage ultra-précis de l'échantillon ou à un grandissement de l'image. Les mécanismes à l'origine du contraste des images peuvent être très variés : simple absorption du rayonnement de part et d'autre de seuils, détectée soit en transmission pour des échantillons minces soit en émission secondaire (fluorescence), contraste de phase lié aux variations d'indice de réfraction, très efficace pour les matériaux légers hétérogènes, ou signal de diffraction pour les microphases cristallisées. On obtient ainsi des cartographies de la composition chimique, de la distribution de molécules à liaisons chimiques typiques, du degré d'oxydation d'un élément, ou encore de la distribution de microphases cristallines. Ces méthodes sont particulièrement adaptées aux problématiques de l'environnement telles que l'immobilisation ou le transport des polluants dans les milieux naturels hétérogènes, minéraux ou végétaux [33]. Un exemple d'application aux phénomènes de corrosion électrochimique est donné dans la suite de ce numéro, de même que plusieurs exemples d'investigations

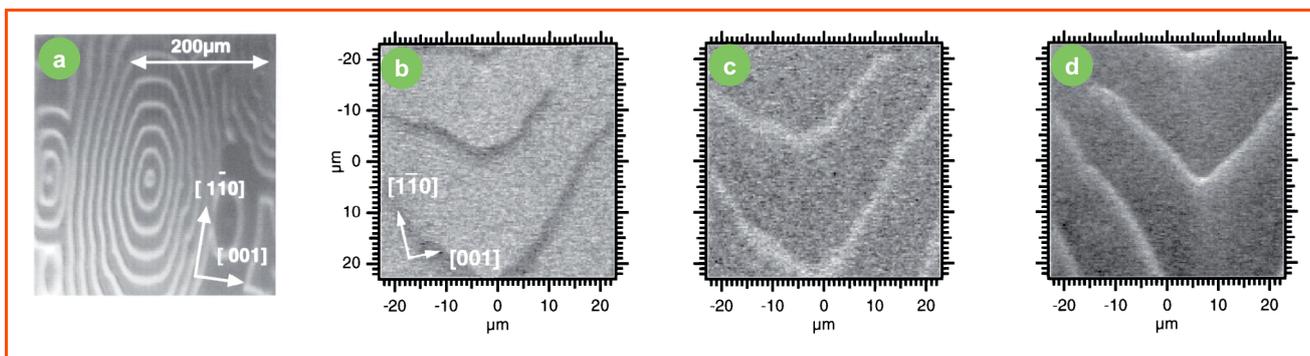


Figure 8 - Ondes chimiques à la surface de Rh(110) : a) image PEEM sensible à la différence du travail de sortie induite par l'azote (zones claires) et l'oxygène (zone sombre) ; microscopie à balayage sur les pics de photoémission de l'oxygène (b), de l'azote (c) et du rhodium désoxydé [34].

sur les objets du patrimoine. Par ailleurs, la spectromicroscopie des X-mous utilisée soit en mode statique plein champ (PEEM : « photoelectron emission microscopy »), soit en mode balayage avec faisceau nanofocalisé (SPEM : « scanning photoelectron microscopy ») a permis de visualiser *in situ* l'hétérogénéité des surfaces lors d'expositions aux réactifs [34]. Ainsi, l'adsorption alternée d'azote (zones claires) et d'oxygène (zone sombre) à la surface du catalyseur Rh(110) pendant la réduction du monoxyde d'azote par l'hydrogène est révélée sur la *figure 8*, obtenue en mode PEEM du fait de la variation locale du travail de sortie. L'utilisation de la méthode en mode balayage (SPEM) permet de suivre la propagation de fronts de réaction en surface des métaux catalyseurs. Le développement de cellules réactionnelles miniaturisées a été nécessaire pour répondre aux exigences de ces techniques, initialement appliquées dans des conditions d'ultravide.

Les nouvelles sources

Pour aller encore plus loin dans le sens de la résolution temporelle et de la brillance instantanée, de nouvelles sources ont été conçues dans lesquelles tous les électrons d'un même paquet émettent du rayonnement parfaitement en phase, d'où leur nom de laser à électrons libres (FEL : « free electron laser »). Il se produit alors un phénomène d'amplification qui conduit à des brillances de dix ordres de grandeur plus élevées que pour les meilleures sources actuelles (*figure 9*). Toutefois, ce phénomène n'est possible qu'avec un paquet d'électrons unique, détruit dans un absorbeur après l'émission des photons. Toutes les sources en construction, dites de quatrième génération, sont donc basées sur des accélérateurs linéaires distribuant les électrons en alternance dans un petit nombre de lignes, avec un taux de répétition faible de 10 à 120 Hz (*figure 10*).

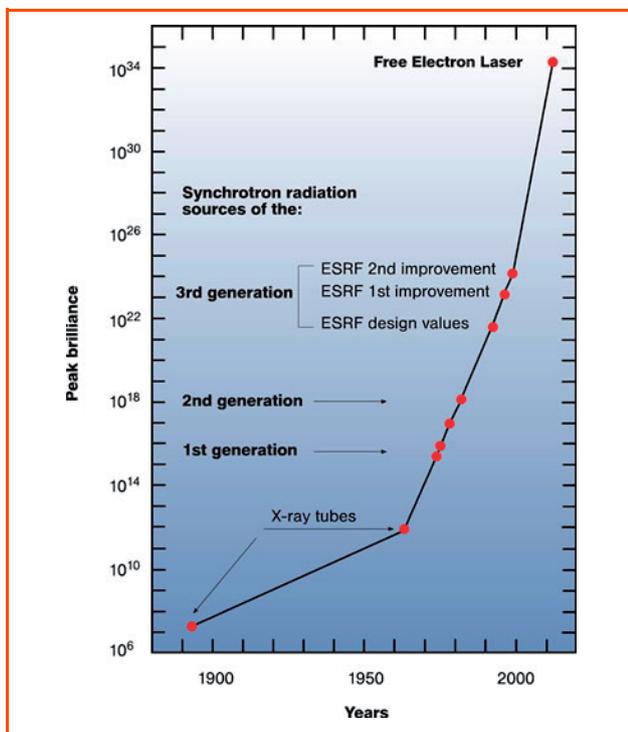


Figure 9 - Évolution de la brillance des sources de rayons X depuis les tubes de laboratoire jusqu'aux lasers à électrons libres de quatrième génération.

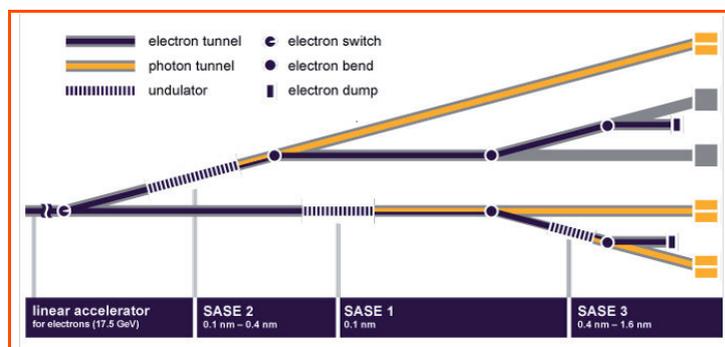


Figure 10 - Schéma des deux branches de lignes en alternance prévues pour le XFEL de DESY.

Le *tableau II* donne la liste des installations en construction ou en projet avancé avec leurs caractéristiques et le type d'expériences prévues. La structure temporelle de ces sources est complexe, avec des durées d'impulsions élémentaires de quelques femtosecondes regroupées dans des « macropulses » de l'ordre de 100 fs ; c'est ce chiffre qu'il faut retenir comme temps caractéristique pour la plupart des applications, en particulier dans les expériences de type pompe-sonde. En outre, l'énergie déposée dans l'échantillon est telle que celui-ci est le plus souvent détruit ; l'information doit donc pouvoir être collectée avec une impulsion unique. Le traitement ultérieur d'un ensemble de données collectées sur un flux continu de matière sous faisceau repose sur un

Tableau II - Sources de quatrième génération en construction ou en projet avancé.

(1) https://slacportal.slac.stanford.edu/sites/lcls_public/Pages/Default.aspx; (2) www.xfel.eu; (3) www.elettra.trieste.it/FERMI; (4) http://hasylab.desy.de/facilities/flash/index_eng.html; (5) www.psi.ch/swissfel/swissfel

	Date de première mise en service	Gamme d'énergie ou de longueur d'onde	Durée d'impulsion	Fréquence de répétition	Nombre de stations expérimentales	Spectroscopies	Structures	Cohérence
LCLS ⁽¹⁾ (E.-U.)	2010	500 eV-10 keV	60-300 fs	60-120 Hz	6 dont 3 ouvertes en 2010	x	x	x
XFEL ⁽²⁾ (All.)	2015	200 eV-12,4 keV	100 fs	10 x 3 000 Hz	5 lignes, 15 instruments	x	x	x
FERMI ⁽³⁾ (Italie)	2011	12-413 eV	10-50 fs	50 Hz	3 lignes, 4 instruments	x		x
FLASH ⁽⁴⁾ (All.)	2005	4,15-47 nm	10-50 fs	150 Hz-4 kHz	5 lignes	x		x
SwissFEL ⁽⁵⁾ (Suisse) (décision 2012)	2016-2018	0,1-0,7 nm et 0,7-7 nm	11 et 13 fs	100 Hz	2 lignes	x	x	x

arsenal mathématique sophistiqué ; ainsi l'exemple le plus cité est la détermination de la structure de molécules par le traitement des figures de diffraction du rayonnement cohérent collectées pour des orientations aléatoires de l'objet [35-36]. Comme mentionné plus haut, des expériences sur les fluctuations dynamiques des milieux hétérogènes détectées par spectroscopie de corrélation de photons sont prévues sur LSLC (Stanford), sur le XFEL-DESY et sur le SwissFEL de PSI. La communauté des chimistes est également concernée par les études sur les gaz et molécules, les réactions catalytiques et la matière en conditions extrêmes ; le lecteur intéressé pourra consulter les sites de ces diverses installations indiqués dans le *tableau II*.

Conclusion

Ces quelques exemples, et surtout les articles rassemblés dans ce numéro thématique, démontrent l'importance qu'a prise le recours aux sources les plus performantes de rayonnement synchrotron pour la communauté des chimistes. Les progrès réalisés sur tous les fronts – sources et conditionnement du rayonnement, environnements d'échantillons, détecteurs – permettent des études *in situ* en temps réel sur des systèmes qui ne sont plus seulement des systèmes modèles. Ces techniques sont maintenant complètement intégrées dans l'éventail des instruments contribuant d'une part à résoudre les problèmes fondamentaux, et d'autre part à rendre plus performants les procédés de l'industrie chimique sous tous leurs aspects, ainsi que l'avait démontré un article consacré au cas particulier de la catalyse [37].

L'auteur remercie tous les scientifiques, en particulier de SOLEIL, qui lui ont permis de présenter leurs résultats les plus récents.

Références

- [1] Cauchois Y., Bonnelle C., Missoni G., *Comptes Rendus Acad. Sc.*, **1963**, 257, p. 409.
- [2] Dexpert H., Raoux D., *L'Act. Chim.*, juin **1997**, p. 3.
- [3] Schoenlein R.W., Chattopadhyay S., Chong H.H.W., Glover T.E., Heimann P.A., Shank C.V., Zholents A.A., Zolotare M.S., *Science*, **2000**, 287, p. 2237.
- [4] www.esrf.eu/AboutUs/Upgrade/future-beamline-portfolio
- [5] De Oliveira N., Joyeux D., Philippou D., Rodier J.C., Polack F., Vervloet M., Nahon L., *Rev. Sci. Instr.*, **2009**, 80, p. 043101; De Oliveira N., Roudjane M., Joyeux D., Philippou D., Rodier J.-C., Nahon L., *Nature Photonics*, **2011**, 5(2), p. 149.
- [6] Chaurand P., Rose J., Briois V., Olivi L., Hazemann J.L., Poux O., Domas J., Bottero J.Y., *J. Hazard. Mat.*, **2007**, 139, p. 537.
- [7] Zabinsky S.I., Rehr J.J., Ankudinov A., Albers R.C., Eller M.J., *Phys. Rev. B*, **1995**, 52, p. 2995.
- [8] Briois V., Cartier dit Moulin C., Verdagner M., *L'Act. Chim.*, mars **2000**, p. 31.
- [9] Briois V., Fonda E., Belin S., Barthe L., La Fontaine C., Langlois F., Ribbens M., Villain F., *Proceedings of UWX2010*, EDP Sciences; Briois V., Lützenkirchen-Hecht D., Villain F., Fonda E., Belin S., Griesebeck B., Frahm R., *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, p. 320.
- [10] Matsuchita T., Phizackerley R.P., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1981**, 20, p. 223.
- [11] Abécassis B., Testard F., Kong Q., Baudelet F., Spalla O., *Langmuir*, **2010**, 26, p. 13847.
- [12] Schütz G., Wagner W., Wilhem W., Kienle P., Zeller R., Frahm R., Materlik G., *Phys. Rev. Lett.*, **1987**, 58, p. 737.
- [13] Chen C.T., Sette F., Ma Y., Modesti S., *Phys. Rev. B*, **1990**, 42, p. 7262.
- [14] Hafner S., *Photoelectron Spectroscopy*, Springer, **1995**.
- [15] Bluhm H., Ogletree D.F., Fadley C.S., Hussain Z., Salmeron M., *J. Phys. Condens. Matter*, **2002**, 14, p. L227.
- [16] Altomare A., Burla M.C., Carrozzini B., Cascarano G., Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A.G.G., Polidori G., Rizzi R., *J. Appl. Crystallogr.*, **1999**, 32, p. 339.
- [17] www.iil.eu/sites/fullprof
- [18] Gramm F., Baerlocher C., McCusker L.B., Warrender S.J., Wright P.A., Han B., Liu Z., Ohsuna T., Terasaki O., *Nature*, **2006**, 444, p. 79.
- [19] Coppens P., *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding*, IUCr Texts on Crystallography, Oxford University Press, **1997**.
- [20] Collaboration P. Fertey, E. Bendeif, S. Ravy, E. Elkaim (ligne CRISTAL) et C. Lecomete (LJB-Université de Nancy) : www.synchrotron-soleil.fr/Soleil/ToutesActualites/2009/ComplexeRhodium
- [21] Lundgren E., Wang J.G., Ackermann M., Westerström R., Gustafson J., Resta A., Mikkelsen A., Andersen J.N., Balmes O., Torrelles X., Frenken J.W.M., Hammer B., *J. Phys. Cond. Matter*, **2008**, 20, p. 184018.
- [22] Saint-Lager M.C., Bailly A., Dolle P., Baydoing-Savois R., Tautier P., Garaudée S., Cuccaro S., Douillet S., Geaymond O., Perroux G., Tissot O., Micha J.S., Ulrich O., Rieutort F., *Rev. Scient. Instr.*, **2007**, 78, p. 083902.
- [23] Renner F.U., Gründer Y., Zegenhagen J., *Rev. Scient. Instr.*, **2007**, 78, p. 033903.
- [24] Lorenc M., Hébert J., Moisan N., Trzop E., Servol M., Buron-Le Cointe M., Cailleau H., Boillot M.L., Pontecorvo E., Wulff M., Koshihara S., Collet E., *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, 103, p. 028301.
- [25] Collaboration XPAD : CCM-IN2P3, Marseille – ligne CRG-D2AM, Grenoble – Groupe Détecteur SOLEIL, article en préparation : www.synchrotron-soleil.fr/Soleil/ToutesActualites/2010/DiffractionFemtosecondeXPAD
- [26] Lauthé C., Ravy S., Fertey P., Elkaim E., Legrand F., Féret P., Hollander P., Hustache S., Bordessoule M., Ricaud J.-P., Collet E., Lorenc M., Buron-Le Cointe M., Cailleau H., Tissot A., Boillot M.-L., *Proceedings of the 4th International conference on photoinduced phase transitions (PIPT4)*, Wrocław, Pologne, 28/06-2/07/2011, à paraître dans *Acta Physica Polonica*.
- [27] Fluerau A., Moussaïd A., Madsen A., Schofield A., *Phys. Rev.*, **2007**, B76, p. 010401R.
- [28] Ludwig K., Livet F., Bley F., Simon J.P., Caudron R., Le Bolloc'h D., Moussaïd A., *Phys. Rev.*, **2005**, B72, p. 144201.
- [29] Naudon A., Thiaudière D., *J. Appl. Cryst.*, **1997**, 30, p. 822.
- [30] Renaud G., Lazzari R., Leroy F., *Surf. Sci. Reports*, **2009**, 64, p. 255.
- [31] Saint-Lager M.C., Bailly A., Mantilla M., Garaudée S., Lazzari R., Dolle P., Robach O., Jupille J., Laoufi I., Tautier P., *Gold Bulletin*, **2008**, 41, p. 159.
- [32] Boudon V., Pirali O., Roy P., Brubach J.B., Manceron L., Vander Auwera J., *J. of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **2010**, 111, p. 1117.
- [33] Isaure M.P., Fayard B., Sarret G., Pairis S., Bourguignon J., *Spectrochimica Acta*, **2006**, B61, p. 1242.
- [34] Schaak A., Günther S., Esch F., Schütz E., Hinz M., Marsi M., Kiskinova M., Imbihl R., *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, 83, p. 1882.
- [35] Neutze R., Wouts R., Van der Spoel D., Weckert E., Hajdu J., *Nature*, **2000**, 406, p. 752.
- [36] Fung R., Shneerson V., Saldi D.K., Ourmazd A., *Nature Physics*, **2009**, 5, p. 64.
- [37] Baudelet F., Belkhou R., Briois V., Coati A., Dumas P., Etgens V.H., Flank A.M., Fontaine P., Garreau Y., Lyon O., Quinkal I., Rochet F., Roy P., Sauvage M., Sirotti F., Somogyi A., Thiaudière D., *Oil and Gas Science and Technology*, **2005**, 60, p. 849.



Michèle Sauvage-Simkin

est directrice de recherche émérite au synchrotron SOLEIL, dans l'équipe de la ligne SIXS*.

* Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP 48, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex.
Courriel : michele.sauvage@synchrotron-soleil.fr