

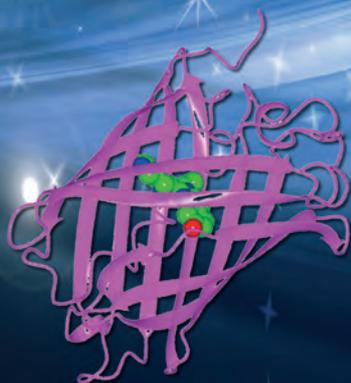
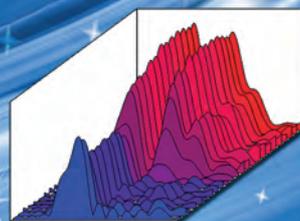
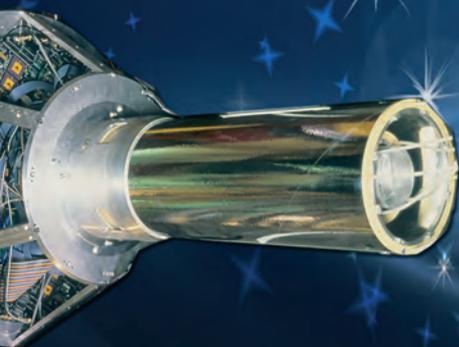
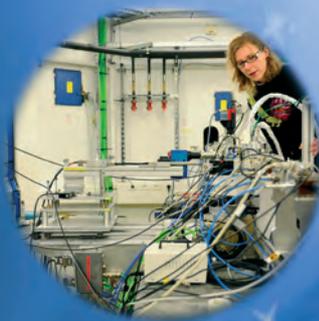


L'actualité chimique

Mensuel - Octobre-Novembre 2011 - N° 356-357



Le rayonnement synchrotron, une lumière pour comprendre la chimie



Société Chimique de France



Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN)

UMR 6502

2 rue de la Houssinière - B.P. 32229

44322 NANTES cedex 3 FRANCE

Tél: 02 40 37 39 39 - Fax: 02 40 37 39 95

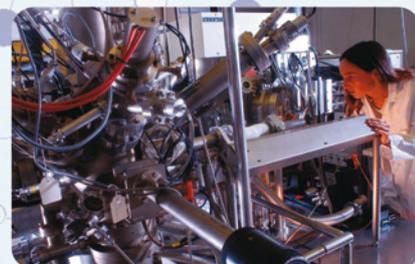
<http://www.cnrs-imn.fr/> - Mél: imndir@cnrs-imn.fr



MET: Microscopie Electronique en Transmission

L'IMN en chiffres

20 chercheurs CNRS
44 enseignants chercheurs
44 personnels techniques et administratifs
48 doctorants
25 post doctorants



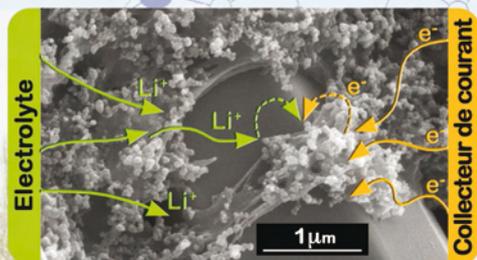
Procédé de gravure par plasma de semi-conducteurs

Objectif Matériaux

A travers la conception et la caractérisation de nouveaux matériaux, notre démarche conduit à l'optimisation d'un large éventail de propriétés en vue d'applications, telles que les cellules photovoltaïques, les piles à combustibles, les batteries pour véhicules électriques, les nanotechnologies, ou encore les matériaux pour mémoires, photoniques et optiques.

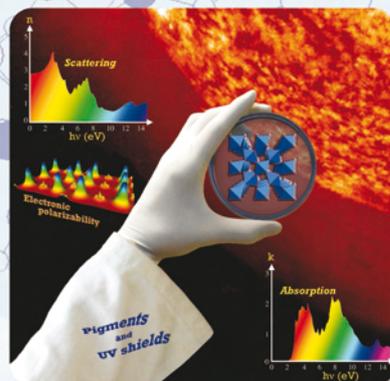
3 axes principaux

Matériaux pour l'énergie

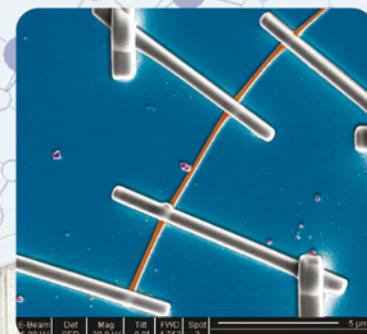


Electrode composite optimisée pour batterie au lithium

Matériaux pour l'optique



Nanomatériaux



Mesure de transport sur un nanofil

Compétences

Synthèse de nouveaux matériaux :

chimie douce, haute température, procédés plasma, couches minces

Caractérisations structurales :

diffraction des rayons X, EXAFS

Etude et optimisation des propriétés physiques :

optiques, magnétiques, électriques

Modélisation :

structures électroniques, spectres, plasmas

Spectroscopies optiques et vibrationnelles :

UV-vis, fluorescence, IR, Raman, luminescence femtoseconde

Spectroscopies locales :

RMN, RPE, Mössbauer et magnétométrie

Spectroscopies électroniques :

XPS, EELS, XAS

Microscopies électronique et champ proche

RÉDACTION

Rédacteur en chef : Paul Rigny
Rédactrice en chef adjointe :
 Séverine Bléneau-Serdel
Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal
Chef de rubrique, Collection « L'Actualité Chimique - Livres » : Minh-Thu Dinh-Audouin
Secrétariat : Martine Maman
Webmestre : Jérémie Meyer de Ville
<http://www.etage-13.com>

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Paul Rigny, Industrie : Gilbert Schorsch, Enseignement et formation : Michel Boyer et Katia Fajerweg, TP : Xavier Bataille et Nicolas Cheymol, Histoire de la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Comment ça marche ? : Véronique Nardello-Rataj, Un point sur : Jean-Pierre Foulon, Chimie des aliments et du goût : Hervé This, À propos de : Bernard Sillion, En bref : Séverine Bléneau-Serdel, Roselyne Messal, Actualités de la SCF et Agenda : Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc

Comité de rédaction :

P. Arpino, H. Belhadj-Tahar, J. Belloni, E. Bordes-Richard, J. Buendia, N. Capron-Joubert, C. Cartier dit Moulin, C. Cordella, J.-C. Daniel, R.-E. Eastes, J. Fournier, F. Lafuma, J.-F. Lambert, V. Lucas, M.-T. Ménager, N. Moreau, A. Ouali, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, M. Poite, M. Quarton, F. Rocquet, E. Soulié, H. Toulhoat, M. Verdaguer, P. Vermeulin, D. von Euw

Partenariat : CNRS, Fondation Internationale de la Maison de la Chimie

Publication analysée ou indexée par :
 Chemical Abstracts, base de données PASCAL

ÉDITION : Société Chimique de France

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Rédaction : 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris
 Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 63
redaction@lactualitechimique.org
<http://www.lactualitechimique.org>

Directeur de la publication : Olivier Homolle,

président de la Société Chimique de France

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy

Maquette articles : e-Press, Casablanca Technopark, Route de Nouaceur, Casablanca (Maroc)

Maquette hors articles : Mag Design
<http://www.magdesign.info>

ISSN version papier **0151 9093**

ISSN version électronique **2105 2409**

PUBLICITÉ

EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort
 Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00
edition@edif.fr, <http://www.edif.fr>
 Index des annonceurs : p. 2

© SCF 2011 - Tous droits réservés

Dépôt légal : octobre 2011

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

TARIFS 2011 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Abonnement papier + électronique

Particuliers : France 95 € - Étranger 100 €

Institutions : France 195 € - Étranger 205 €

Lycées : France 110 € - Étranger 130 €

Abonnement électronique seul (France/Étranger)

Particuliers : 55 € - **Institutions :** 155 € - **Lycées :** 70 €

Membres de la SCF (hors membres associés) :

abonnement inclus dans la cotisation

Abonnement : SCF, Nadine Colliot

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61

adhesion@societechimiquedefrance.fr

Prix de vente au numéro : 32 € (port inclus)

La chimie et les très grands équipements de la physique (TGE)

La chimie n'est plus seulement une science qui « fabrique son objet » selon l'expression traditionnelle. Elle est aussi devenue une science qui plonge à l'échelle atomique, décrit l'organisation de la matière à cette échelle et cherche à traquer les mouvements des atomes pour en comprendre en profondeur les transformations. C'est cette approche qui lui donne la faculté sans cesse en progrès de synthétiser des molécules de plus en plus complexes, de prévoir et fabriquer des objets de plus en plus sophistiqués, et également de maîtriser de façon toujours plus fine la relation structure/propriété qui la met en possession de techniques puissantes.

La physique a développé pour ses propres objectifs, en particulier dans la deuxième moitié du XX^e siècle, des instruments très complexes, comme les accélérateurs de particules et les réacteurs nucléaires. On a réalisé dans un deuxième temps que les rayonnements internes à ces grosses machines pouvaient être extraits et utilisés à l'étude de la matière. Quelques décennies plus tard, on observe que toutes les communautés scientifiques (physiciens, chimistes, biologistes, géologues ou paléontologues) ont assimilé ces techniques – en particulier le rayonnement synchrotron et les faisceaux de neutrons – comme essentielles à leurs recherches. La place très importante prise par la chimie, discipline auparavant satisfaite d'équipements de coûts modestes, a surpris plus d'un stratège. Pourtant, une source de rayonnement intense de longueurs d'ondes allant des rayons X à l'infrarouge était un rêve inespéré pour qui veut connaître les compositions atomiques ou les structures spatiales de très petits systèmes – surfaces ou microcristaux –, ou même en voir l'évolution au cours d'une transformation. Le numéro thématique que nous présentons aujourd'hui fait bien prendre conscience du nombre de « verrous » scientifiques qui ont pu être ouverts grâce au rayonnement synchrotron dans notre domaine et des recherches en cours qui lui promettent un riche avenir.

C'est un plaisir de remercier et complimenter les collègues des installations SOLEIL et ESRF qui se sont attachés à concevoir ce numéro qui fera référence – en particulier Marc Simon, le coordinateur du numéro, et les membres de son comité éditorial : Valérie

Briois, Christophe Cartier dit Moulin, Abderrhamane Tadjeddine, Michel Verdaguer, ainsi que Serge Pérez.

Les très grands équipements (TGE) ont suscité une communauté originale : très internationale – du fait du coût élevé des instruments –, nomade – car elle accueille par campagne des utilisateurs de toutes provenances –, et très exigeante, vis-à-vis du développement d'une instrumentation toujours renouvelée du fait des spécificités voulues par les expérimentateurs. Des structures de management international ont été mises en place et bien rodées – le CNRS et le CEA constituant souvent la représentation française par délégation du Ministère de la Recherche ; les décisions nécessairement de long terme étaient ainsi prises par les partenaires internationaux en équilibrant les objectifs de cette science de progrès et les possibilités financières. Tous ces efforts, cette conviction partagée de se mouvoir à la pointe de la recherche ont permis à l'Europe de figurer parmi les tout premiers (souvent la première) au monde, dans ces domaines.

Mais tout bouge ! Il semblerait que là aussi, la finance veuille prendre la main plus complètement et se mette à souffrir de moins en moins bonne grâce l'opinion des scientifiques. Le rôle conféré par nos tutelles aux organismes (CEA, CNRS) agréés pour des grands programmes se rapprocherait-il de celui d'un simple « conseil technique » auprès du Ministère ? Comment ce dernier, chargé de la mission d'arbitrage, apprécierait-il l'ardente obligation de soutenir la recherche autour de ces TGE ? La communauté scientifique française, espérons-le, saura rester éloquente et efficace et obtenir que les efforts vers l'excellence nationale n'oublie pas ces opérations d'excellence internationale qui ont été créées autour des grands équipements.

Paul Rigny
 Rédacteur en chef



De gauche à droite : Michel Verdaguer, Paul Rigny, Marc Simon, Abderrhamane Tadjeddine, Valérie Briois et Christophe Cartier dit Moulin en mai dernier.

Éditorial	1
La chimie et les très grands équipements de la physique (TGE), par P. Rigny	1

Chroniques	4
Vos placards nous intéressent, par J.-C. Bernier	4



Le rayonnement synchrotron, une lumière pour comprendre la chimie

5-127

Coordinateur : **Marc Simon**

Couverture :

Réalisation graphique Mag Design d'après une idée de M.-T. Dinh-Audouin.

Photos : fond © Victoria/Fotolia.com ; canon : © CNRS Photothèque/IN2P3 - Larruat Jean ; ligne SAMBA : © SOLEIL/Vincent Montcorgé ; sous-bois : © Wong Sze Fei/Fotolia.com ; synchrotron : © SOLEIL/C. Kermarrec.

Avant-propos, par M. Simon	5
-----------------------------------	---

Introduction **6**

Le rayonnement synchrotron au service des problématiques de la chimie, par M. Sauvage-Simkin	6
Bref historique du développement du rayonnement synchrotron en France, par Y. Farge	14
Conditions d'accès et d'accueil à SOLEIL et à l'ESRF, par F. Fraissard et J. McCarthy	16

Réactivité **19**

Apports et impact des techniques associées au rayonnement synchrotron en catalyse hétérogène et en réactivité de surface, par L. Bonneviot	19
Spectroscopie d'absorption de rayons X et catalyse hétérogène, par E. Payen, L. Barthe, E. Berrier, J. Blanchard, V. Briois, X. Carrier, M. Che, S. Cristol, A. Griboval-Constant, J. Hong, Y. Joly, A. Khodakov, C. La Fontaine, E. Marceau, P. Massiani et A. Tougerit	20
Suivi <i>in situ</i> des réactions de surface par spectroscopie de photoémission induite par rayons X, par F. Rochet, J.-J. Gallet, F. Bournel et F. Sirotti	29
Phases hybrides organiques-inorganiques auto-assemblées : étude par rayonnement synchrotron, par F. Babonneau, N. Baccile, D. Grosso et M. Impéror	34
Spectromicroscopie X <i>in situ</i> de l'interface électrochimique, par A. Tadjeddine, B. Kaulich et B. Bozzini	40

Énergie **44**

Le rayonnement synchrotron : une lumière pour l'énergie, par G. Fioni et C. Simon	44
Chimie des actinides et cycle électronucléaire : l'apport du rayonnement synchrotron, par C. Den Auwer	45
Étude <i>operando</i> de batteries au lithium, par G. Ouvrard	52

Matériaux **57**

Rayonnement synchrotron et matériaux, par M. Verdaguer	57
Le dichroïsme magnétique circulaire : application à des molécules aimants greffées sur des surfaces d'or, par P. Sainctavit, C. Cartier dit Moulin, M. Mannini et M.-A. Arrio	58
La microstructure 3D des matériaux polycristallins vue sous la lumière synchrotron, par W. Ludwig, A. King, M. Herbig, P. Reischig, J. Marrow, L. Babout, H. Proudhon, E.M. Lauridsen et J.-Y. Buffière	62
Les structures du grain d'amidon, par S. Pérez et M. Burghammer	68

Index des annonceurs

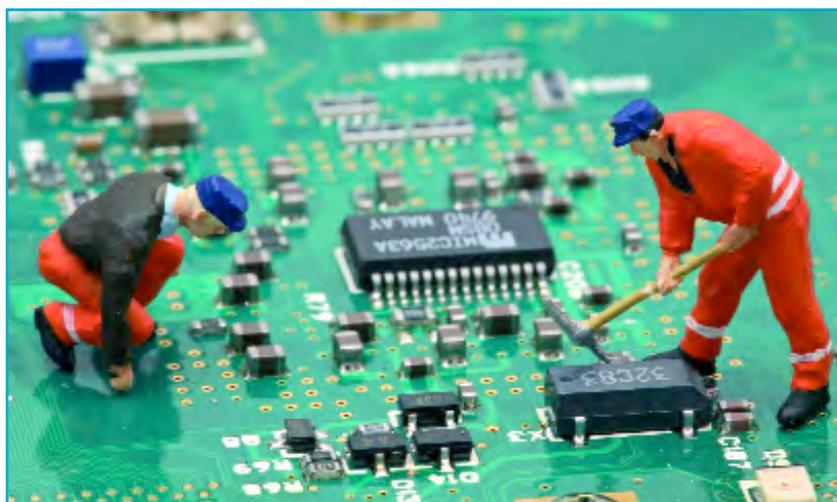
Alfa Aesar	p. 67	IMN Jean Rouxel	2° de couv.
Bayer	p. 61	Institut Pasteur	p. 77
EDIF	p. 51	Servier	p. 117
EDP Sciences	p. 108, p. 122	SPECS	p. 96
EuCheMS	encart	UPMC	p. 39



Régie publicitaire : EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort
Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00 - edition@edif.fr - http://www.edif.fr

Chimie pour le vivant	73
Chimie du vivant et rayonnement synchrotron, par S. Pérez	73
Le rayonnement synchrotron et le ribosome, par H. Rozenberg et A. Yonath	74
Combiner cristallographie cinétique et spectroscopie optique : application à l'étude des protéines fluorescentes, par D. Arcizet, V. Adam, P. Carpentier, A. Faro et D. Bourgeois	78
Les alcanes semi-fluorés à la surface de l'eau : un auto-assemblage en deux dimensions hautement organisé, par M. Goldmann et M.P. Krafft	84
Le rôle des ions métalliques dans la maladie d'Alzheimer : apport de la spectroscopie d'absorption X, par P. Fallier et C. Hureau	88
Environnement, écotoxicité et Univers	91
Déchets et nanomatériaux : valorisation, dépollution, impacts environnementaux et toxicologiques, par E. Doelsch, M. Auffan, J.-Y. Bottero, P. Chaurand, S. Legros, C. Levard, A. Masion et J. Rose	91
Le spectre infrarouge lointain du méthane dans l'atmosphère de Titan, par V. Boudon, T. Gabard, O. Pirali, P. Roy, J.-B. Brubach, L. Manceron, J. Vander Auwera, A. Coustenis et E. Lellouch	97
Le rayonnement synchrotron et l'asymétrie du vivant, par A. Brack, U. Meierhenrich et L. Nahon	100
Comment certaines bactéries oxydent le fer en l'absence de dioxygène : implications pour l'environnement et la recherche de traces de vie ancienne, par K. Benzerara, J. Miot et G. Morin	102
Patrimoine	105
Le synchrotron pour la connaissance et la préservation du patrimoine culturel, par P. Walter	105
How X-rays are helping defeat the effects of micro-organisms in the preservation of <i>Mary Rose</i> , par A.V. Chadwick, A. Berko, E.J. Schofield, A.M. Jones, J.F.W. Mosselmans et A.D. Smith	106
Évaluer la résistance à la corrosion des métaux du patrimoine : étude de la réactivité des couches épaisses en corrosion atmosphérique du fer, par J. Monnier, D. Vantelon, S. Reguer et P. Dillmann	109
Art, spectres et rayons X, par M. Cotte et J. Susini	113
Structure électronique de la matière	116
Le graphène épitaxié : un cas d'école de graphène isolé, par C. Berger et A. Taleb-Ibrahimi	116
Diffraction X haute résolution : les secrets de la liaison chimique révélés, par C. Lecomte, E.-E. Bendeif et S. Pillet	118
Dynamique nucléaire ultrarapide par spectroscopie d'émission X : étude de la molécule de chlorure d'hydrogène, par L. Journal, S. Carniato, R. Guillemin, R. Taïeb et M. Simon	123
Conclusion	126
Chimie et rayonnement synchrotron : une histoire pleine d'avenir, par J.-P. Samama, P. Morin et S. Pérez	126
En bref	128
Livres et médias	130
Agenda	131
Actualités de la SCF	132
2011 : année internationale de la chimie	133
Hommage	134
À la mémoire du professeur Robert Lalande (1928-2011), un chercheur-entrepreneur qui a marqué la chimie aquitaine, par C. Filliatre et J. Moulines	134
Un point sur	135
Les accumulateurs lithium-ion, par M. Broussely	135

Vos placards nous intéressent



© Frédéric Prochasson/Fotolia.com

vieux ordinateurs, vieux amplis, chargeurs...),
- améliorer les technologies de recyclage et les circuits de collecte pour mieux gérer les produits complexes.

En ne se basant que sur les seules ressources minières exploitables économiquement, les experts nous interpellent périodiquement, citant les réserves d'argent à 15 ans, d'or à 45 ans, de cuivre à 50 ans... Une partie de ces assertions est en partie polluée par l'action des traders qui jouent sur les marchés à terme et les ventes à découvert des matières premières, mais les gouvernements des États-Unis et des pays européens ont mis en place en 2010 des comités et observatoires des ressources stratégiques, notamment des métaux, pour réagir à d'éventuelles pénuries.

Nous allons donc vers une société du recyclage, avec une industrie mûre gommant la réputation parfois sulfureuse des « ferrailleurs ». En France, plusieurs filières sont dédiées à cette activité : celle des métaux et verres, celle des véhicules usagés, celle des plastiques, celle des déchets des équipements électriques et électroniques (DEEE). La plus ancienne est celle des métaux qui recycle 20 Mt* de ferraille et 1,8 Mt de non-ferreux chaque année. La Fédération de la récupération du recyclage et de la valorisation (FEDEREC) dénombre 1 050 entreprises dans cette filière ; en dix ans, la concentration des entreprises a conduit de 1 900 sociétés à 1 050, avec cependant une augmentation des effectifs qui comptent actuellement environ 11 000 personnes. Le recyclage en France permet d'économiser 6 MTeP – soit près de 2,3 % de la consommation d'énergie primaire non renouvelable – et 120 Mm³ d'eau, et aussi d'éviter l'émission de 20 Mt de CO₂ – soit près de 3,6 % des émissions brutes. Ouvrons nos placards, écumons les vide-greniers, c'est l'âge du recyclage.

Jean-Claude Bernier,
le 14 septembre 2011

*Mt : million de tonnes.



Jean-Claude Bernier
est vice-président
de la SCF.

Le programme des Nations unies pour l'environnement (PNUE) vient de publier en mai 2011 plusieurs rapports sous l'égide de l'ONU dont le « Recycling rates of metals » et « Metals stocks in society ». On y trouve des études très documentées sur le recyclage des métaux, des alertes fortes sur l'exploitation minière et l'épuisement de leurs ressources, et des recommandations sur l'exploitation des mines « hors sol » devenues plus importantes que les mines « sous sol ».

Les chercheurs ont classé les métaux suivant leur taux de recyclage :

- Dix-huit pour lesquels le recyclage atteint plus de 50 %, dans l'ordre : Pb, Au, Ag, Al, Sn, Cu, Cr, Ni, Nb, Mn, Zn, Fe, Co, Re, Ti, Pd, Pt et Rh – ce qui correspond à peu près aux idées que nous nous faisons sur le recyclage des aciers spéciaux et de l'aluminium, avec quelques surprises sur l'or et l'argent souvent thésaurisés, et le bon recyclage des catalyseurs industriels de la mine du platine (moins bon pour ceux des pots catalytiques).

- Six entre 50 et 10 % de recyclage : Mg, Mo, Ir, W, Ru, Cd, qui regroupent un certain nombre de métaux à diffusion restreinte dans des niches d'applications (carbures, batteries).

- Trente-quatre qui font la désespérance des panels du programme avec un recyclage inférieur à 1 %. On y retrouve In, Se, Ga, Te et bien sûr toutes les terres rares, très utilisées en électronique et dans les hautes technologies. Mais aussi Ta, Hf, Zr des réacteurs nucléaires, et encore Li dont l'utilisation dans les batteries augmente exponentiellement sans que la chaîne et la technologie de récupération soient en place.

Les experts soulignent que dans certains

pays, le taux de recyclage des métaux reste désespérément faible, alors que certains d'entre eux deviennent stratégiques pour une nouvelle économie verte : In, Se et Ga pour les panneaux photovoltaïques, Nd et Sm pour les moteurs d'éoliennes, Li et La pour les futurs véhicules hybrides ou électriques.

Le rapport recommande donc d'exploiter les « mines hors sol » ou « mines urbaines », c'est-à-dire chez vous, dans vos immeubles, vos caves ou vos placards. L'exploitation des ressources minières a été multipliée par 27 au cours du XX^e siècle ! Elle a entraîné une évolution substantielle des stocks de métaux dans la société. Par exemple, la durée de vie moyenne du cuivre dans un bâtiment est comprise entre vingt et trente ans ; au-delà, le métal est prêt à être extrait (sauf si quelques bandes organisées abrègent sa durée de vie !). L'Américain a vu son stock individuel de cuivre passer de 73 kg en 1932 à 240 kg en 2000, le Français n'en est pas loin. Si la population mondiale devait profiter des mêmes niveaux de stock que ceux des pays industrialisés, la quantité de métaux stockés serait entre trois à neuf fois supérieure aux stocks actuels, situation impensable si le recyclage n'intervenait pas pour satisfaire les demandes futures.

Quelles sont alors les propositions du PNUE ? :

- encourager une conception qui facilite le désassemblage et la séparation des métaux,
- améliorer la gestion des déchets et les infrastructures de recyclage,
- traiter le problème des produits qui dorment dans les placards dans les pays industrialisés (téléphones portables,

Le rayonnement synchrotron : une lumière pour comprendre la chimie

Le rayonnement synchrotron est produit par des anneaux de stockage où circulent des électrons de grande énergie. C'est un rayonnement très intense qui couvre un large domaine en énergie (de l'infrarouge lointain aux rayons X durs) avec une brillance exceptionnelle, des polarisations linéaires ou circulaires, une structure temporelle exploitable... Les domaines de recherche qui utilisent ce rayonnement vont de la physique à la chimie, de la biologie aux sciences de la Terre et de l'Univers, de l'environnement au patrimoine, sans oublier les applications industrielles.

Depuis 1972, les chercheurs disposent de sources de rayonnement synchrotron sur le territoire français. Actuellement, deux synchrotrons, de performances au tout meilleur niveau mondial, SOLEIL et l'ESRF, sont en opération. Les chimistes ont vite compris que ce rayonnement très intense pouvait les éclairer dans leurs thématiques de recherche et leur apporter des résultats impossibles à obtenir par ailleurs.

Ce numéro spécial de *L'Actualité Chimique* vise à illustrer l'utilisation du rayonnement synchrotron en chimie. Il est frappant de réaliser la variété des techniques utilisées en chimie et leur sophistication : la spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS), la spectroscopie de photoémission, la diffusion des rayons X aux petits angles, la spectromicroscopie dans le domaine infrarouge et X, le dichroïsme circulaire magnétique, la microdiffraction et les techniques d'imagerie par tomographie, la cristallographie des protéines, l'absorption dans le domaine de l'infrarouge lointain, la microfluorescence X, la photocrystallographie, la diffusion inélastique des rayons X, etc.

Les chimistes utilisent le rayonnement synchrotron pour étudier des objets très variés : de la molécule isolée en phase gazeuse jusqu'au cristal en passant par les liquides, de l'interface liquide à la molécule adsorbée en passant par le micro-organisme, de la molécule d'intérêt biologique au polluant en passant par les matériaux du patrimoine culturel..., dans un domaine en énergie très étendu, couvrant l'infrarouge lointain, l'ultraviolet, le visible, les rayons X mous et durs.

J'ai eu le plaisir d'être le coordinateur de ce numéro, assisté d'un comité éditorial⁽¹⁾ composé de Valérie Briois (directrice de recherche CNRS, SOLEIL), Christophe Cartier dit Moulin (directeur de recherche CNRS, IPCM, UPMC), Abderrahmane Tadjeddine (directeur de recherche émérite au Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay, ancien directeur du LURE) et Michel Verdaguer (professeur émérite, IPCM, UPMC). Je tiens à souligner le travail d'équipe nécessaire pour arriver à ce numéro. Nous avons été animés du souci de montrer la richesse de la chimie utilisant le rayonnement synchrotron, en mettant en évidence les différentes thématiques de recherche.

Pour une meilleure lisibilité par un lectorat non spécialiste, nous avons préféré présenter ce numéro par domaines thématiques plutôt que par techniques ou par domaines d'énergie. Nous sommes ainsi arrivés au sommaire suivant, en huit chapitres :

- Le chapitre d'**introduction** explique comment le rayonnement synchrotron est produit, brosse un bref historique du synchrotron en France et présente les conditions d'obtention du faisceau et d'accueil dans les centres de rayonnement synchrotron.

- Le chapitre **Réactivité** illustre la détermination de l'environnement chimique des sites actifs en catalyse hétérogène, la réactivité des molécules adsorbées sur des surfaces, les mécanismes d'auto-assemblage et la caractérisation de l'interface électrochimique.

- Le chapitre **Énergie** regroupe la chimie des actinides, très importants dans le domaine du nucléaire civil et la caractérisation des batteries au lithium qui règnent aujourd'hui dans notre univers numérique portable et s'imposera sans doute demain sur le véhicule électrique.

- Le chapitre **Matériaux** montre l'utilisation du dichroïsme circulaire magnétique pour les molécules aimants, une caractérisation tridimensionnelle de matériaux polycristallins et l'organisation structurale du grain d'amidon.

- Le chapitre **Chimie pour le vivant** présente l'utilisation de la cristallographie des protéines, un exemple de l'apport de la cristallographie cinétique, l'auto-assemblage bidimensionnel et l'analyse post mortem de cerveaux de patients atteints de la maladie d'Alzheimer.

- Le chapitre **Environnement, écotoxicité et Univers** regroupe des articles sur la pollution du sol par les métaux, la spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge lointain de la molécule de méthane, l'homochiralité de la vie expliquée par la présence du rayonnement circulairement polarisé et l'utilisation de la microscopie des rayons X sur des micro-organismes.

- Le chapitre **Patrimoine** révèle l'environnement chimique des constituants d'objets d'art, la préservation du bois d'un navire de guerre du XVI^e siècle et l'étude de la corrosion d'un fer multiséculaire utilisé en architecture.

- Le chapitre **Structure électronique de la matière** illustre la détermination de la structure de bande du graphène épitaxié et révèle le rôle inhabituel des liaisons chimiques par diffraction des rayons X haute résolution et l'allongement de liaisons chimiques à l'échelle de la femtoseconde.

Le contenu de ce numéro est donc aussi varié que les propriétés du rayonnement et les possibilités offertes par ces deux magnifiques machines que sont l'ESRF et SOLEIL.

Nous avons conçu ce numéro de *L'Actualité Chimique* d'abord pour informer un large public de chimistes. Nous espérons aussi qu'il suscitera l'intérêt et de nouveaux projets d'utilisation du rayonnement synchrotron par les communautés de chimistes, du domaine académique comme de l'industrie, qui n'ont pas encore pris l'habitude de recourir à cet outil, en leur donnant un aperçu de la très grande richesse et de la diversité des études accessibles.

Marc Simon

Coordinateur du numéro

(1) Comité éditorial : briois@synchrotron-soleil.fr ; christophe.cartier@cnsr-dir.fr ; abderrahmane.tadjeddine@u-psud.fr ; michel.verdaguer@upmc.fr



Marc Simon

est directeur de recherche CNRS au Laboratoire de Chimie Physique-Matière et Rayonnement, Université Pierre et Marie Curie*.

* Laboratoire de Chimie Physique-Matière et Rayonnement, Université Pierre et Marie Curie, CNRS UMR 7614, 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75231 Paris Cedex 05.
Courriel : marc.simon@upmc.fr

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 NANOSCOPIUM HERMES (X-mous) SMIS (IR)	CRISTAL DIFFABS MARS SIXS SIRIUS PSICHE	SWING	TEMPO CASSIOPEE PLEIADES ANTARES DEIMOS	DESIRS	AILES	LUCIA SEXTANTS GALAXIES	PSICHE
ESRF (France)	ID24-UPBL11 ID26 ID12 BM29 FAME (CRG-F) CRGs (BM1, BM08, BM20, BM26)	ID22-UPBL4 ID21 ID13	ID11, ID09-UPBL9b ID15-UPBL2 ID31 ID27 ID03, ID32 IF (CRG-F) D2AM (CRG-F)	ID02-UPBL9a D2AM (CRG-F)	ID08-UPBL7			ID26 FAME (CRG-F)	ID19
ELETTRA (Italie)	XAFS	ESCA Microscopy TWINMIC Nanospectroscopy		SAXS	SuperESCA ALOISA	GasPhase			
SLS (Suisse)	μ XAS SuperXAS Phoenix	SIM Phoenix	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 optimisées 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

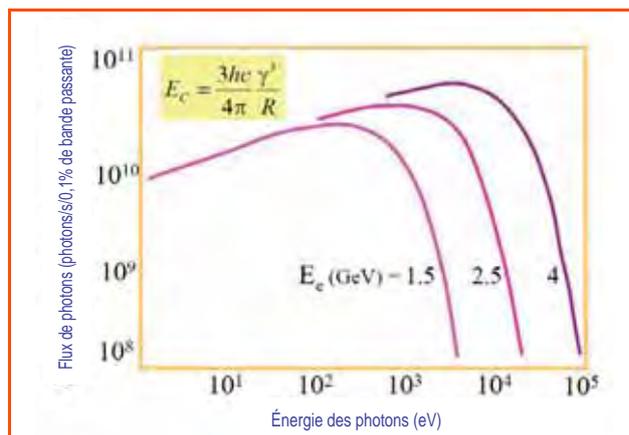


Figure 1 - Forme du spectre en énergie des photons émis dans un aimant de courbure pour différentes énergies cinétiques E_e des électrons.

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 ultraviolet 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*).

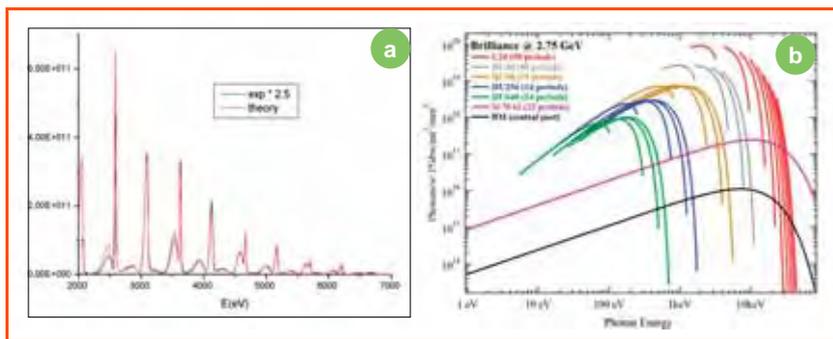


Figure 2 - a) Flux de photons expérimental et théorique d'un onduleur à aimants permanents (LUCIA à SLS) pour un entrefer donné ; b) Brillance (dans une bande passante de 0,1 %) des différentes sources de SOLEIL avec les domaines d'accordabilité des onduleurs.

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

• Brillance

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).

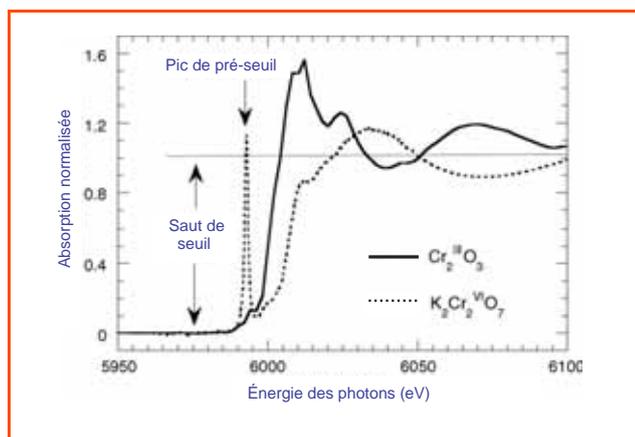


Figure 3 - Structures fines au seuil du chrome pour deux environnements chimiques correspondant à deux degrés d'oxydation [6].

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

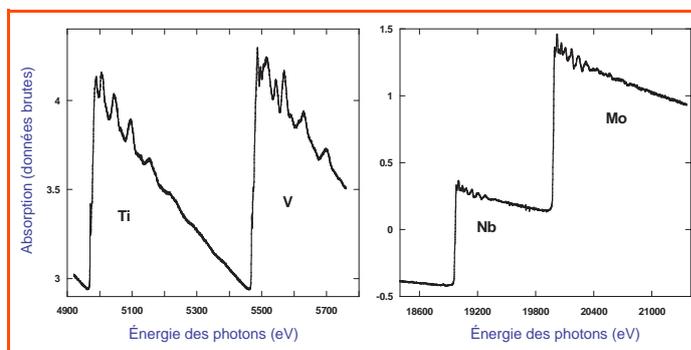


Figure 4 - Spectres d'absorption enregistrés en mode QuickEXAFS sur la ligne SAMBA (SOLEIL) obtenus en 500 ms pour un scan. Moyenne sur dix spectres pour Ti/V et sur trente spectres pour Nb/Mo.

liaisons dans lesquelles ces éléments sont engagés. C'est une technique adaptée aux surfaces et films minces étudiés sous ultraviolette 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 suivies *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

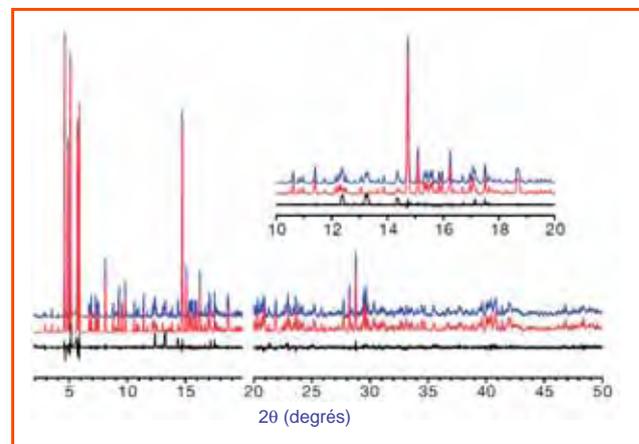


Figure 5 - Diagramme de poudre haute résolution de la zéolite TNU-9 collecté sur ID31-ESRF [18].

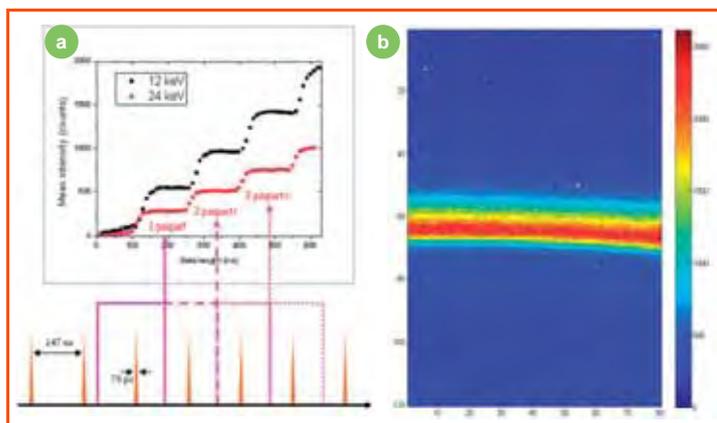


Figure 6 - a) Porte électronique sur XPAD3.2 interceptant 1, 2, 3 ou 4 impulsions de photons sur la ligne CRISTAL-SOLEIL ; b) Anneau de diffusion du téflon enregistré en 85 s avec une porte de 80 ns et une fréquence de 10 kHz.

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 ultravide 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

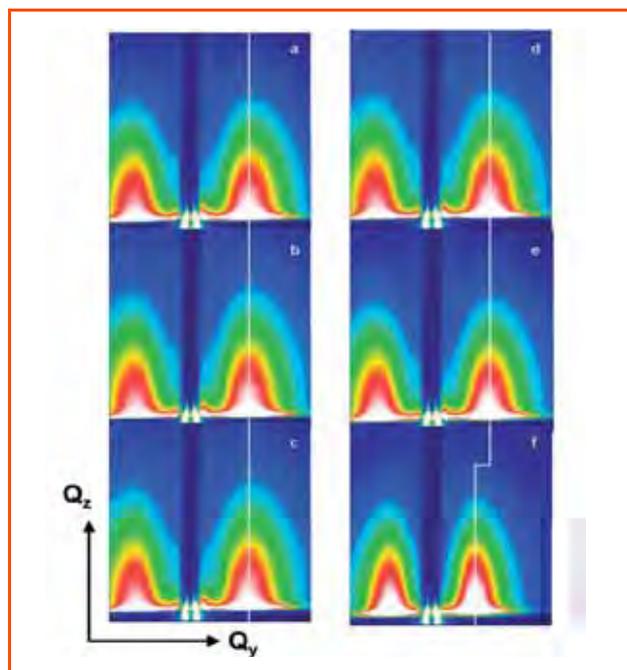


Figure 7 - GISAXS *in situ* : évolution de la taille et de la distance de nanoparticules Au/TiO₂ exposées à des gaz réactifs à température ambiante (a, b, c) et à 470 °C (d, e, f) ; sous ultravide (a et d), O₂ (b et e), mélange CO + O₂ (c et f) [31].

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

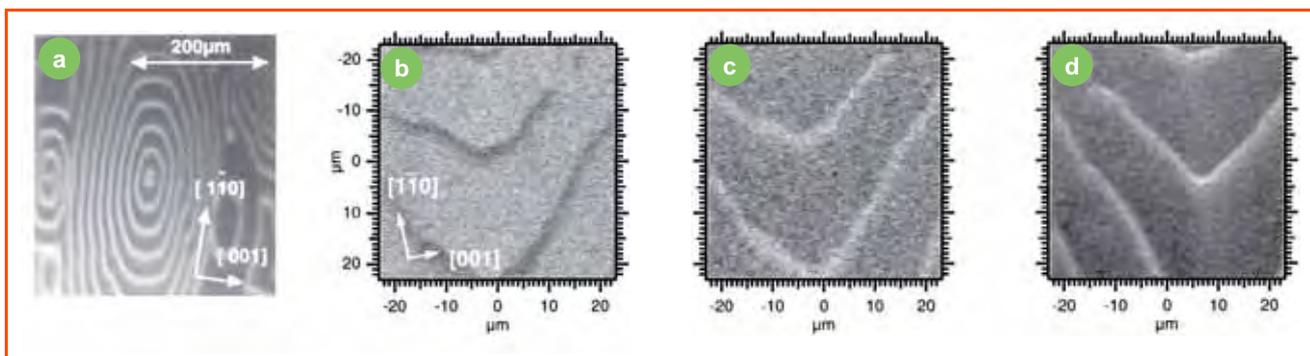


Figure 8 - Ondes chimiques à la surface de Rh(110) : a) image PEEM sensible à la différence du travail de sortie induite par l'azote (zones claires) et l'oxygène (zone sombre) ; microscopie à balayage sur les pics de photoémission de l'oxygène (b), de l'azote (c) et du rhodium désoxydé [34].

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*).

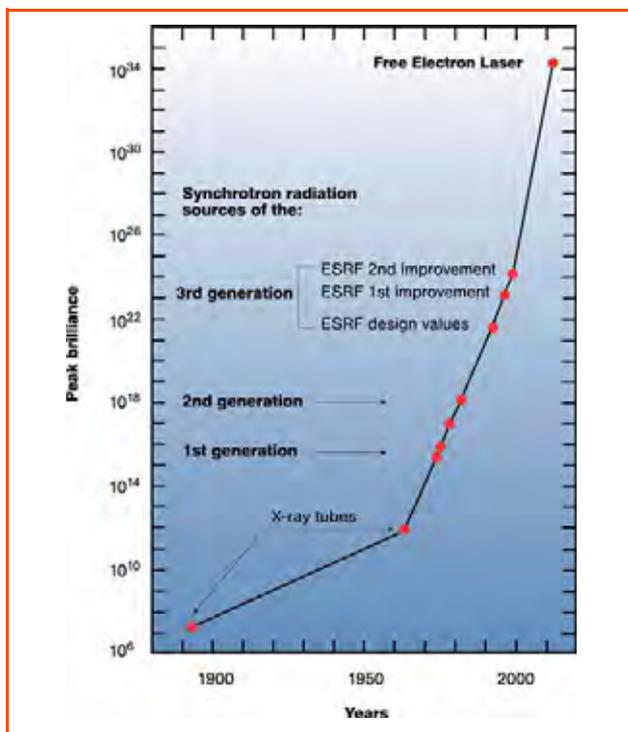


Figure 9 - Évolution de la brillance des sources de rayons X depuis les tubes de laboratoire jusqu'aux lasers à électrons libres de quatrième génération.

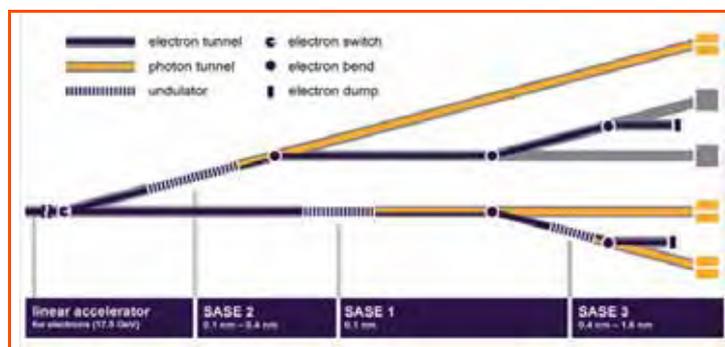


Figure 10 - Schéma des deux branches de lignes en alternance prévues pour le XFEL de DESY.

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., Olivieri 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 UVX2010*, 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.ill.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. Lecocq (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., Balme 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/DiffractionFemtocondeXPAD
- [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., Etagens 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

Bref historique du développement du rayonnement synchrotron en France

Yves Farge

Chacun sait que le rayonnement électromagnétique présente un spectre de longueurs d'onde extrêmement étendu, allant des grandes ondes encore utilisées pour la radio, en passant par l'infrarouge, le visible, l'ultraviolet, les rayons X et les rayons gamma. Chacun sait également que ce rayonnement a deux applications essentielles dans le champs de la chimie et de la biochimie : l'observation (par exemple la détermination des structures cristallines par diffraction des rayons X) et la modification de liaisons chimiques (par exemple la photocatalyse et la radiothérapie).

Au tout début des années 1970, les sources de rayonnement électromagnétique disponibles étaient loin de couvrir l'ensemble du spectre. Par exemple dans le domaine des rayons X, il fallait se contenter de quelques longueurs d'onde liées à la nature chimique de l'anticathode utilisée ; de même, dans les rayons X mous et l'ultraviolet lointain, on ne disposait d'aucune source. Le rayonnement synchrotron, produit par des électrons très relativistes soumis à des accélérations *ad hoc*, a donc constitué une vraie révolution par l'étendue du spectre couvert, son intensité, sa polarisation, etc.

En 1971, un groupe de physiciens et de photochimistes se réunissait et créait le laboratoire LURE pour exploiter le rayonnement émis par un petit anneau de stockage ACO situé à Orsay et fabriqué par les physiciens des particules du Laboratoire de l'Accélérateur Linéaire (LAL) pour faire des collisions entre des électrons et des positrons. Les premières expériences commencèrent au mois d'avril 1973, en particulier des expériences de photodissociation de molécules simples. En 1976, le LAL mettait en service un nouvel anneau de stockage (DCI) qui émettait dans le domaine des rayons X. LURE a développé l'utilisation de ce rayonnement, en particulier pour la détermination de structures de protéines ; dans ce cas, il était alors possible de collecter les données en une dizaine d'heures alors qu'il fallait douze à quatorze mois avec des tubes à rayons X classiques très performants.

Dans cette première phase, LURE a rapidement accueilli de très nombreuses équipes de disciplines très variées venant tant de France que de l'étranger. En particulier, il y avait une section de physico-chimie atomique et moléculaire particulièrement vivante.

À cette époque, le rayonnement était émis dans des segments de courbure qui donnaient aux électrons une trajectoire circulaire et une accélération centripète. Très rapidement, la communauté naissante du rayonnement synchrotron a pris conscience de la possibilité de soumettre les électrons à d'autres formes d'accélération, par exemple



L'anneau de collision d'Orsay (ACO, 22 m de circonférence) a fonctionné de 1965 à 1988.

Il servit tout d'abord pour étudier les annihilations entre électrons et positrons, puis comme source de rayonnement synchrotron dans le domaine de l'ultraviolet lointain.

des accélérations alternées sur une trajectoire linéaire induites par des champs magnétiques périodiques. Elle a pris conscience également que la brillance de la source, pour un nombre donné d'électrons circulant dans la machine, augmentait comme l'inverse du carré de la section du faisceau d'électrons. Ces deux techniques combinées ont permis d'augmenter de façon spectaculaire la brillance des « synchrotrons ». LURE y a joué un rôle majeur en installant sur ACO le premier onduleur fonctionnant sur un synchrotron. Par ailleurs, les ingénieurs machine du laboratoire de l'accélérateur linéaire montraient qu'il était possible de fabriquer des « synchrotrons » optimisés pour émettre du rayonnement avec des faisceaux de particules d'une très grande finesse.

En 1976, la Fondation Européenne de la Science mettait en place un groupe de travail ayant pour mission d'élaborer une stratégie partagée entre les principaux pays européens. Les conclusions émises en 1977 étaient les suivantes : la construction d'une grande machine européenne optimisée pour la production de rayons X et la construction de machines plus petites consacrées aux rayons X mous et à l'ultraviolet ; toutes ces machines étaient appelées de troisième génération car elles combinaient tous les éléments discutés plus haut. Cette stratégie particulièrement pertinente a conduit à la construction de l'ESRF à Grenoble, décidée en 1986 et qui a démarré en 1993. Les dispositifs expérimentaux installés autour de ce synchrotron pour utiliser le rayonnement émis accueillent aujourd'hui environ



4 000 chercheurs par an ; il reste toujours leader mondial dans son domaine. Cette stratégie a conduit également à la construction, à Orsay, d'une machine plus petite appelée Super-ACO qui fut inaugurée en 1986.

L'hypothèse formulée en 1977 que l'ESRF permettrait, dans le domaine des rayons X, d'accueillir tous les chercheurs européens s'est avérée inexacte au vu d'un nombre rapidement croissant de demandes d'utilisation. À Orsay, dans le domaine des rayons X, DCI était une machine de première génération dont les caractéristiques étaient très inférieures à celles de l'ESRF. L'équipe de LURE s'est alors attachée à la conception d'un synchrotron de troisième génération, appelé SOLEIL, qui couvrirait simultanément les rayons X durs, les rayons X mous et l'ultraviolet lointain ; le projet a été décidé en 2000 et le laboratoire SOLEIL est en fonctionnement depuis 2007.

À la fin des années 1970, LURE a testé avec succès une nouvelle technologie laser appelée « laser à électrons libres » : les électrons oscillants dans un onduleur constituent un amplificateur de lumière pour une longueur d'onde définie par plusieurs paramètres et donc ajustable. Cette nouvelle technique a été mise à profit à Orsay pour faire des lasers accordables et puissants dans le domaine de l'infrarouge avec des électrons accélérés par un petit accélérateur linéaire. Le laboratoire CLIO est en charge de ces installations utilisées très largement dans le domaine de la chimie.

Les utilisations du rayonnement synchrotron sont extrêmement nombreuses et utilisent toutes les propriétés de l'interaction des photons avec la matière : absorption, fluorescence, diffusion élastique, diffusion inélastique,

photoémissions, etc. Ces techniques couvrent des domaines scientifiques très vastes qui vont de la physique atomique la plus fondamentale, en passant par la photochimie, l'étude des surfaces, l'imagerie à haute résolution dans le domaine des rayons X, ou encore des analyses chimiques particulièrement fines comme celle, publiée dans la presse*, de produits de beauté retrouvés dans des nécropoles égyptiennes.

Notre pays a joué un rôle majeur dans l'aventure du rayonnement synchrotron dont on peut être fier. De nombreux pays ont construit des synchrotrons du type ESRF ou SOLEIL. Avec ces deux synchrotrons, les scientifiques français disposent d'outils de tout premier plan au niveau mondial.

La communauté des chimistes utilise le rayonnement synchrotron depuis bientôt quarante ans ; il ne fait aucun doute qu'elle va continuer à en trouver de nouvelles applications.

* Cotte M., Dumas P., Richard G., Breniaux R., Walter P., New insight on ancient cosmetic preparation by synchrotron-based infrared microscopy, *Analytica Chimica Acta*, **2005**, 553, p. 105 ; Walter P., Making make-up in Ancient Egypt, *Nature*, **1999**, 397, p. 483.



Yves Farge

est responsable de la Commission Technologies & Société de l'Académie des Technologies*.

* Académie des Technologies, Grand Palais des Champs Élysées, Porte C, Avenue Franklin D. Roosevelt, F-75008 Paris.
Courriel : yvesfarge@wanadoo.fr

Conditions d'accès et d'accueil à SOLEIL et à l'ESRF

Frédérique Fraissard et Joanne McCarthy

Les lignes publiques et les lignes CRG

Situé sur le Plateau de Saclay en Essonne, SOLEIL est le synchrotron français de 3^e génération, ouvert aux utilisateurs depuis janvier 2008. Administrativement, c'est une société civile, dont les membres sont le CNRS (72 %) et le CEA (28 %). La Région Île-de-France, le Conseil général de l'Essonne et la Région Centre sont également fortement impliqués dans le projet, notamment dans le financement d'une grande partie de sa construction. À ce jour, 20 des 26 lignes de lumière sont accessibles à la communauté scientifique (figure 1a).

L'installation européenne de rayonnement synchrotron – l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) – est localisée à Grenoble et fonctionne depuis le début des années 1990. Elle est financée par 19 pays européens. Sur les 42 lignes de lumière disponibles, 32 sont dites « publiques » (figure 1b). Les utilisateurs souhaitant y travailler voient leurs projets évalués par des comités ESRF regroupant des spécialistes européens et d'Israël des différents domaines scientifiques. Les dix autres lignes sont gérées par des opérateurs de recherche de certains des pays membres de l'ESRF (France, Suisse, Norvège, Italie, Grande-Bretagne, Allemagne, Espagne, Pays-Bas et Belgique) ; ce sont les « Collaborating Research Groups » (CRG). Quatre stations indépendantes, établies sur trois lignes de lumière, constituent les CRG françaises : D2AM (matériaux), FIP (biocristallographie), FAME (EXAFS) et IF (interfaces). Sur ces lignes, 1/3 du temps de faisceau est attribué par les comités de programmes de l'ESRF et les 2/3 restant par un comité CRG distinct de celui de l'ESRF.

Depuis l'appel à projets de septembre 2010, les lignes CRG françaises ont été intégrées dans les comités de programmes de SOLEIL.

L'accès aux lignes de lumière est ouvert aux scientifiques du monde entier. SOLEIL et l'ESRF accueillent des projets émanant des laboratoires académiques et industriels et proposent deux types d'accès : un accès *gratuit* pour les utilisateurs

qui s'engagent à publier leurs résultats et dont les demandes de temps de faisceau sont évaluées dans un cadre compétitif par les comités de programmes, et un accès *payant* pour les utilisateurs qui, demandant la confidentialité, sont exemptés de l'évaluation par les comités de programmes et conservent la propriété de leurs résultats.

Plusieurs modalités d'accès sont offertes de manière à satisfaire l'ensemble des besoins des utilisateurs :

- *Projets standards* : le temps de faisceau est alloué aux utilisateurs dans un créneau de six mois consécutif aux décisions des comités. Il y a deux appels à projets par an.

- *Projets Block Allocation Group (BAG)* : ils concernent les expériences en cristallographie des protéines et en diffusion des rayons X aux petits angles sur échantillons biologiques. Un BAG est porté par un scientifique qui coordonne et rassemble les demandes de plusieurs équipes et/ou laboratoires. Le temps de faisceau demandé couvre une période d'un an. Pour permettre à des groupes d'utilisateurs qui œuvrent dans le domaine de la cristallographie macromoléculaire mais ne font pas partie de BAG, l'ESRF offre aussi la possibilité d'octroyer du temps de faisceau selon les disponibilités via le système des *Rolling Proposals*. Les évaluations sont faites en continue et les réponses connues deux à trois semaines après la date de la demande.

- *Projet à long terme* : l'ESRF offre à des groupes d'utilisateurs la possibilité d'octroyer du temps de faisceau pour développer des programmes de recherche allant jusqu'à trois ans. L'excellence scientifique et le caractère innovant, évalués par les comités d'experts, sont les premiers critères d'attribution. À cela s'ajoute pour les porteurs de projets d'engager les ressources humaines, techniques et financières requises pour la menée à bien du programme, pour lequel sont attendues des retombées notoires pour la communauté des utilisateurs (nouvelles techniques, nouvelles instrumentations, nouvelles possibilités des lignes de lumière...). Il est prévu de mettre en place cette modalité d'accès à SOLEIL.

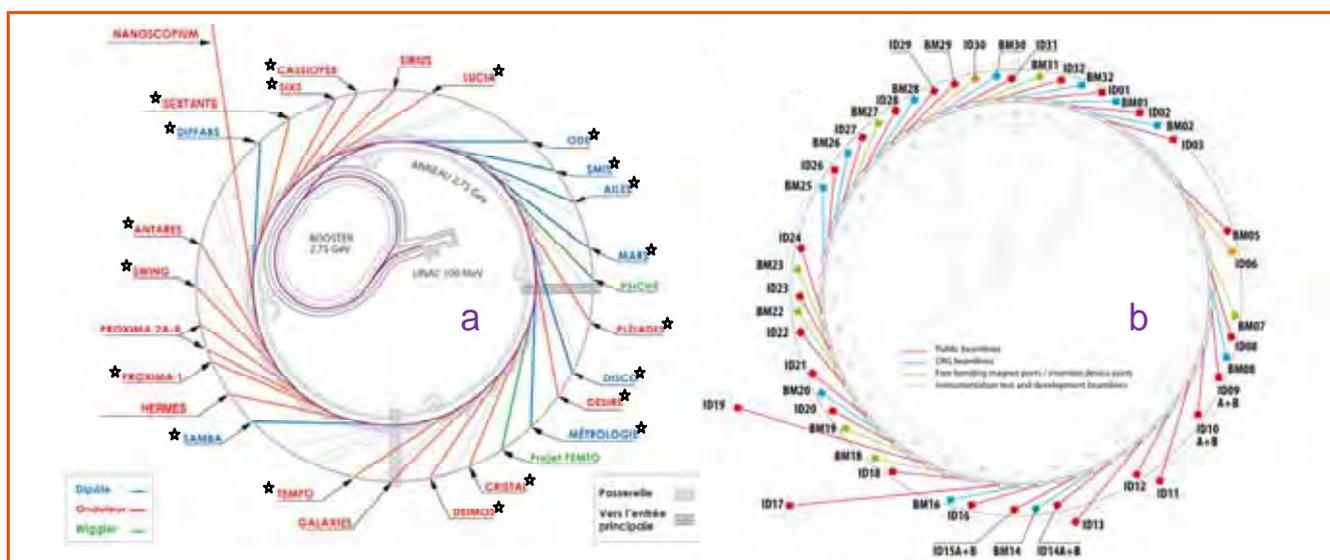


Figure 1 - Les lignes du synchrotron SOLEIL (a) et de l'ESRF (b) (les lignes accessibles sur SOLEIL sont indiquées par une étoile).

- *Accès rapide* : un nombre très limité de projets peuvent être acceptés dans ce cadre pour des travaux urgents. Les décisions relèvent de la Direction des divisions des expériences.

Modalités d'évaluation

L'ESRF et SOLEIL ont mis en place leurs propres systèmes d'évaluation par les pairs (les « comités de programmes »), spécifiques à chaque établissement, pour l'attribution du temps de faisceau. Les projets soumis à SOLEIL d'une part et à l'ESRF d'autre part sont évalués et classés par ces comités sur la base de leur qualité scientifique et/ou technologique et de la pertinence d'utilisation du rayonnement synchrotron. Ce sont les directions scientifiques de chaque établissement qui valident les résultats de ces évaluations.

SOLEIL a procédé à une redéfinition des contours des comités de programmes pour obtenir une meilleure cohérence scientifique et rationaliser l'évaluation des différents projets déposés. Les nouveaux comités sont au nombre de six. Ils couvrent les disciplines scientifiques suivantes et allouent environ 5 200 « shifts » de 8 h/an⁽¹⁾ : Matière diluée ; Propriétés électroniques et magnétiques de la matière - Surfaces et interfaces ; Propriétés de la matière et des matériaux : structure, organisation, caractérisation, élaboration ; Chimie et physico-chimie - Réactivité *in situ* - Matière molle ; Biologie - Santé ; Terre et environnement - Matériaux anciens (figure 2a).

À l'ESRF, onze comités de programmes évaluent les projets présentés dans les disciplines scientifiques suivantes et allouent la répartition du temps de faisceau sur un ensemble d'environ 14 300 « shifts » de 8 h/an⁽¹⁾ : Chimie ; Propriétés magnétiques et électroniques ; Cristaux et structures ordonnées ; Systèmes désordonnés ; Matériaux fonctionnels, ingénierie ; Environnement et patrimoine ; Cristallographie macromoléculaire ; Médecine ; Méthodes et instrumentation ; Matière molle ; Surfaces et interfaces (figure 2b).

Pour les lignes CRG françaises, l'attribution du temps de faisceau se fait par les mêmes comités de programmes pour les lignes CRG françaises de l'ESRF et pour les lignes de SOLEIL, ce qui permet d'avoir une vue globale de la recherche menée sur des lignes de lumière françaises (c'est-à-dire exclusivement à financement français)⁽²⁾. L'évaluation commune des projets « lignes françaises » n'affecte en rien la modalité d'attribution du temps de faisceau puisque la spécificité des différentes lignes de lumière est bien sûr inchangée. Le bureau des utilisateurs de SOLEIL est chargé de recevoir la totalité des projets et d'organiser les réunions des comités. La procédure qui suit l'attribution du temps de faisceau (prise en charge des

Dates à retenir

• **SOLEIL** : deux appels à projets par an pour les *Projets standards* et *BAG*, dont les **dates limites de soumission** sont le **15 septembre** et le **15 février** pour une attribution respective du temps de faisceau : de mi-janvier à mi-juillet et de mi-juillet à fin décembre pour les *Projets standards* ; d'un an pour les *Projets BAG* (soit en cristallographie des protéines sur PROXIMA, soit, ce qui est nouveau, en diffusion des rayons X aux petits angles sur SWING).

Prochain appel à projets :

Ouverture : mi-décembre 2011 - Clôture : 15 février 2012

• **ESRF** : deux appels à projets par an pour les soumissions de *Projets standards* et *BAG* : **1^{er} mars** et **1^{er} septembre**, pour une attribution respective du temps de faisceau d'août de la même année à février de l'année suivante, et de mars à juillet de l'année suivante.

utilisateurs...) revient ensuite logiquement à l'ESRF pour les lignes CRG qui en dépendent.

Comment soumettre ?

Les formulaires de dépôt de projet sont disponibles en ligne *via* la base de données SOLEIL Users Net set (SUN set⁽³⁾) pour SOLEIL et *via* le User Portal⁽⁴⁾ pour l'ESRF. Le guide en ligne dans le SUN set donne des précisions sur les champs à renseigner (SUN set Guide). Celui de l'ESRF⁽⁵⁾ présente la liste des lignes de lumière, les domaines de recherche, et décrit les laboratoires et services pouvant apporter l'assistance technique appropriée dans la préparation des échantillons. Les demandes sont rédigées en anglais.

Le *Projet standard* se décline ainsi : 1) Présentation générale du projet ; 2) Description scientifique et expérimentale ; 3) Déclaration d'échantillons, de substances et d'équipements auxiliaires (pour des questions de sécurité) ; 4) Résultats des propositions précédentes ayant bénéficié d'accès aux lignes (à l'ESRF, les utilisateurs fournissent un rapport d'expérience si l'expérience précédente est en rapport avec le nouveau projet) ; 5) Annexe (images ou illustrations si nécessaire) ; 6) Soumission du projet.

Le *Projet BAG* se fait en cinq étapes : 1) Partie générale du projet ; 2) Constitution d'un BAG ; 3) Déclaration d'échantillons, de substances et d'équipements auxiliaires (pour des questions de sécurité) ; 4) Résultats des propositions précédente ; 5) Soumission du projet.

La chronologie des opérations est détaillée dans l'*annexe* téléchargeable librement sur le site de *L'Actualité Chimique*, page liée à cet article.

Si le temps de faisceau n'a pas été attribué, un bref compte rendu est envoyé au responsable de la demande pour préciser les raisons de la décision.

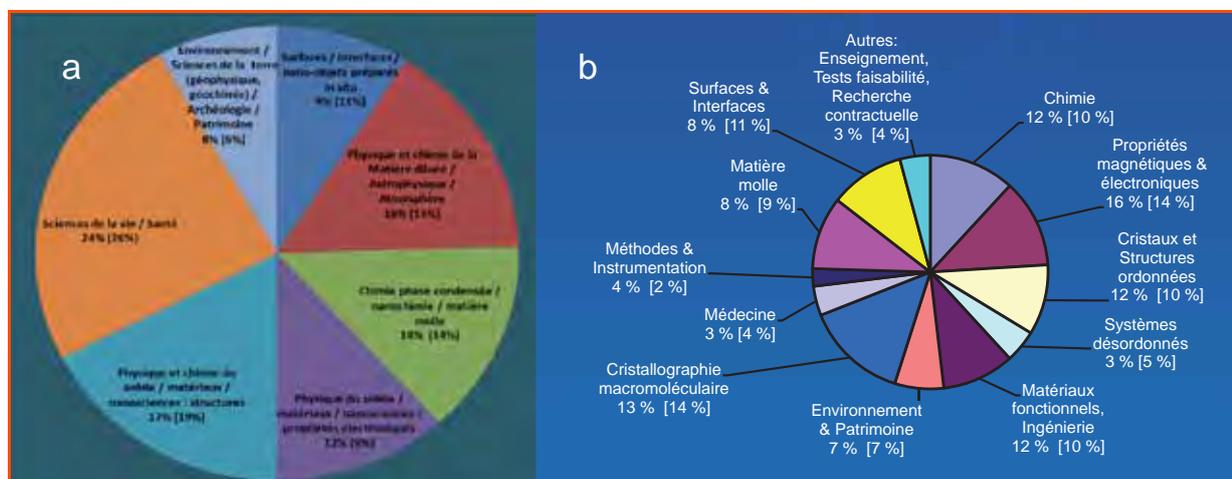


Figure 2 - Distribution des « shifts » à SOLEIL (a) et à l'ESRF (b) en 2010. Les % pour 2009 sont indiqués entre parenthèses.

Et lorsque le temps est accordé ?

Pour SOLEIL, le responsable du projet reçoit une notification l'informant du nombre de shifts accordé. Le responsable de ligne essaie, si possible, de tenir compte des préférences indiquées ainsi que des périodes d'indisponibilité des demandeurs pour proposer des dates d'expériences. Il désigne également la personne qui assumera le rôle de contact local et assistera pendant l'expérience le responsable du projet et les membres de l'équipe qui l'accompagnent.

Une fois les dates fixées (au moins trois semaines avant la venue à SOLEIL), le responsable de projet doit renseigner un formulaire pour tous les participants à l'expérience, en indiquant les dates d'arrivée et de départ. Pour les expériences en cristallographie des protéines, ce délai est ramené à quinze jours. Il doit préciser de quels services du/ou des laboratoires(s) support(s) il souhaite bénéficier : laboratoires de chimie, biologie, surfaces, hautes pressions – pour les expériences dans le domaine du patrimoine, le laboratoire de préparation de matériaux anciens est également proposé. Enfin, il doit désigner les participants dont les frais seront couverts par SOLEIL, dans la limite de trois par projet (laboratoires français uniquement). Les infrastructures de SOLEIL (bibliothèque, cantine) et son réseau informatique sont accessibles.

Pour l'ESRF, le responsable du projet reçoit une notification du Bureau des utilisateurs pour l'informer du nombre de shifts accordé et la ligne de lumière sur laquelle l'expérience se déroulera. Le responsable de ligne organise le calendrier d'accès à la ligne de lumière, dans la mesure des possibilités et des préférences indiquées. Il désigne également la personne qui assumera le contact local et assistera, tout au long de l'expérience, le responsable du projet et les membres de l'équipe qui l'accompagnent. Le responsable du projet est prévenu par le Bureau des utilisateurs environ quatre à six semaines avant le début de l'expérience.

Au moins huit jours avant le début de l'expérience, le responsable du projet doit compléter un formulaire avec les dates d'arrivée et de départ et les scientifiques à rembourser, et préciser les services dont il souhaite bénéficier : laboratoires de chimie, micro-imagerie, électrochimie, biologie. L'environnement de la ligne biomédicale (ID17) propose l'accès des laboratoires de préparation d'échantillons, d'histologie, de biologie moléculaire et de biologie cellulaire. Les infrastructures de l'ESRF et son réseau informatique sont accessibles.

Règles de remboursement

Les principes et modalités de remboursement en vigueur à SOLEIL et à l'ESRF obéissent à des règles très semblables pour le remboursement des dépenses encourues par les utilisateurs effectuant des expériences dans le cadre des comités de programmes. Cependant, alors que SOLEIL ne rembourse pas les utilisateurs issus de laboratoires industriels ou d'instituts étrangers, l'ESRF rembourse ceux qui appartiennent à un organisme public ou industriel affilié à un des états membres, directement lié à l'expérience. Trois utilisateurs au maximum par projet reçoivent une indemnisation de leurs dépenses (voyage, logement et repas). Les participants supplémentaires éventuels assument la prise en charge financière de leur participation. Dans le cas des expériences relevant des BAG ou des Projets longs termes de l'ESRF, ce nombre est ramené à quatre utilisateurs.

Les visites à SOLEIL sont remboursées un jour avant et un jour après la période allouée pour l'expérience, afin de permettre la préparation de l'expérience et/ou la mise en place des échantillons. L'ESRF rembourse trois jours autour de la période allouée. Ne sont pas remboursés pour leur voyage et

Le rayonnement synchrotron pour l'industrie

Le rayonnement synchrotron est de plus en plus fréquemment utilisé pour répondre à des problématiques industrielles très concrètes dans les domaines de la chimie (énergie et catalyse), de la biologie (molécules, cellules, tissus) et des matériaux. Pour ce dernier domaine, les études sont liées au cycle de vie : synthèse, mise en forme, fonctionnement, vieillissement, dégradation, préservation, restauration, recyclage, valorisation. Tant à l'ESRF qu'à SOLEIL, une gamme complète de prestations de services, adaptées aux besoins spécifiques de chaque client, est assurée par les équipes d'ingénieurs et de chercheurs. Les utilisateurs des équipements de pointe et des services à valeur ajoutée des synchrotrons SOLEIL et ESRF bénéficient de modalités variées d'accès ou de collaboration, adaptées à leurs problématiques, à leurs contraintes de fonctionnement et à leurs capacités.

• www.synchrotron-soleil.fr/portal/page/portal/IndustrieValorisation/Collaboration ; www.esrf.eu/industry

leur séjour, les utilisateurs travaillant en Île-de-France pour SOLEIL ou dans la région grenobloise pour l'ESRF, même s'ils vivent en dehors de ces régions. En revanche, les deux synchrotrons prennent en charge les repas pris sur site.

Les frais de transport sont pris en charge sur la base de la classe économique (train en seconde classe). Le transport aérien n'est accepté par SOLEIL que s'il est plus économique que le train et par l'ESRF si le voyage aller-retour fait plus de 1 200 km (billet le plus économique jusqu'à billet PEX). À titre exceptionnel, le véhicule personnel peut être utilisé par l'utilisateur dans le cadre de co-voiturage et/ou de transport d'échantillons (et/ou de matériels). Cela doit faire l'objet d'une demande préalable auprès du Bureau des utilisateurs.

Les utilisateurs bénéficiant d'une prise en charge de leur séjour reçoivent un badge « pré-chargé » en fonction de la durée du séjour. Les repas non pris sur le site ne sont pas remboursés. Les utilisateurs sont logés prioritairement dans la maison d'hébergement de SOLEIL ou la maison du chercheur de l'ESRF dans la limite des places disponibles. Le cas échéant, ils logent dans des hôtels réservés par le Bureau des missions.

- (1) Pour plus d'informations, voir www.synchrotron-soleil.fr/portal/page/portal/Recherche/SUN/GuideUtilisateurs/DemandeTempsFaisceau et www.esrf.fr/UsersAndScience/UserGuide.
- (2) www.synchrotron-soleil.fr/images/File/recherche/SUN/Pages/Tableau_CP.pdf
- (3) <http://sunset.synchrotron-soleil.fr/sun>
- (4) www.esrf.fr/misapps/SMISWebClient/protected/welcome.do
- (5) www.esrf.fr/UsersAndScience/UserGuid/Applying



F. Fraissard

Frédérique Fraissard

est responsable de la bibliothèque, des événements scientifiques et du Bureau des utilisateurs de SOLEIL*. Elle est assistée dans ses missions par Jean-Marc Lucacchioni, Sylvie Koguc, Corinne Chabanne et Sylvie Pavan.

Joanne McCarthy

est responsable du Bureau des utilisateurs de l'ESRF**, fonction qu'elle assume avec Sonya Girodon, Agnès Carlet et Nadine Petricola.



J. McCarthy

* Bureau des utilisateurs de SOLEIL, Division Expériences, Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, BP 48, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex.

** Bureau des utilisateurs de l'ESRF, Division Expériences, ESRF, Installation Européenne de Rayonnement Synchrotron, 6 rue Jules Horowitz, BP 220, F-38043 Grenoble Cedex 09. Courriel : mccarthy@esrf.fr

Apports et impact des techniques associées au rayonnement synchrotron en catalyse hétérogène et en réactivité de surface

Laurent Bonneviot

La réactivité de surface est un vaste domaine de la chimie physique regroupant entre autres la science des surfaces, l'électrochimie et la catalyse hétérogène. Ces applications touchent un panel d'activités humaines de plus en plus important et impliquent de nouvelles technologies, comme par exemple celles mettant en œuvre les micro- et les nanocapteurs, ou encore de nouveaux procédés chimiques à faibles impacts environnementaux. Le développement des connaissances dans ces domaines est stratégique tout autant pour les sociétés dites postindustrielles comme la nôtre que pour les pays émergents dont la forte croissance peut être rapidement hypothéquée par les problèmes de santé et d'environnement liés au développement technologique.

Ce développement passe par une maîtrise de plus en plus précise des phénomènes chimiques à l'échelle moléculaire entre la surface, les réactifs et les produits. Il en découle un besoin considérable de caractérisation de l'interface « solide-gaz et solide-liquide ». L'enjeu consiste à comprendre comment une molécule, un ion ou voire même un radical interagissent avec une surface active. En d'autres termes, il y a adsorption avec formation de liaisons chimiques plus ou moins fortes qui activent de ce fait le ou les réactifs en le(s) préparant ainsi à la réaction dans une étape suivante du « chemin réactionnel ». Le rayonnement synchrotron et toutes les techniques de caractérisation développées autour de cette source incomparable de rayonnement électromagnétique nous permettent d'avancer à grand pas vers un suivi en temps résolu de ce chemin réactionnel à cette échelle atomique, avec une précision et une sensibilité incomparables.

Les premières recherches ont principalement porté sur la structure de la surface de catalyseurs hétérogènes réels et les plus avancées d'entre elles font maintenant appel à des techniques résolues dans le temps, voire même spatialement sur

des surfaces modélisant les catalyseurs ou les électrodes. Les chercheurs français ont participé à 13 % des articles scientifiques de ce domaine mettant en œuvre le rayonnement synchrotron derrière les États-Unis (27 %) et le Japon (19 %), mais devant l'Allemagne (11 %) et le Royaume-Uni (9 %). L'effort scientifique et technologique a porté sur une longue durée avec le laboratoire LURE à Orsay et maintenant SOLEIL à Saclay qui permet à notre pays de se maintenir dans le trio de tête. Si les premiers sujets ont été tournés principalement vers l'étude de métaux supportés sur oxydes utiles en raffinage pétrolier, les travaux actuels sont plus diversifiés et un grand nombre porte sur la dépollution ou le développement de procédés avec un impact environnemental contrôlé.

Les articles qui suivent décrivent quelques exemples de catalyse hétérogène, de développement de nouveaux solides poreux hautement structurés et de science des surfaces utilisant principalement les spectroscopies d'absorption des rayons X ou la diffusion des rayons X aux petits et grands angles. Comme le développement des techniques de mesure reste un enjeu très actuel, deux exemples sont abordés. Le premier porte sur la spectroscopie de photoélectrons rapide (« X-ray photon spectroscopy » ou XPS) et cela sous atmosphère gazeuse contrôlée. Le second porte sur l'utilisation de la spectromicroscopie des rayons X mous en résolution double portant à la fois sur l'espace à l'échelle nanométrique et sur le temps en dessous de la seconde.



Laurent Bonneviot

est professeur au Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure de Lyon*.

* Laboratoire de Chimie, École Normale Supérieure de Lyon, Université Lyon 1, 46 allée d'Italie, F-69364 Lyon Cedex 07.
Courriel : Laurent.bonneviot@ens-lyon.fr



Connaissez-vous bien le site de l'AC ?
www.lactualitechimique.org
Alors vite, à votre souris !



Spectroscopie d'absorption de rayons X et catalyse hétérogène

Edmond Payen, Laurent Barthe, Élise Berrier, Juliette Blanchard, Valérie Briois, Xavier Carrier, Michel Che, Sylvain Cristol, Anne Griboval-Constant, Jingping Hong, Yves Joly, Andrei Khodakov, Camille La Fontaine, Éric Marceau, Pascale Massiani, Asma Tougeri

Résumé La connaissance détaillée des mécanismes de réaction en catalyse hétérogène nécessite une description précise de la géométrie et de l'environnement local des sites actifs qui sont déterminants pour les performances catalytiques (conversion, sélectivité). La spectroscopie d'absorption X (XANES et EXAFS) est à l'heure actuelle l'une des techniques les plus appropriées pour déterminer la structure de ces phases. Elle donne en effet accès à la configuration électronique (état d'oxydation) et à la géométrie (nature et nombre d'atomes environnants) de l'atome absorbeur. Le développement des méthodologies XAS *in situ* et *operando* résolues dans le temps permet maintenant de disposer de ces informations aussi bien lors de l'activation du catalyseur qu'au cours de la réaction catalytique, et ce dans les conditions réelles de travail. Cet article souligne les potentialités actuelles de la spectroscopie d'absorption X en présentant divers exemples représentatifs de la catalyse hétérogène et couvrant les étapes successives du cycle de vie d'un catalyseur, allant du suivi de la synthèse à la genèse de la phase active lors de son activation, jusqu'à l'étude de l'évolution des sites en cours de réaction. Enfin des approches récentes sont présentées pour l'étude de catalyseurs modèles impliquant d'une part des développements instrumentaux et d'autre part l'interprétation des données spectrales par modélisation.

Mots-clés Catalyse hétérogène, spectroscopie d'absorption X, rayonnement synchrotron, résolution temporelle.

Abstract **X-ray absorption spectroscopy and heterogeneous catalysis**
In order to afford a deeper understanding of heterogeneous catalysts activity, an accurate correlation of the catalytic performances with the depiction of the active sites is required. Located at the catalyst surface, the active sites exhibit very precise geometry that determines the catalytic properties (conversion, selectivity). One of the best-suited technique able to describe these structures is X-ray absorption spectroscopy (XAS, including XANES and EXAFS) that allows assessing the electronic properties (the oxidation state) and the geometry (qualification and quantification of neighbouring entities) of the absorbing atom. The recent development of *in situ* and *operando* time-resolved XAS setups permits now to access the aforementioned features in working conditions both during the activation of the catalyst and during the reaction itself. This article points out the potentialities of XAS through the presentation of typical studies representing various fields of catalysis and covering the successive life steps of a catalyst, *i.e.* from its synthesis to the genesis of the active phase by activation, till its evolution during reaction. Finally, recent developments are considered involving the study of model catalytic systems with new XAS applications and new spectral interpretation approaches by *ab initio* modelling.

Keywords Heterogeneous catalysis, X-ray absorption spectroscopy, synchrotron radiation.

Principe de la spectroscopie d'absorption de rayons X

La spectroscopie d'absorption de rayons X (« X-ray absorption spectroscopy », XAS) est basée sur l'effet photoélectrique issu de l'excitation d'électrons des niveaux de cœur (K, L ou M) par absorption de photons X. Cette excitation génère des photoélectrons qui transitent vers les

états vides situés au-dessus du niveau de Fermi (ou l'orbitale moléculaire non occupée de plus basse énergie). La probabilité de transition de ces photoélectrons dépend de la densité d'état accessible, elle-même étroitement reliée à la géométrie autour des atomes absorbeurs. En faisant varier l'énergie des photons incidents autour du seuil d'ionisation d'un élément chimique présent dans le matériau, il est ainsi possible d'obtenir un spectre caractéristique de la structure

électronique et de l'environnement local de cet atome. Avant le seuil d'absorption (d'ionisation), l'énergie des photons incidents est insuffisante pour permettre l'excitation des électrons de cœur, mais cette excitation a lieu dès que l'énergie de seuil est atteinte, conduisant à l'observation d'un saut brutal d'absorbance (figure 1a).

Le spectre XAS est obtenu en mesurant le coefficient d'absorption des rayons X en fonction de l'énergie des photons incidents ($\mu(E)$). La région spectrale encadrant le seuil d'absorption ($\Delta E = 50$ à 100 eV) constitue la région XANES (« X-ray absorption near edge structure »), souvent utilisée comme empreinte digitale du composé (figure 1a, encadré bleu). Hormis pour quelques structures caractéristiques pour lesquelles une interprétation qualitative de cette zone est possible (position précise du seuil d'absorption, présence ou non d'un pic avant le seuil (« pre-edge »), intensité de la raie blanche), la description fine de la partie XANES du spectre nécessite souvent une modélisation précise qui est aujourd'hui accessible [1]. Le XANES est sensible à la structure électronique et à la symétrie autour de l'atome absorbeur. Au-delà de cette zone, le spectre d'absorption présente des oscillations sur environ $1\ 000$ eV qui constituent la région EXAFS (« extended X-ray absorption fine structure ») du spectre (figure 1a, encadré rouge). Ces oscillations sont le résultat de franges d'interférences entre deux ondes. En effet, considérant le principe de dualité « onde-corpuscule », le photoélectron émis peut être décrit comme une onde sortant de l'atome absorbeur qui se propage dans la matière jusqu'à rencontrer un atome voisin qui la rétrodiffuse. Le signal final est le résultat de l'interférence entre ces deux ondes qui se traduit par des franges d'interférences dont la structure (phase et amplitude des oscillations mises en jeu) dépend de la nature, du nombre et de la distance des voisins de l'atome absorbeur.

L'analyse EXAFS nécessite tout d'abord l'extraction des oscillations EXAFS du spectre d'absorption (voir figure 1b). L'énergie est alors convertie en nombre d'onde du photoélectron (k (\AA^{-1})) et le spectre d'absorption en énergie devient un spectre EXAFS dans l'espace des k (noté $\chi(k)$). Généralement, le spectre $\chi(k)$ est noté $k^n \cdot \chi(k)$, où n représente le poids de la pondération du spectre EXAFS par k ($n = 1, 2$ ou 3). L'affinement du signal EXAFS ainsi extrait et de sa transformée de Fourier (TF, dont on ne trace souvent que le module, voir figure 1c) permet d'évaluer les paramètres de

distance, de nature et de nombre de voisins, et de décrire ainsi avec précision les différentes couches de voisins autour de l'atome absorbeur.

Spectroscopie XAS et catalyse hétérogène : généralités

La spectroscopie XAS est une technique un peu lourde à mettre en œuvre dans la mesure où elle nécessite l'utilisation du rayonnement synchrotron (accessible sur « grand instrument ») et elle est exigeante en termes de traitement et de modélisation des données. Elle présente cependant des avantages très spécifiques qui expliquent son fort développement dans le domaine de la catalyse hétérogène. Un premier atout est sa sélectivité chimique, liée au fait que l'énergie des photons incidents est spécifique au seuil d'absorption de l'élément étudié, aboutissant ainsi à des mesures sélectives de ce seul absorbeur. Un second avantage réside dans sa grande sensibilité à la structure locale autour de l'atome absorbeur, qui permet de décrire avec précision les phases actives, par exemple les monocouches ou les nanoparticules dispersées en surface d'un support, qui sont des éléments constitutifs fréquents des catalyseurs hétérogènes mais sont souvent très difficiles, voire impossibles, à caractériser par diffraction de rayons X. Enfin, les caractérisations par XAS peuvent être menées sous des conditions très diverses (sous atmosphère ou flux gazeux, sous pression, en température, en solution...), autorisant ainsi le suivi *in situ* ou *operando* de la genèse des sites actifs et de leur réactivité, c'est-à-dire en conditions réelles de formation ou de fonctionnement. Il est intéressant de rappeler que les premières expériences de spectroscopie d'absorption de rayons X en catalyse hétérogène remontent à 1978 [2], soit quelques années seulement après la formulation moderne de l'EXAFS [3]. La catalyse hétérogène est donc l'une des disciplines de la chimie pionnière dans l'utilisation de cette technique.

Études *in situ* et *operando* : historique et exemples récents en catalyse d'hydrotraitement

Initialement, les expérimentations par spectroscopie XAS en catalyse étaient effectuées dans des conditions *ex situ* (atmosphère ambiante, poudres pastillées...), limitant de ce fait la compréhension des structures des phases actives aux seuls cas des catalyseurs frais ou usés. La nécessité de mieux comprendre les phénomènes régissant l'activation des catalyseurs et la genèse des phases actives a ensuite rapidement conduit à la mise en place d'approches *in situ* (en cellule fermée, sous atmosphère et température contrôlées). Plus récemment, les progrès se sont poursuivis avec le développement des études en mode *operando* qui permettent de s'approcher au mieux des conditions réelles d'un réacteur catalytique de laboratoire grâce à la mise au point de dispositifs expérimentaux adaptés, représentatifs des conditions réelles de réactivité des solides (cellules spectroscopiques intégrant les contraintes de la catalyse). Il est maintenant possible de réaliser des études en température, sous des flux et sous pression de gaz de natures très variables. Dans ce contexte, le synchrotron SOLEIL s'est doté récemment de plusieurs cellules dédiées à la catalyse, dont certaines permettent d'effectuer des réactions sous des pressions allant jusqu'à 20 bar et des températures pouvant atteindre 600 °C (voir encadré 1).

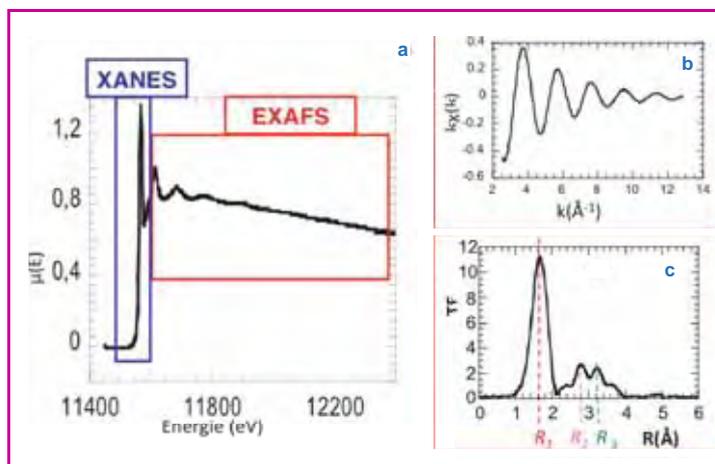


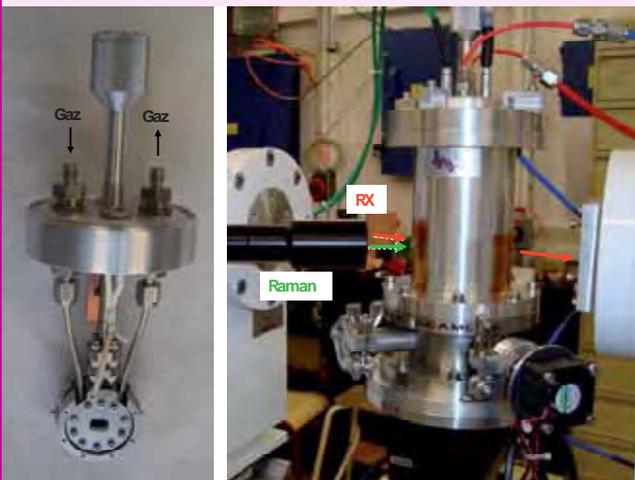
Figure 1 - (a) Allure typique d'un spectre d'absorption X (seuil L_{III}) du Pt, poudre de PtO_2 et visualisation des régions XANES et EXAFS ; (b) oscillations EXAFS et (c) module de la transformée de Fourier correspondants.

Encadré 1

La cellule operando

La cellule, son support et son enceinte de confinement présentés ont été mis au point dans le cadre d'un partenariat ANR qui a réuni les auteurs de cet article (projet SAXO, acronyme de « Spectroscopie d'Absorption X Operando »). Les produits de la réaction peuvent être analysés en ligne (par chromatographie et/ou spectrométrie de masse) afin d'évaluer les performances catalytiques du système, simultanément à l'analyse des phases actives par XAS en modes transmission ou fluorescence. Par ailleurs, des couplages spectroscopiques peuvent être réalisés, par exemple avec la spectrométrie Raman, ce qui permet de collecter des informations vibrationnelles complémentaires*.

* Vantelon D., Lagarde P., Flanck A.-M., La Fontaine C., Secordel X., Berrier E., Cristol S., Villain F., Briois V., Application in materials science of combining X-rays and Raman at the macro- and micrometric scale, *Phase Transitions*, 2009, 82, p. 322.



Une cellule et son implantation dans son enceinte de protection/refroidissement conçue pour l'étude des catalyseurs hétérogènes par XAS operando et couplage Raman (ligne SAMBA, synchrotron SOLEIL ; conception : L. Barthe, C. La Fontaine).

Nous présentons ci-après deux exemples mettant en œuvre ces techniques *in situ/operando* pour la caractérisation de catalyseurs d'hydrotraitement. Un accent particulier sera mis ensuite sur la résolution temporelle accessible avec les nouvelles générations de synchrotrons. Enfin, un développement méthodologique récent appliqué à un système catalytique modèle sera présenté.

Morphologie des nanocristallites de MoS₂ pour l'hydrotraitement des gazoles

Les catalyseurs d'hydrotraitement représentent depuis longtemps un champ d'investigation important de la spectroscopie XAS en raison de leur fort impact industriel dans le domaine de l'énergie. Une amélioration constante des performances de ces solides est en effet nécessaire pour répondre aux contraintes environnementales, toujours plus drastiques, relatives aux teneurs maximales en soufre autorisées dans les gazoles. Les phases actives de ces catalyseurs sont souvent constituées de nanocristallites (particules cristallisées de taille nanométrique) de disulfure de molybdène (MoS₂), composés lamellaires qui sont promus par du cobalt ou du nickel (phase Co(Ni)MoS) et dispersés à la surface d'une alumine de grande aire spécifique. De nombreuses techniques de caractérisation déjà utilisées pour l'étude de ces phases (Mössbauer, Raman, RMN, XPS...) n'ont pas pu apporter de réponses univoques sur des questions telles que

la dispersion de la phase active ou la localisation du promoteur. Les premiers travaux ayant eu recours à l'EXAFS ont par contre clairement mis en évidence l'intérêt de cette méthode, notamment pour évaluer la dispersion des cristallites de MoS₂ [4]. En effet, l'EXAFS donne accès au nombre de coordination moyen du molybdène N(Mo-Mo), qui varie avec le rapport N(Mo cœur)/N(Mo bord), ce qui permet de déterminer la longueur des feuillets [5]. L'empilement des feuillets a également été discuté sur la base d'un pic centré à 6,3 Å (TF du signal EXAFS) dont la simulation a révélé ultérieurement qu'il correspond à une contribution Mo-Mo interfeuillets exacerbée par un phénomène de diffusion multiple du photoélectron [6]. En considérant un modèle géométrique hexagonal, il est aussi apparu que les tailles déduites des calculs EXAFS (1 nm) étaient inférieures à celles déterminées par microscopie électronique haute résolution (2-3 nm). Ce désaccord a pu être expliqué en supposant des effets de distorsion de bord et de désordre dans les particules [7] qui ont ensuite été confirmés aussi bien par la théorie que par l'expérience.

Ainsi la modélisation par DFT (« density functional theory ») a montré que les taux de couverture en soufre des deux types de bord des feuillets hexagonaux (métalliques et soufrés, *figure 2a*) variaient selon l'environnement gazeux (pressions partielles en H₂S et H₂) [8], conduisant à trois surfaces stables distinctes selon l'atmosphère environnante. Le passage de l'une à l'autre induit des restructurations de surface et ainsi des changements de la coordination des atomes de molybdène de bord et des distances Mo-Mo (voir *tableau* et flèches sur la *figure 2a*). Une preuve expérimentale de ces distorsions est apportée par l'EXAFS *in situ*, comme illustré sur la *figure 2b* qui montre les variations des modules de transformée de Fourier des spectres EXAFS au seuil K du Mo enregistrés pour un échantillon à 12 % en masse de molybdène sous des atmosphères H₂/H₂S variables.

Tableau – Nombre de coordination Mo-S et distances Mo-Mo caractéristiques des surfaces MoS₂ stables calculées par DFT pour différentes atmosphères H₂/H₂S environnantes.

D1, D2 et D3 sont les distances Mo-Mo représentées sur la *figure 2a*.

	sous H ₂	sous H ₂ /H ₂ S	sous H ₂ S
N _{Mo-S} (bord soufré)	4,0	6,0	6,0
N _{Mo-S} (bord métallique)	6,0	6,0	6,0
N _{Mo-S} (global)	5,4	6,0	6,0
D1 (nm)	0,316	0,316	0,316
D2 (nm)	0,322	0,322	0,310
D3 (nm)	0,306	0,322	0,322
D moyen	0,315	0,318	0,316

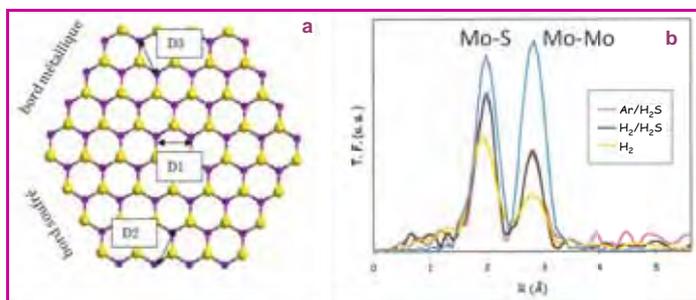


Figure 2 - (a) Feuille hexagonale de MoS₂ de longueur 2,2 nm (Mo₄₈S₉₆ ; molybdène en violet, soufre en jaune) et (b) transformée de Fourier des spectres EXAFS au seuil K du Mo d'un catalyseur MoS₂/alumine sous différentes atmosphères.

Le spectre en bleu est celui du MoS₂ massif utilisé comme référence. Les distances D1, D2 et D3 sont les distances Mo-Mo dans le solide (D1), en surface sur le bord métallique (D2) et sur le bord soufré (D3) des cristallites de MoS₂.

Cette étude met aussi l'accent sur le fait que la détermination de la taille de cristallites de MoS₂ à partir des nombres de coordination moyens doit être effectuée avec précaution comme détaillé dans la référence [8]. Il n'en reste pas moins indéniable que l'EXAFS est un outil particulièrement performant pour les mesures de taille des nanoparticules métalliques comme cela avait déjà été discuté en détail par Gregor et Lytle [9].

Des études par EXAFS *in situ* de phases promues ont également été rapportées. Elles ont mis en évidence l'évolution de l'environnement du molybdène et des atomes promoteurs en cours de sulfuration [10] et ont permis de mieux comprendre la genèse des phases actives CoMoS [11] ou de sulfures mixtes de molybdène et de tungstène [12]. Dans ce dernier cas, il a été montré que la phase mixte n'était pas composée d'empilements alternés de feuillettes contenant chacun un seul des deux métaux de transition, mais plutôt de feuillettes constitués à la fois de molybdène et de tungstène. Dans ce travail, la sensibilité du signal à la nature chimique du rétrodiffuseur, en particulier la différence de phase importante des oscillations EXAFS induite par la substitution du molybdène par le tungstène, a été un facteur clé pour pouvoir conclure sans ambiguïté à la présence des deux types d'atomes au sein du même feuillet.

Activation de catalyseurs sulfure supporté sur zéolithe pour l'hydrogénation d'aromatiques

Un autre exemple tiré du domaine de l'hydrodésulfuration profonde des coupes pétrolières est celui de la désulfuration de composés soufrés réfractaires tels que le 4,6-diméthyl-dibenzothiophène (4,6-DMDBT) qui nécessite des catalyseurs très actifs en hydrogénation des aromatiques. Il a été montré que l'activité intrinsèque en hydrogénation de la tétraline des particules de sulfure de ruthénium supportées sur zéolithe acide (zéolithes HY partiellement désaluminées) pouvait être jusqu'à 500 fois plus élevée que celle d'un catalyseur NiMoS supporté sur alumine [13]. Pour mieux comprendre l'origine de l'activité hydrogénante du sulfure de ruthénium supporté sur zéolithe, une étude EXAFS *in situ* de l'activation d'un catalyseur contenant 1 % en masse de ruthénium, préparé par imprégnation d'une zéolithe HY avec une solution de

Ru(NH₃)₆Cl₃, a été réalisée (ligne 10B, Photon Factory, KEK, Tsukuba, Japon) [14]. Les spectres EXAFS, enregistrés tout d'abord durant la montée progressive en température sous mélange sulfurant (15 % H₂S/H₂, P = 1 bar), montrent que la sulfuration du ruthénium débute dès 25 °C et est complète à 100 °C (figure 3a). Cette sulfuration est suivie d'une réduction partielle du sulfure de ruthénium en ruthénium métal lors du traitement jusque 400 °C. De très petites particules (1,1 nm) sont alors observées par microscopie électronique à transmission, ce qui conduit à envisager la formation, après activation à 100 °C, de particules de sulfure de ruthénium composées de 38 atomes de ruthénium (figure 3c). Celles-ci seraient superficiellement réduites après activation à 400 °C et présenteraient en surface des domaines métalliques dans lesquels la quasi-totalité des atomes de ruthénium de surface serait engagée (figure 3d).

En conditions réactionnelles (250 °C, pression atmosphérique, pressions partielles de H₂S de 350 ppm et de toluène de 23 mbar), il a également été montré que l'introduction du toluène dans la charge induit une modification rapide du signal EXAFS, visible aussi par la diminution du pic correspondant aux voisins ruthénium caractéristique des domaines métalliques (module TF, figure 3b). Même si ce phénomène n'est pas encore clairement expliqué, il pourrait traduire une augmentation du désordre, comme discuté dans le paragraphe précédent pour le cas du molybdène. Le fait que la modification ne concerne que les voisins Ru (et non les voisins S) montre que la réaction a lieu sur ces sites métalliques et non sur la phase sulfure.

Une nouvelle ère pour les études XAS : la résolution temporelle

L'attrait pour les approches *in situ* et *operando* n'a cessé de croître ces dernières années. Pour l'absorption X, cette tendance a grandement bénéficié de l'avènement de la résolution temporelle, avec des durées d'acquisition qui sont désormais ramenées à des ordres de grandeur compatibles avec les phénomènes de la catalyse (voir encadré 2). Les trois exemples qui suivent illustrent ces potentialités.

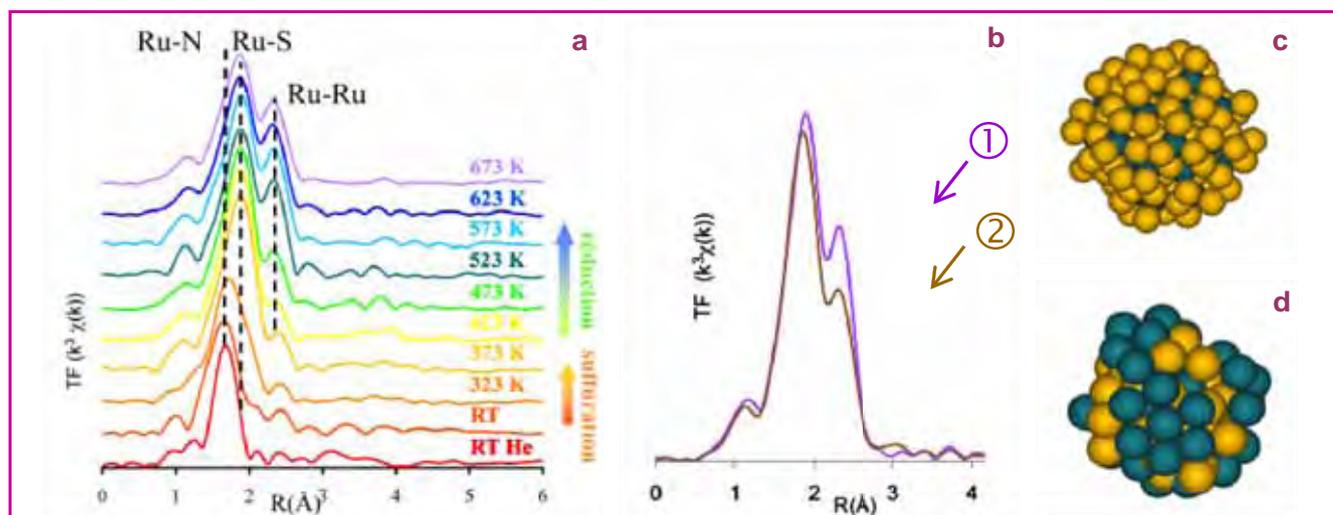


Figure 3 - Évolution du module TF du signal EXAFS de (a) Ru(NH₃)₆³⁺/HYd lors d'une montée en température sous 15 % H₂S/H₂ et (b) ① RuS_x/HYd 2 h 250 °C, 350 ppm H₂S/H₂ puis ② idem en présence de toluène ; schémas représentant une particule de sulfure de ruthénium (Ru en bleu, S en jaune) après activation à (c) 100 °C (particules complètement sulfurées) puis (d) 400 °C (formation de domaines métalliques en surface).

Encadré 2

XAS dispersif et Quick EXAFS

Deux techniques d'analyse XAS sont de nos jours disponibles pour des études « cinétiques » résolues dans le temps, à savoir la technique en dispersion d'énergie (mode XAS dispersif) ou le balayage rapide en énergie (Quick-EXAFS). Dans le mode dispersif, un faisceau polychromatique est focalisé sur l'échantillon et dispersé en énergie sur un détecteur sensible en position, ce qui permet de reconstruire le spectre. La résolution temporelle est alors de l'ordre de la milliseconde. L'inconvénient majeur de cette technique est sa mise en œuvre assez difficile. De plus, pour des poudres non homogènes, contenant des cristallites poreux de petites tailles (ce qui est souvent le cas des catalyseurs hétérogènes), une possible perte de résolution dans la région du seuil d'absorption a été rapportée, rendant alors la technique inopérante [a]. Le Quick-EXAFS utilise quant à lui un monochromateur standard monté sur un dispositif oscillant [b]. La fréquence des oscillations règle alors la fréquence d'acquisition qui est typiquement de l'ordre de la seconde et peut descendre à la centaine de millisecondes. Il est ainsi possible de suivre en fonction du temps, dans des conditions temporelles satisfaisantes, aussi bien la préparation et/ou l'activation de catalyseurs (mode *in situ*, traitement sous atmosphère contrôlée et en température) que leur évolution durant la réaction catalytique (mode *operando*, sous gaz réactif).

[a] Newton M.A., Dent A.J., Fiddy S.G., Jyoti B., Evans J., Combining diffuse reflectance infrared spectroscopy (DRIFTS), dispersive EXAFS, and mass spectrometry with high time resolution: Potential, limitations, and application to the study of NO interaction with supported Rh catalysts, *Catal. Today*, **2007**, *126*, p. 64.

[b] Briois V., Fonda E., Belin S., Barthe L., La Fontaine C., Langlois F., Ribbens M., Villain F., SAMBA: The 4-40 keV X-ray absorption spectroscopy beamline at SOLEIL, *UVX 2010*, **2010**, p. 41.

Suivi par XAS dispersif de la réhydratation d'ions Ni²⁺ échangés dans une zéolithe

Dans ce premier exemple, la spectroscopie XAS a été employée en mode dispersif (ligne D11 du LURE) pour suivre l'environnement de cations Ni²⁺ en cours de réhydratation d'un catalyseur zéolithique (structure faujasite, *figure 4a*) chargé à 3 % en masse de nickel [15]. La résolution temporelle de 500 ms utilisée permet de visualiser de manière continue l'évolution des modules de la TF du signal EXAFS (seuil K du Ni, *figure 4b*). Les sites actifs sont ici des Ni²⁺ échangés, localisés dans les pores de la zéolithe sur des positions classiquement appelées « sites cationiques », dont le rôle est d'accueillir les cations compensateurs de la charge négative du réseau zéolithique. Rappelons que cette charge négative est générée par la présence d'atomes d'aluminium « tétraédriques » dans la charpente aluminosilicate microporeuse et qu'elle doit être contrebalancée pour assurer la neutralité du solide, ce qui conduit aux propriétés bien connues d'échange d'ions et de réactivité (acide et/ou basique) des zéolithes. Dans le cas de ce système, la spectroscopie XAS montre qu'à l'état déshydraté, le cation Ni²⁺ est confiné dans les doubles prismes hexagonaux de la structure faujasite (*figure 4c*) où il est stabilisé par interaction forte avec les atomes du réseau zéolithique, c'est-à-dire à la fois avec des oxygènes ($d_{\text{Ni-O}} = 2,06 \text{ \AA}$) et des atomes (Si, Al) en configuration tétraédrique ($d_{\text{Ni-T}} = 2,73$ et $3,33 \text{ \AA}$), en bon accord avec les résultats de modélisation [16]. En atmosphère ambiante (pression partielle en eau), une sphère d'hydratation se forme rapidement autour du cation Ni²⁺ et ce dernier migre vers les supercages dont la taille ($\varnothing \approx 13 \text{ \AA}$) permet d'accueillir le complexe hydraté Ni(H₂O)₆²⁺ (*figure 4d*). La coordination Ni-T disparaît alors et seule subsiste une sphère de coordination du nickel constituée de six voisins oxygène issus des molécules d'eau d'hydratation (*figure 4b*).

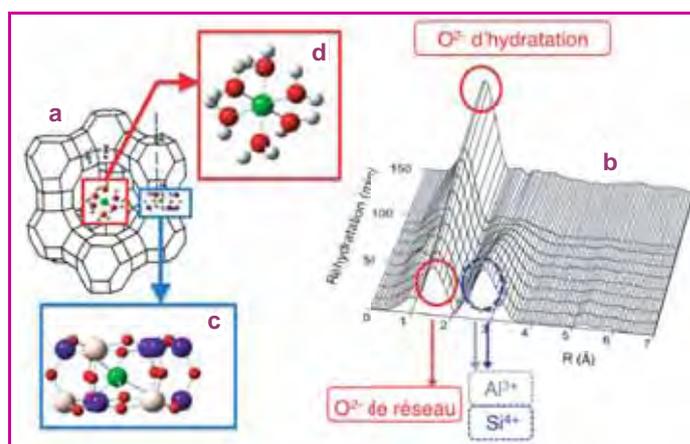
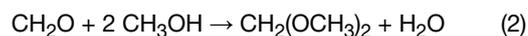
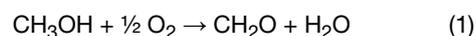


Figure 4 - Suivi par EXAFS dispersif au seuil K du nickel de la réhydratation des cations Ni²⁺ (vert) dans une zéolithe Ni/NaX de structure FAU : (a) représentation schématique de la structure faujasite, (b) évolution en fonction du temps du module TF du signal EXAFS (sans correction de phase) et visualisation de l'environnement du nickel aux états (c) déshydraté et (d) réhydraté (nickel en vert, oxygène en rouge, aluminium en blanc, silicium en bleu).

Étude de la réduction de catalyseurs au rhénium supporté pour la conversion du méthanol

La conversion directe par catalyse hétérogène du méthanol (ou de l'éthanol) en diméthoxyméthane (ou en diéthoxyéthane) est une manière propre et élégante d'obtenir des produits à haute valeur ajoutée (additifs pour carburants, solvants verts). Les catalyseurs à base d'oxyde de rhénium supporté ont la particularité de posséder cette bifonctionnalité « acide/redox » nécessaire à cette réaction, à savoir une fonction redox pour l'étape initiale d'oxydation (réaction 1), et une fonction acide permettant la condensation des produits formés (réaction 2).



Afin de mieux comprendre les mécanismes précis de cette réaction, l'état d'un catalyseur à 7,5 % en masse de rhénium supporté sur alumine, préalablement activé sous flux d'oxygène à 350 °C puis refroidi et stabilisé à 30 °C sous flux d'hélium, a été suivi par Quick-EXAFS (ligne de lumière SAMBA, synchrotron SOLEIL) lors d'une montée en température sous flux de 5 % de CH₃OH dans l'hélium. Les spectres EXAFS enregistrés lors du chauffage sous méthanol (*figure 5a*) et les modules des TF correspondantes (*figure 5b*) montrent une évolution progressive du catalyseur qui se traduit par la diminution du pic TF initial visible à 1,4 Å (typique d'une liaison Re=O_t avec les voisins oxygène terminaux du rhénium) et l'apparition de deux nouveaux pics à 1,8 Å (liaison simple Re-O) et 2,7 Å (contribution Re-Re). L'affinement du spectre EXAFS obtenu en fin de traitement montre que le pic Re-O provient en partie des entités tétraédriques ReO₄⁻ de départ, mais aussi d'un composé ReO₂ formé en cours de réduction qui est aussi responsable du pic Re-Re. Ce résultat est très différent de celui obtenu après réduction du solide sous flux de H₂ pour lequel une formation majoritaire de rhénium métallique est identifiée, en plus du composé ReO₂ (*figure 5c*). Cela est également confirmé par le spectre XANES obtenu en fin de réduction (*figure 5d*), qui peut être reproduit par combinaison linéaire de spectres références (ReO₄⁻, ReO₂ et Re métal).

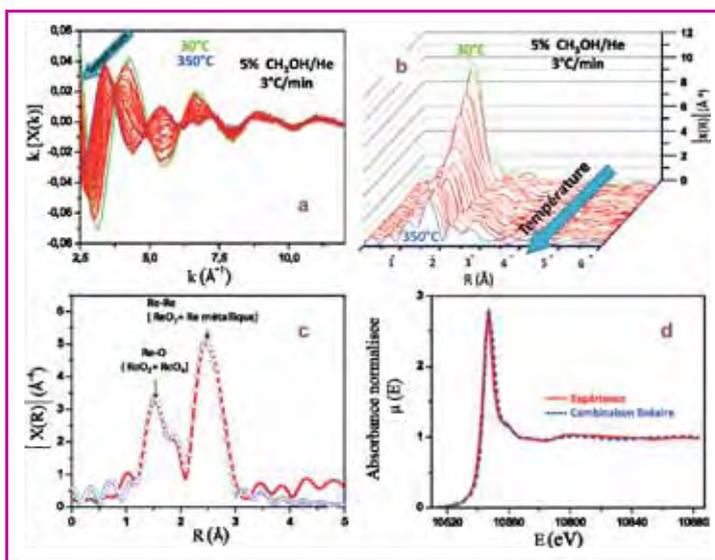


Figure 5 - Spectres d'un catalyseur $\text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ enregistrés au seuil L_{III} du Re montrant l'évolution avec la température sous flux de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{He}$ (a) du signal EXAFS et (b) des modules de TF correspondants (sans correction de phase) ; (c) affinement du module de la TF du spectre EXAFS enregistré en fin de réduction sous flux de H_2 (spectre expérimental en trait plein, affinement visualisé par les ronds) et (d) spectre XANES mesuré (trait plein) et reconstruit par combinaison linéaire (trait pointillé) de spectres références (ReO_4^- , ReO_2 et Re métal).

La spectroscopie XAS a donc permis de montrer que le rhénium est réduit sous flux de méthanol dès 300°C en formant uniquement des entités Re^{IV} et Re^{VII} , alors que le rhénium métallique est majoritaire sous flux de H_2 . Ceci aide à comprendre la réactivité particulière de ces catalyseurs dont la réduction est bloquée à Re^{IV} sous méthanol, favorisant ainsi l'oxydation ménagée de ce réactif en formol (couple $\text{Re}^{6+}/\text{Re}^{4+}$, réaction 1). L'acidité du Re^{VII} , toujours présente en fin de réaction, permet de catalyser la réaction de condensation (réaction 2).

Catalyseurs à base de cobalt supporté pour la synthèse Fischer-Tropsch

Le procédé Fischer-Tropsch consiste à produire des alcanes longs, des alcènes ou des alcools à partir du gaz de synthèse (mélange gazeux CO/H_2) issu du méthane, du charbon ou de la biomasse. Il s'agit d'un procédé de synthèse de carburants ultra-propres (sans soufre, ni aromatiques) susceptibles de se substituer à l'essence ou au gazole issus du raffinage et qui représente l'une des réponses possibles

à la diminution attendue des ressources pétrolières. Le fer, peu coûteux, est le métal traditionnellement utilisé pour catalyser cette réaction, mais les catalyseurs riches en fer ont une mauvaise tenue mécanique et se détériorent avec le temps. Le cobalt résiste mieux à la désactivation et se révèle plus sélectif que le fer, mais son coût plus élevé exige que sa dispersion soit optimisée [17-18]. Des protocoles de synthèse de catalyseurs supportés au cobalt ont ainsi été développés de façon à contrôler la taille des nanoparticules de cobalt métallique résultant des traitements thermiques. Il a été montré qu'une façon de mieux contrôler la taille des nanoparticules de cobalt métallique, formées après activation de catalyseurs à 10 % en masse de cobalt supporté sur silice, est d'ajouter du sorbitol (un polyol de composition $\text{HOH}_2\text{C}-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$) dans la solution d'imprégnation contenant le précurseur nitrate de cobalt(II). Après imprégnation, les solides sont séchés puis calcinés.

Pour comprendre le rôle de cet additif, la spectroscopie Quick-EXAFS a été appliquée au seuil K du Co pour suivre la calcination sous flux gazeux O_2/He de catalyseurs préparés respectivement sans (figure 6a) et avec sorbitol (figure 6b). Pour améliorer le rapport signal/bruit, chaque transformée de Fourier provient de la somme des signaux sur dix spectres, ce qui équivaut à un différentiel inférieur à $0,5^\circ\text{C}$ pendant la montée en température. À moins que les transformations ne soient extrêmement rapides, le Quick-EXAFS garantit donc que les phases détectées n'évoluent pas entre le début et la fin de l'enregistrement d'un spectre.

Tant que le cobalt se trouve sous forme de nitrate plus ou moins déshydraté, un seul pic est visible sur la transformée de Fourier à environ 2 \AA et correspond aux voisins oxygène de l'ion Co^{2+} en coordination octaédrique. Le sel se décompose ensuite en oxyde Co_3O_4 (structure spinelle, doublet de pics des seconds voisins cobalt à $2,87$ et $3,35 \text{ \AA}$ [19]), mais la transformation se produit à plus haute température pour l'échantillon préparé avec additif ($200-220^\circ\text{C}$ au lieu de $160-180^\circ\text{C}$ sans sorbitol). Ceci montre que, même en faible quantité, le sorbitol présente sur le support imprégné et séché retarde la décomposition du sel précurseur. En donnant ainsi accès à la température exacte de décomposition, le Quick-EXAFS permet d'optimiser le protocole d'activation des catalyseurs. Après calcination à 400°C et retour à température ambiante, il est possible de comparer la taille des nanoparticules de Co_3O_4 au moyen de l'intensité des pics de seconds voisins. Les nanoparticules d'oxyde provenant de la synthèse ex-sorbitol apparaissent plus petites.

Les cristallites d'oxyde de cobalt doivent ensuite être réduites par traitement sous flux d'hydrogène pour se transformer en nanoparticules métalliques qui sont les phases

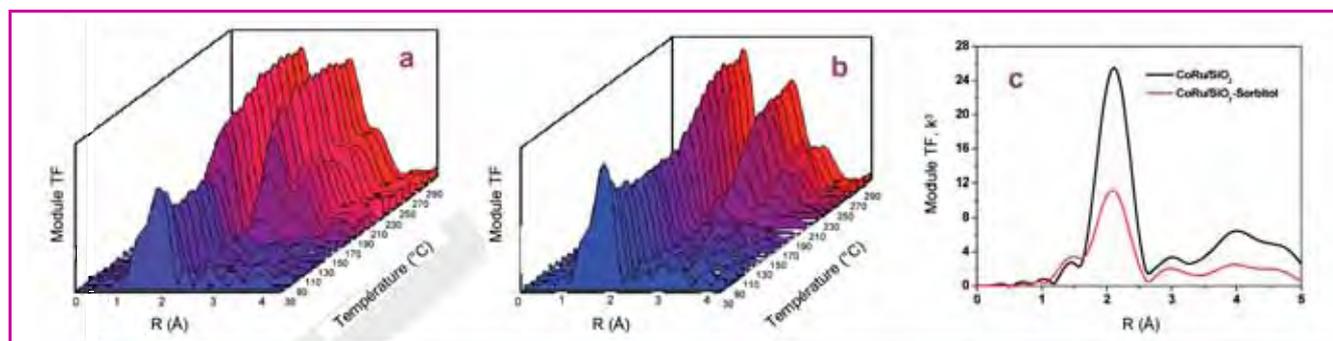


Figure 6 - Évolution des modules de la transformée de Fourier des spectres EXAFS enregistrés au seuil K du Co lors de la calcination des catalyseurs Co/SiO_2 préparés sans (a) et avec ajout (b) du sorbitol et (c) comparaison des modules après réduction et retour à température ambiante des catalyseurs promus par le ruthénium (CoRu/SiO_2).

actives pour la réaction Fischer-Tropsch. L'ajout d'un promoteur de réduction tel que le ruthénium en faible quantité permet d'assurer une réduction totale du cobalt sous H_2 , même pour les particules d'oxydes les plus petites connues pour être plus difficiles à réduire. Ici encore, la technique Quick-EXAFS *in situ* a permis d'identifier les températures de formation des phases métalliques et de quantifier les taux de réduction. Par ailleurs, les transformées de Fourier des spectres EXAFS enregistrés après retour à température ambiante et sans remise à l'air montrent une meilleure dispersion du métal lorsque la synthèse du catalyseur a été réalisée en présence du sorbitol (nombre de voisins cobalt plus faible, *figure 6c*).

La structure des catalyseurs évolue au cours de la réaction. Cette évolution a pu être suivie par couplage de plusieurs techniques (« high resolution powder diffraction » (HRPD), EXAFS, XANES, Raman) au cours de la réaction Fischer-Tropsch elle-même, dans des conditions de fonctionnement proches de celles utilisées en milieu industriel (pression jusqu'à 20 bar, température élevée, vitesse spatiale du gaz réactif, taux de conversion). Les données enregistrées sur la ligne SNBL (Swiss-Norwegian Beamline, BM1A) de l'ESRF ont été corrélées aux performances catalytiques déduites de l'analyse simultanée des produits de la réaction par microchromatographie en phase gazeuse. Ces expériences ont révélé des phénomènes de frittage des nanoparticules de cobalt dans des catalyseurs Co/Al_2O_3 pendant les cinq premières heures de réaction et ont montré que la morphologie des phases actives des catalyseurs Fischer-Tropsch est très sensible aux conditions réactionnelles [20]. En faisant varier les conditions de travail, la formation de différentes espèces à base de cobalt (cobalt cfc, cobalt hc, carbures, oxydes) a été identifiée et corrélée aux modifications importantes des performances catalytiques révélées par les mesures en ligne.

Ces résultats permettent de mieux cerner les espèces actives (cobalt métallique cfc ou hc) en synthèse Fischer-Tropsch et de mieux comprendre les phénomènes de désactivation au cours de la réaction, ce qui devrait permettre d'augmenter la durée de vie des catalyseurs.

Étude sur des catalyseurs modèles : EXAFS en incidence rasante

La conception raisonnée d'un matériau catalytique peut être facilitée par des approches « modèles », dont la plus connue est l'approche dite « science des surfaces », introduite au début du siècle dernier par Langmuir et largement développée depuis, notamment par Gerhard Ertl et son équipe [21]. Cette approche vise à simplifier un catalyseur réel en utilisant des systèmes chimiques modèles (le plus souvent des supports plans monocristallins) capables de reproduire le comportement d'une particule métallique ou d'une surface pulvérulente de grande aire spécifique. L'exemple présenté ici développe cette approche science des surfaces en phase aqueuse : les méthodes d'élaboration du catalyseur classiquement utilisées sur poudres (imprégnation en solution aqueuse d'un précurseur métallique sur un support oxyde) sont conservées mais appliquées à des supports oxydes plans monocristallins.

Une technique de caractérisation adaptée : l'EXAFS en incidence rasante

La caractérisation de catalyseurs supportés modèles nécessite l'emploi de techniques extrêmement sensibles puisqu'il s'agit de sonder des espèces de surface très diluées

(environ 1 atome par nm^2) sur des supports plans de surface négligeable. La spectroscopie XAS est particulièrement bien adaptée puisqu'elle combine à la fois une bonne sensibilité et une utilisation possible dans des conditions expérimentales variables (pression, température). D'autre part, la spectroscopie XAS peut être rendue sensible à la surface en travaillant en incidence rasante, ceci additionné à la polarisation naturelle du faisceau synchrotron et à l'utilisation de systèmes orientés permet de sonder l'environnement de l'atome absorbeur dans les trois directions de l'espace (voir *encadré 3*).

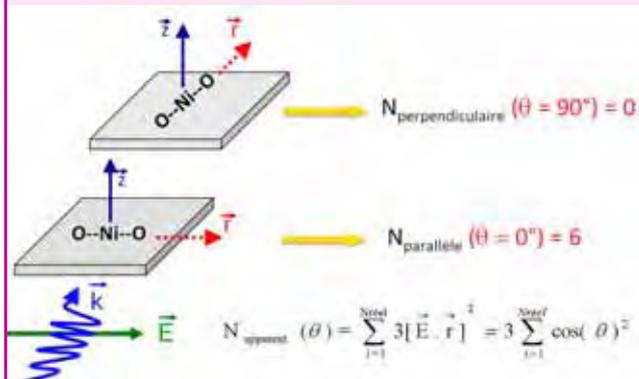
Encadré 3

EXAFS en incidence rasante

Étant donné la faible section efficace d'interaction entre les rayons X et la matière, la spectroscopie d'absorption de rayons X n'est pas connue pour être une technique de surface mais plutôt de volume ; néanmoins la spectroscopie XAS peut être rendue sensible à la surface en travaillant en incidence rasante. En effet, en dessous d'un angle critique, les rayons X ne sont pas réfractés par la surface du matériau mais totalement réfléchis : c'est la réflexion totale externe. Cette variante de l'EXAFS classique est alors appelée GI-EXAFS (pour « grazing-incidence EXAFS ») [a] ou PTRF-XAFS (pour « polarization-dependent total reflection fluorescence EXAFS ») [b]. Dans ce cas, la détection du signal se fait le plus souvent en mode fluorescence. Une autre variante existe, à savoir le Refl EXAFS [c], pour lequel la réflexion totale est mesurée au lieu de la fluorescence.

L'utilisation du rayonnement synchrotron et de systèmes monocristallins orientés permet de mettre à profit la polarisation naturelle du faisceau synchrotron pour sonder l'environnement de l'atome absorbeur dans les différentes directions de l'espace. Le paramètre le plus sensible à l'effet de la polarisation est le nombre de voisins N mesuré. En effet, N apparent dépend de l'orientation de l'échantillon par rapport au vecteur champ électrique du faisceau X incident et pourra être différent du nombre de voisins réels de l'atome absorbeur (voir *figure*). Dans l'exemple de cette figure, le N mesuré sera trois fois supérieur au N réel lorsque la direction de la liaison absorbeur-rétrodiffuseur est parallèle à celle du vecteur champ électrique. Par contre, N sera nul si la direction de la liaison est perpendiculaire à celle du vecteur champ électrique.

- [a] Brown G.E. Jr., Trainor T.P., Chaka A.M., *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces*, A. Nilsson, L.G.M. Pettersson, J.K. Nørskov (eds), Elsevier, 2008, p. 457-509.
 [b] Chun W.J., Asakura K., Iwasawa Y., Anisotropic ordering of Mo species deposited on $TiO_2(110)$ characterized by polarization-dependent total reflection fluorescence EXAFS (PTRF-EXAFS), *Catal. Today*, 2001, 66, p. 97.
 [c] D'Acapito F., Davoli I., Ghigna P., Mobilio S., The ReflEXAFS station at the GILDA beamline (BM08) of ESRF, *J. Synchrotron Rad.*, 2003, 10, p. 260.



Effet de la polarisation du rayonnement synchrotron sur le nombre N apparent de voisins mesurés en EXAFS dans le cas hypothétique d'un atome de nickel (absorbeur) entouré de deux atomes d'oxygène (rétrodiffuseurs).

θ est l'angle entre le vecteur champ électrique (\vec{E}) et la direction de la liaison absorbeur-rétrodiffuseur (\vec{r}).

Une étude de cas : le système Ni/Al₂O₃

Nous présentons ici la caractérisation de catalyseurs à base de nickel déposé sur alumine γ (Ni/Al₂O₃), systèmes catalytiques qui trouvent des applications dans les procédés d'hydrogénation ou de production de gaz de synthèse (CO + H₂). Le support est modélisé par de l'alumine α sous forme plane et monocristalline (« wafer »). Le nickel a été déposé à partir d'une solution de nitrate de nickel sur ces wafers d'alumine α exposant les plans (1 $\bar{1}$ 02) ou (0001). Les expériences EXAFS au seuil K du Ni ont été réalisées et reproduites sur trois lignes EXAFS différentes : BM08 (Gilda) et BM30B (Fame) à l'ESRF et Diffabs à SOLEIL.

Le signal EXAFS (figure 7a) du wafer (1 $\bar{1}$ 02) orienté parallèlement au vecteur champ électrique du rayonnement synchrotron montre des battements multiples (à 5,0 et 7,5 Å⁻¹) indiquant la présence de plusieurs couches de voisins. Au contraire, le signal EXAFS obtenu pour une orientation perpendiculaire à la surface consiste en une oscillation unique indiquant la présence d'un seul type de voisins. Ces conclusions sont confirmées par la TF du signal EXAFS (figure 7b) qui montre la présence d'un pic de seconds voisins (vers 2,8 Å) largement plus intense pour une orientation parallèle. L'affinement du spectre EXAFS montre que la première couche est due à des voisins oxygène. La seconde couche, par contre, est due à des voisins nickel situés à une distance de 3,1 Å qui sont au nombre de 6 pour la polarisation parallèle et 0,8 pour la polarisation perpendiculaire. La distance Ni-Ni et le nombre de voisins observés pour la polarisation parallèle sont en accord avec la précipitation d'hydroxyde de nickel Ni(OH)₂ sur la surface. Le fort effet de polarisation observé semble indiquer que cette précipitation se fait de manière orientée et parallèle à la surface (1 $\bar{1}$ 02) de l'alumine α . En fait, l'hydroxyde de nickel adopte une structure de type brucite (Mg(OH)₂) avec des feuillettes Ni(OH)₂ empilés selon l'axe (001). Le signal EXAFS et sa dépendance à la polarisation montre donc que l'hydroxyde de nickel Ni(OH)₂ précipite avec l'axe (001) perpendiculaire à la surface en accord avec l'observation d'un nombre de voisins nickel proche de 0 pour la configuration perpendiculaire. L'effet de polarisation du wafer (1 $\bar{1}$ 02) est également observé sur les structures XANES du spectre d'absorption (voir figure 8). Pour confirmer que cet effet de polarisation des structures XANES est également dû à une précipitation parallèle de l'hydroxyde de nickel sur la surface (1 $\bar{1}$ 02) de l'alumine α , nous avons calculé au moyen du programme FDMNES [22] les spectres XANES de l'hydroxyde de nickel selon les directions (001) et (100). Le spectre XANES expérimental, lorsque le wafer (1 $\bar{1}$ 02) est orienté perpendiculairement au vecteur champ électrique du rayonnement synchrotron, est similaire à celui obtenu par modélisation du solide (Ni(OH)₂) selon la direction (001), alors

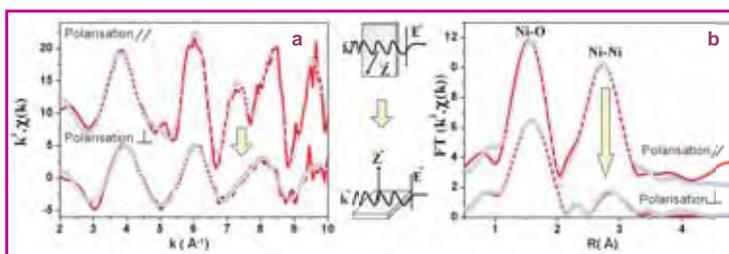


Figure 7 - (a) Spectres EXAFS au seuil K du Ni (pondéré par k^3) et (b) transformées de Fourier correspondantes de l'échantillon obtenu par dépôt de Ni^{II} sur la face (1 $\bar{1}$ 02) de l'alumine α pour les polarisations parallèle et perpendiculaire.

En trait plein rouge le spectre expérimental et en cercle bleu l'affinement.

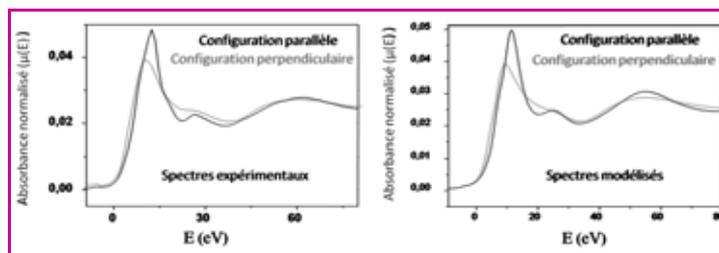


Figure 8 - Spectres XANES expérimentaux au seuil K du nickel de l'échantillon obtenu par dépôt de Ni^{II} sur la face (1 $\bar{1}$ 02) de l'alumine α pour les polarisations parallèle et perpendiculaire et spectres XANES calculés au moyen du programme FDMNES.

que le spectre XANES expérimental, lorsque le wafer (1 $\bar{1}$ 02) est en configuration parallèle, est similaire au spectre XANES théorique du Ni(OH)₂ selon la direction (100) (voir figure 8). Ceci est donc en parfait accord avec le résultat EXAFS confirmant ainsi une précipitation orientée et parallèle de Ni(OH)₂ sur la surface (1 $\bar{1}$ 02) de l'alumine α . Ces résultats obtenus sur surfaces planes doivent permettre une meilleure compréhension des phénomènes intervenant lors de l'imprégnation de supports pulvérulents et ainsi de contrôler la taille des particules métalliques de nickel obtenues lors de l'activation du catalyseur par réduction [23].

L'exemple développé ici montre qu'une approche modèle, à partir de supports plans (alumine α) présentant un nombre limité de sites parfaitement identifiés, permet une description, à l'échelle moléculaire, des interactions support-adsorbat. L'utilisation de la spectroscopie XAS permet à la fois de s'affranchir des conditions d'ultraviolette généralement requises dans une démarche de type science des surfaces et de profiter de la polarisation du rayonnement synchrotron pour apporter des renseignements structuraux complémentaires.

Conclusions et perspectives

L'essor des techniques spectroscopiques durant les trois dernières décennies a permis d'aborder la caractérisation des catalyseurs dans un cadre qui a régulièrement progressé avec l'amélioration de la sensibilité des appareils et le développement de cellules de traitement et de réaction de mieux en mieux adaptées aux contraintes de la catalyse, allant des expérimentations initiales *ex situ* jusqu'au mode *operando* bien validé de nos jours. Les techniques associées au rayonnement synchrotron et en particulier l'EXAFS et le XANES ont pleinement contribué à cet essor et sont même devenues incontournables. En effet, elles permettent de sonder la structure locale sans avoir besoin de l'ordre à longue distance qui est souvent absent dans les phases actives des catalyseurs hétérogènes. Ces catalyseurs sont par exemple souvent constitués de monocouches et/ou de nanoparticules (sous forme oxyde, sulfure ou métallique) supportées qui se prêtent mal à la caractérisation par diffraction des rayons X.

D'autre part, la gamme des énergies accessibles sur la plupart des synchrotrons permet de sonder tous les métaux de transition utiles en catalyse hétérogène, couvrant ainsi une palette très large des besoins. Il s'agit en outre de rayons X de haute énergie, qui permettent de travailler sous des environnements complexes (flux de gaz, haute température) autorisant les études *in situ* et *operando* indispensables pour élucider la structure des phases actives des catalyseurs pendant l'acte catalytique. La spectroscopie d'absorption de rayons X est donc une technique complémentaire des spectroscopies moléculaires telles que la spectroscopie de

diffusion Raman ou la spectroscopie d'absorption infra-rouge, la combinaison de ces techniques fournissant une compréhension poussée des systèmes catalytiques. Des couplages sont maintenant possibles et ont d'ailleurs été réalisés (Raman-EXAFS, HRPD-EXAFS...), permettant dès lors des analyses simultanées. Le couplage avec des calculs *ab initio*, que ce soit l'optimisation de la structure des modèles ou le calcul des spectres XANES, permet souvent d'affiner l'interprétation des résultats obtenus.

Une autre dimension importante est celle de la résolution temporelle, avec le développement récent des méthodologies du Quick-EXAFS qui permettent aujourd'hui d'obtenir des informations spectrales sur des échelles de temps très courtes, donnant ainsi accès à des études résolues dans le temps. Il devient dès lors envisageable d'étudier les systèmes catalytiques en régime transitoire, par exemple lors de modifications du régime gazeux des réactifs, et d'associer ces données aux changements de performances catalytiques identifiés grâce à des mesures en ligne par chromatographie en phase gaz ou spectrométrie de masse. La construction d'une nouvelle ligne dédiée à ces études résolues dans le temps (ROCK, acronyme de « Rocking Optics for Chemical Kinetics ») est d'ores et déjà programmée au synchrotron SOLEIL. Cette ligne ouvrira des perspectives nouvelles pour la caractérisation de la réactivité de ces catalyseurs et l'étude des mécanismes réactionnels. En particulier, la configuration prévue devrait permettre de caractériser de manière simultanée (ou à très faible intervalle de temps) deux seuils d'absorption différents, répondant ainsi à un défi supplémentaire qui est celui de l'analyse conjointe de deux (ou plus) métaux de transition différents lorsque ceux-ci sont présents simultanément sur un même catalyseur, comme cela est souvent le cas.

Enfin des études sur systèmes modèles sont indispensables pour la compréhension fine des phénomènes mis en jeu à toutes les étapes de la vie d'un catalyseur, de sa synthèse à sa désactivation en passant par sa réactivité. Nous avons cité l'absorption de rayons X en incidence rasante pour mieux comprendre l'interaction phase active-support, mais d'autres travaux sont effectués en diffraction et en diffusion de surface [24]. Les récentes études en photoémission à pression ambiante [25] devraient également déboucher sur des potentialités prometteuses, en permettant d'obtenir des informations non plus uniquement sur la phase active, mais aussi sur les adsorbats et les intermédiaires de réactions catalytiques.

Les auteurs remercient l'Agence Nationale de la Recherche pour le financement du projet « Spectroscopie d'Absorption X Operando » (SAXO, ANR-07-BLAN-0265-02).

Références

- [1] Joly Y., X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation, *Phys. Rev. B*, **2001**, 63, p. 125120.
- [2] Sinfelt J.H., Via G.H., Lytle F.W., Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) of supported platinum catalysts, *J. Chem. Phys.*, **1978**, 68, p. 2009.
- [3] Stern E.A., Theory of the extended X-ray absorption fine structure, *Phys. Rev. B*, **1974**, 10, p. 3017.
- [4] Clausen B.S., Topsøe H., Candia R., Villadsen J., Lengeler B., Als-Nielsen J., Christensen F., Extended X-ray absorption fine structure study of cobalt-molybdenum hydrodesulfurization catalysts, *J. Phys. Chem.*, **1981**, 85, p. 3868.
- [5] de Boer M., van Dillen A.J., Koningsberger D.C., Geus J.W., The structure of highly dispersed SiO₂-supported molybdenum oxide catalysts during sulfidation, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, p. 7862.
- [6] Calais C., Matsubayashi N., Geantet C., Yoshimura Y., Shimada H., Nishijima A., Lacroix M., Breyse M., Crystallite size determination of highly dispersed unsupported MoS₂ catalysts, *J. Catal.*, **1974**, 130, p. 1998.
- [7] Shido T., Prins R., Why EXAFS underestimated the size of small supported MoS₂ particles, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, p. 8426.

- [8] Plazenet G., Cristol S., Paul J.-F., Payen E., Lynch J., Sulfur coverage and structural disorder in γ -alumina-supported MoS₂ crystallites: an *in situ* EXAFS study, *PhysChemChemPhys*, **2001**, 3, p. 246.
- [9] Greegor R.B., Lytle F.W., Morphology of supported metal clusters: Determination by EXAFS and chemisorption, *J. Catal.*, **1980**, 63, p. 576.
- [10] Nielsen L.P., Christensen S.V., Topsøe H., Clausen B.S., Changes in metal-sulfur bond energy in promoted and unpromoted molybdenum catalysts, *Catal. Lett.*, **2000**, 67, p. 81.
- [11] Geantet C., Soldo Y., Glasson C., Matsubayashi N., Lacroix M., Proux O., Ulrich O., Hazemann J.-L., *In-situ* QEXAFS investigation at Co K-edge of the sulfidation of CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts, *Catal. Lett.*, **2001**, 73, p. 95.
- [12] Thomazeau C., Geantet C., Lacroix M., Harlé V., Benazeth S., Marhic C., Danot M., Two cation disulfide layers in the W_xMo_(1-x)S₂ lamellar solid solution, *J. Solid State Chem.*, **2001**, 160, p. 147.
- [13] Breyse M., Cattenot M., Kougiouas V., Lavalley J.-C., Mauge F., Portefaix J.-L., Zotin J.-L., Hydrogenation properties of ruthenium sulfide clusters in acidic zeolites, *J. Catal.*, **1997**, 168, p. 143.
- [14] Blanchard J., Bando K.K., Matsui T., Harada M., Breyse M., Yoshimura Y., Ruthenium sulfide clusters in acidic zeolites: *In situ* XAS characterization during sulfidation and reaction, *Appl. Catal. A: General*, **2007**, 322, p. 98.
- [15] Groust J.F., Pommier C., Stievano L., Villain F., Giorgetti C., Baudet F., Massiani P., Real time monitoring of the evolution of Ni²⁺ environment in faujasite upon rehydration by *in situ* dispersive-EXAFS, *Catal. Lett.*, **2005**, 102(3-4), p. 257.
- [16] Guesmi H., Costa D., Berthomieu D., Massiani P., Nickel coordination to lattice oxygens in basic LSX, X and Y sodium faujasites: A DFT study, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115(13), p. 5607.
- [17] Iglesia E., Reyes S.C., Madon R.J., Soled S.L., Selectivity control and catalyst design in the Fischer-Tropsch synthesis: Sites, pellets, and reactors, *Adv. Catal.*, **1993**, 39, p. 221.
- [18] Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P., Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, p. 1692.
- [19] Ben Boubaker H., Mhamdi M., Marceau E., Khaddar-Zine S., Ghorbel A., Che M., Ben Taarit Y., Villain F., Effect of water on cobalt speciation during solid-state synthesis of Co²⁺/ZSM5 catalysts: Quantitative study by TPR and XAS, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2006**, 93, p. 62.
- [20] Karaca H., Safonova O.V., Chambrey S., Fongarland P., Roussel P., Griboval-Constant A., Lacroix M., Khodakov A.Y., Structure and catalytic performance of Pt-promoted alumina-supported cobalt catalysts under realistic conditions of Fischer-Tropsch synthesis, *J. Catal.*, **2011**, 277, p. 14.
- [21] http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2007
- [22] www.neel.cnrs.fr/fdmnes
- [23] Carrier X., Marceau E., Che M., Physical techniques and catalyst preparation: Determining the interactions of transition-metal complexes with oxide surfaces, *Pure Appl. Chem.*, **2006**, 78, p. 1039.
- [24] Saint-Lager M.-C., Jugnet Y., Dolle P., Piccolo L., Baudoing-Savoie R., Bertolini J.-C., Bailly A., Robach O., Walker C., Ferrer S., Pd₉Ni₉₂(1 1 0) surface structure from surface X-ray diffraction. Surface evolution under hydrogen and butadiene reactants at elevated pressure, *Surf. Sci.*, **2005**, 587, p. 229.
- [25] Blum H., Havecker M., Kleimenov M.E., Schlögl R., Teschner D., Bukhtiyarov V.I., Ogletree D.F., Salmeron M., Methanol oxidation on a copper catalyst investigated using *in situ* X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, p. 14340.



E. Payen

Edmond Payen (auteur correspondant) et **Sylvain Cristol** sont professeurs respectivement à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille et à l'Université de Lille 1. **Élise Berrier** est chargée de recherche au CNRS, **Anne Griboval-Constant**, maître de conférences à l'Université de Lille 1, **Andrei Khodakov**, directeur de recherche au CNRS, et **Asma Tougerti** et **Jingping Hong**, post-doctorants. Ils appartiennent à l'Unité de catalyse et chimie du solide¹.

Laurent Barthe est assistant ingénieur et **Valérie Briois**,

directrice de recherche CNRS, au synchrotron SOLEIL².

Juliette Blanchard est chargée de recherche au CNRS, **Xavier Carrier** et **Michel Che**, professeurs, **Camille La Fontaine**, post-doctorant, **Éric Marceau**, maître de conférences, et **Pascale Massiani**, directrice de recherche au CNRS, à l'Université Pierre et Marie Curie au Laboratoire de Réactivité de Surface³.

Yves Joly est directeur de recherche au CNRS à l'Institut Néel, Grenoble⁴.

¹ Unité de Catalyse et Chimie du Solide, UMR CNRS 8181, Université Lille 1, Bât. C3, Cité scientifique, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex.
Courriel : edmond.payen@univ-lille1.fr

² Synchrotron SOLEIL, L'orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP 48, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex.

³ Laboratoire de Réactivité de Surface, UMR CNRS 7197, Université Pierre et Marie Curie, 3 rue Galilée, F-94200 Ivry-sur-Seine.

⁴ Institut Néel, UPR CNRS 2940, Université Joseph Fourier, 25 rue des Martyrs, BP 166, F-38042 Grenoble Cedex 9.

Suivi *in situ* des réactions de surface par spectroscopie de photoémission induite par rayons X

François Rochet, Jean-Jacques Gallet, Fabrice Bournel et Fausto Sirotti

- Résumé** Cet article présente les avancées récentes de la spectroscopie de photoémission induite par rayons X (XPS) dans le suivi des réactions de surface en temps réel à une échelle sub-seconde, et en présence d'une phase gazeuse, jusqu'à des pressions proches de l'ambiante. Ces progrès sont illustrés par des exemples tirés d'expériences récemment réalisées auprès de sources de lumière synchrotron, en soulignant les perspectives nouvelles qui s'ouvrent en catalyse et en chimie environnementale.
- Mots-clés** **Réactivité, surface, rayonnement synchrotron, spectroscopies électroniques, mesures *in situ*, temps réel, pression proche de l'ambiante.**
- Abstract** ***In situ* study of surface reactions by X-ray photoemission spectroscopy**
Recent advances in X-ray photoemission spectroscopy (XPS) in the monitoring of surface reactions in real time on a sub-second scale and in the presence of a gas phase, up to pressures close to the ambient, are presented in this article. These developments are illustrated with examples from recent experiments conducted with synchrotron light sources, and underline the new prospects in catalysis and environmental chemistry.
- Keywords** **Reactivity, surface, synchrotron radiation, electron spectroscopies, *in situ* measurements, real time, near ambient pressure.**

Les nouvelles frontières de la spectroscopie de photoémission induite par rayons X

La science des surfaces est une discipline en renouvellement constant. Si elle est déjà mobilisée pour traiter un grand nombre de questions posées par la science des matériaux, la physique et la chimie, elle aborde aujourd'hui des domaines de recherche inédits dans les sciences de l'environnement et dans les sciences du vivant. Dans l'arsenal des techniques de surface, la spectroscopie de photoémission induite par rayons X (« X-ray photoelectron spectroscopy », XPS) occupe une place de choix [1]. Il s'agit d'une technique « photon entrant-électron sortant » : un photon incident d'énergie $h\nu$ arrache de la matière un électron d'énergie de liaison E_B . L'énergie de liaison d'un niveau de cœur d'un atome donné (synonyme d'énergie d'ionisation si l'énergie de référence est le niveau du vide) est simplement la différence entre l'énergie de l'état ionisé de cœur et celle de l'atome dans l'état fondamental. La conservation de l'énergie impose que $E_B = h\nu - E_K$, où E_K est l'énergie cinétique de l'électron sortant⁽¹⁾, mesurée par un analyseur électrostatique. L'énergie de liaison E_B d'un niveau de cœur est caractéristique d'un élément et sensible à son environnement chimique⁽²⁾. La XPS est aussi, et avant tout, une technique de surface. En effet, la probabilité qu'un photoélectron émis à une profondeur d puisse atteindre la surface sans subir de chocs inélastiques est égale à $e^{-d/\lambda}$, où λ est le libre parcours moyen inélastique des électrons dans le solide étudié. La valeur de λ conditionne la sensibilité à la surface : plus λ est petit, plus la sensibilité à la surface est grande (95 % des photoélectrons proviennent d'une profondeur inférieure à 3λ). Or λ est une

fonction de E_K : pour E_K variant entre 30 et 1 400 eV, λ varie entre $\sim 0,4$ nm (valeur minimum) et $\sim 2,1$ nm dans un matériau comme le silicium. Pour un niveau atomique d'énergie de liaison E_B donnée, il suffit de changer l'énergie excitatrice $h\nu$ (ce qui est possible avec des sources synchrotron) pour faire varier E_K ($E_K = h\nu - E_B$) et adopter la valeur de λ la plus pertinente pour l'expérience envisagée.

Dans le cadre d'un redéploiement de la science des surfaces vers de nouveaux objets, qu'attend-on de la XPS ? La « feuille de route » des spectroscopies électroniques a été définie dès 1998 par un groupe de prospective scientifique de « l'Advanced Light Source », la machine synchrotron de Berkeley. L'un des thèmes privilégiés était la spectroscopie à haute pression et à des échelles de temps courtes (« spectroscopy at higher pressures and shorter time scales »). « *It is clearly necessary to develop methods for carrying out both photon-in/photon-out and photon-in/electron-out spectroscopies at the highest possible in-situ pressures (from 1 Torr to 1 atm), and on the fastest time scales (1 sec down to picoseconds).* »

Dans la dernière décennie, la spectroscopie XPS a su répondre (du moins partiellement) aux défis posés par la « feuille de route » de l'Advanced Light Source, et ce, essentiellement dans le contexte de l'utilisation du rayonnement synchrotron. Cet article présente spécifiquement les développements récents de photoémission résolue en temps (mesures de cinétiques dans la gamme sub-seconde), réalisés dans le contexte d'une ligne de lumière synchrotron opérant dans la gamme des X-mous (la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL). Il donne aussi une description de la future machine XPS fonctionnant à pression proche de l'ambiante (20 mbar), prochainement installée sur TEMPO.

Photoémission *in situ* résolue en temps : suivi de cinétiques réactionnelles

Dans ce type d'expérience, on cherche à suivre les modifications d'un pic de photoémission d'un niveau de cœur donné lors d'une expérience où l'état de la surface se modifie dans le temps. Il peut s'agir d'une réaction de la surface avec un gaz, ou encore d'une expérience de désorption programmée thermiquement.

Commençons par examiner les aspects temporels. L'acquisition rapide de spectres de cœur nécessaires pour le suivi *in situ* des réactions chimiques implique l'utilisation de hauts flux de photons, ce qui peut être obtenu sur site synchrotron⁽³⁾. Il faut aussi des spectromètres lumineux. Les spectromètres d'électrons modernes, de type hémisphérique, sont équipés d'une détection multicanaux. Ne présentant pas de fente de sortie, ils exploitent la dispersion en énergie des photoélectrons. En mode fixe (*i.e.* sans balayage de tension des lentilles accélératrices/retardatrices placées en avant de l'analyseur hémisphérique), les spectres apparaissent dans une fenêtre énergétique proportionnelle à l'énergie de passage (typiquement 10 % de l'énergie de passage). Cette fenêtre est révélée par un détecteur de type « multi-channel plate » (MCP), suivi d'une caméra CCD [2] ou d'un révélateur à ligne à retard (« delay line detector », DLD [3]). De tels appareils permettent d'obtenir des spectres à une échelle de temps de l'ordre de 10 s, en utilisant les logiciels d'acquisition standards fournis par les constructeurs (l'étape limitante est essentiellement l'écriture des fichiers de spectres).

Examinons maintenant une expérience type d'interaction gaz/surface réalisée avec un spectromètre de photoémission « classique », pour lequel la pression maximale d'utilisation ne peut dépasser 10^{-7} mbar pour des raisons de protection du matériel (le cas particulier des spectromètres conçus spécialement pour fonctionner à des pressions « proches de l'ambiante » sera traité plus loin). À une pression de 10^{-8} mbar, il faut environ 100 s pour saturer la surface lorsque la probabilité de collage est proche de 1⁽⁴⁾. Pour ces vitesses, une fréquence d'acquisition des spectres de photoémission de l'ordre de 0,1 Hz (un spectre toutes les 10 s) est suffisante pour suivre l'évolution d'une réaction chimique.

La *figure 1* montre une expérience de XPS en temps réel visant à suivre l'adsorption d'une amine tertiaire, la triéthylamine (TEA), à la surface du silicium propre reconstruite Si(001)-2x1. La pression est de 10^{-8} mbar et la température du substrat de 300 K. Le spectre de la *figure 1a* (obtenu après une exposition de 1 320 s) présente deux pics de photoémission, l'un centré à 401,6 eV (caractéristique d'une adsorption moléculaire par liaison dative), l'autre à 399 eV (caractéristique d'un mode dissocié résultant de la rupture d'une liaison N-C). On mesure les spectres en mode fixe (énergie de passage de 200 eV, fenêtre de 12 eV), à une fréquence d'acquisition d'un spectre toutes les dix secondes, en utilisant le logiciel d'acquisition du constructeur de l'appareil. Puis on intègre les intensités de photoémission dans la fenêtre d'énergie correspondant aux modes « liaison dative » et « dissocié ». On peut alors tracer les cinétiques de chacun de ces modes d'adsorption en fonction du temps (*figure 1b*). On voit clairement que dans le régime initial d'adsorption, la molécule préfère le mode non dissocié (liaison dative), mais que lorsque l'on s'approche de la saturation, les modes non dissociés et dissociés ont sensiblement le même poids. Ce qui est remarquable, c'est

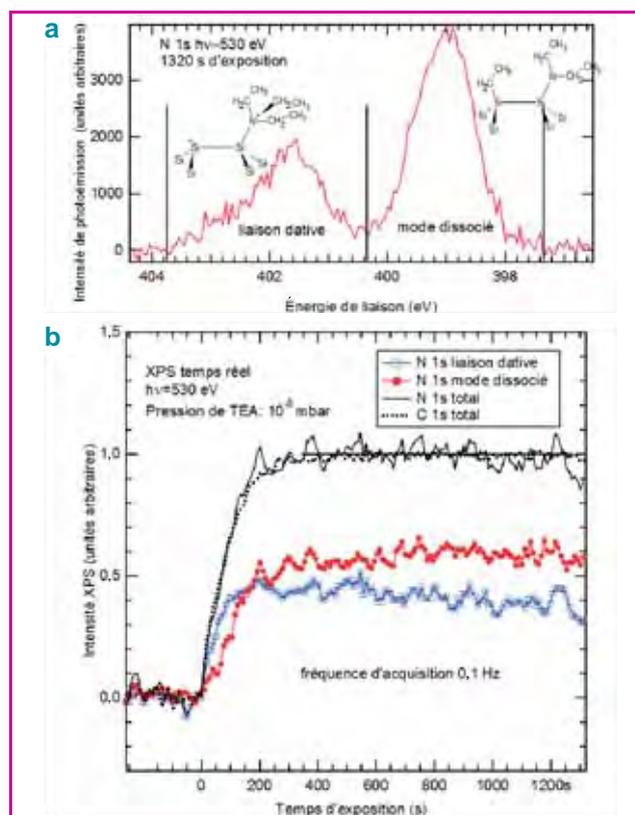


Figure 1 - (a) Spectre de photoémission N 1s de la triéthylamine (TEA). (b) Intensité N 1s intégrée dans les fenêtres 403,8-400,4 eV (mode datif), 400,4-397,4 eV (mode dissocié), intensité totale, comparaison avec l'intensité C 1s totale.

que le mode dissocié augmente au dépend du mode non dissocié alors que la saturation a été atteinte. Cette transformation n'a été observée qu'en présence de la phase gazeuse. Seule une expérience *in situ* en temps réel peut mettre en évidence ce phénomène.

Toutefois, d'autres applications de la technique nécessitent d'acquérir des spectres à des fréquences plus élevées que 0,1 Hz. L'enregistrement de spectres à des échelles de temps sub-seconde nécessite une détection de type DLD, une électronique et des logiciels d'acquisition *ad hoc* [4]. C'est le cas des expériences de photoémission programmées thermiquement (« thermally programmed X-ray photoemission spectroscopy », TP-XPS) pour lesquelles les rampes de température T doivent varier de plusieurs ordres de grandeur, de façon à extraire les énergies d'activation des phénomènes étudiés en fonction du taux de recouvrement de la surface par les adsorbats (méthode de Taylor-Weinberg [5]). Nous ne discuterons pas ici en détail des aspects énergétiques, mais nous nous concentrerons surtout sur les aspects liés à la mesure.

Sur la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL, nous avons récemment examiné la désorption thermique d'une couche ultramince d'oxyde de silicium (deux monocouches d'oxygène) formée à la surface Si(111) : la surface perd son oxygène par formation de SiO volatil. Avec des rampes T comprises entre ~ 4 °C/s et ~ 100 °C/s, la disparition de l'oxyde se déroule sur des temps caractéristiques compris entre ~ 10 et $\sim 0,5$ s. Nous avons mesuré en mode fixe (énergie de passage de 100 eV, fenêtre d'énergie cinétique de 6,27 eV, 306 canaux d'énergie, soit un pas en énergie de ~ 20 meV) des spectres Si 2p avec un temps d'acquisition de 25 ms par spectre et une fréquence de 20 Hz (un spectre est

mesuré toutes les 50 ms). La courbe continue rouge de la *figure 2* est le spectre Si 2p d'une surface de silicium Si(111)-7×7 propre, mesuré avec un temps d'acquisition de 25 ms, mais ramené à 102 canaux d'énergie (pas en énergie de 61 meV). La statistique est suffisante pour identifier clairement le pic correspondant au silicium élément. Toutefois, si l'on souhaite avoir des spectres ayant une meilleure statistique, par exemple pour les analyser par une procédure d'ajustement, il convient de les sommer par « paquets ». Dans la pratique, il faudra faire un compromis entre la durée d'acquisition par spectre et l'exploitabilité de l'information chimique.

Les courbes en points rouges de la *figure 2* montrent l'évolution de la surface soumise à une rampe de température $T \sim 20^\circ\text{C/s}$. Les spectres, obtenus en mode fixe, sont présentés sur 102 canaux. Dans le souci d'améliorer la statistique, chaque courbe est la somme de dix spectres acquis chacun pendant 25 ms (le temps total d'acquisition par courbe est donc de 0,25 s). Si l'on s'était contenté d'intégrer les intensités dans les fenêtres Si^{4+} , sous-oxydes (Si^{n+} ($n < 4$)) [6] et Si substrat (Si^0), on aurait pu conserver la fréquence de prise de spectre de 20 Hz et tracer les intensités en fonction du temps avec un pas temporel de 50 ms. On voit que la surface est nettoyée de son oxyde en moins de 3 s. L'information cruciale contenue dans ces spectres est que la répartition relative des états d'oxydation Si^{1+} à Si^{4+} ne change pas, même si leur poids spectral diminue : les sous-oxydes et l'état d'oxydation Si^{4+} (SiO_2)

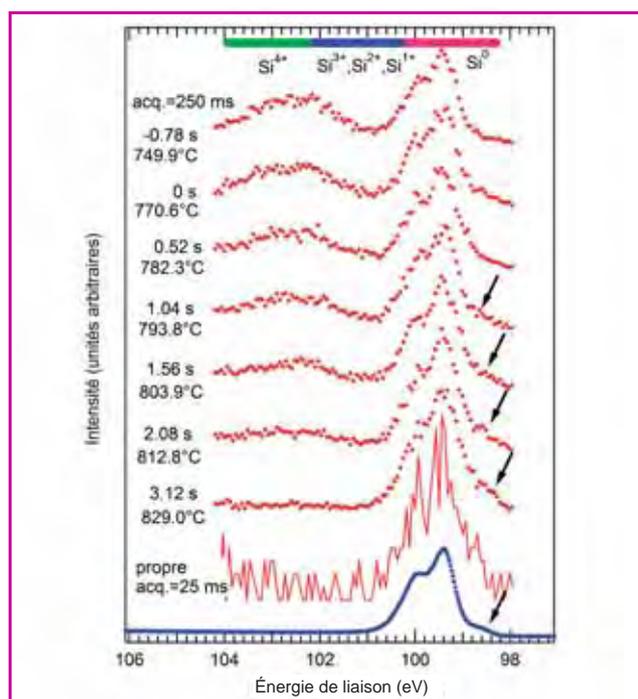


Figure 2 - Les courbes tracées en points rouge sont les spectres Si 2p de la surface Si(111) oxydée (deux monocouches d'oxygène) soumise à une rampe de température $T \sim 20^\circ\text{C/s}$ (mode fixe, fenêtre d'énergie de 6,27 eV, nombre de canaux égal à 102 ; chaque courbe est la somme de dix spectres acquis chacun pendant 25 ms, soit un temps total d'acquisition de 250 ms). Les composantes de l'oxyde (Si^{4+}) et des sous-oxydes (Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+}) et du silicium élément (substrat, Si^0) sont situées dans les fenêtres d'énergie de liaison indiquées. La flèche indique la position des états de surface (« restatoms ») du silicium propre reconstruit 7×7. La courbe continue rouge correspond au spectre de la surface propre acquis en mode fixe en 25 ms. La courbe en points bleus est celle obtenue en mode « balayage des lentilles d'entrée ». Dans tous les cas, l'énergie des photons est égale à 210 eV et l'angle de sortie des photoélectrons est de 45° .

disparaissent en même temps, alors que les calculs théoriques montrent que l'énergie de désorption des sous-oxydes Si^{1+} et Si^{2+} est très inférieure à celle de Si^{4+} [7]. On voit aussi l'apparition d'états de surface (flèche) (attribués aux « restatoms » [6]), prouvant ainsi que le départ de l'oxygène permet à la surface de se reconstruire 7×7.

XPS à pression proche de l'ambiante

La spectroscopie de photoémission a été jusqu'à une date récente une technique mise en œuvre essentiellement dans des conditions d'ultra haut vide (pressions inférieures à 10^{-10} mbar). Le but recherché était en fait de maintenir les surfaces *aussi propres que possible* pour étudier leurs propriétés structurales (reconstructions) et électroniques.

Toutefois, la XPS est un remarquable outil pour suivre la réactivité chimique d'une surface. Jusqu'à une époque récente, les étapes élémentaires des réactions de surface ont été étudiées grâce à des expériences effectuées à très basse pression (10^{-7} - 10^{-10} mbar). Or l'une des motivations principales des études des réactions gaz-surface est l'importance industrielle de la catalyse hétérogène, qui s'effectue à pression ambiante ou à des pressions supérieures. Il est clair que la présence d'une phase gazeuse surmontant la surface étudiée modifie la donne d'un point de vue thermodynamique⁽⁵⁾. En outre, la température de l'échantillon dans une expérience à basse pression doit être très faible, si le taux de couverture moléculaire doit rester le même que celui obtenu à haute pression. Bien qu'un haut taux de couverture (comparable à celui obtenu à pression ambiante) puisse être obtenu à basse pression en abaissant la température, les structures formées peuvent être différentes dans les deux cas. En effet, à pression et température élevées, les structures formées sont en équilibre avec la phase gazeuse, tandis qu'à basse température, les structures peuvent se retrouver cinétiquement « congelées ». La question du *fossé de pression* (doublée du *fossé de température*) a donc motivé la construction d'appareillages de photoémission pouvant fonctionner à des pressions proches de l'ambiante (« near ambient pressure XPS », NAP-XPS). Le but à atteindre était une pression maximale de travail de l'ordre de 25 mbar. Cette valeur correspond à la pression de vapeur saturante de l'eau à $\sim 20^\circ\text{C}$ (humidité relative de 100 %), d'où la terminologie souvent employée de *photoémission en conditions environnementales*, ou même de *photoémission environnementale*.

Examinons maintenant les problèmes posés par la présence d'une phase gazeuse surmontant la surface. Un problème crucial est la diffusion inélastique par la phase gaz des photoélectrons provenant du solide. Typiquement, dans l'oxygène à une pression de 1 mbar, le libre parcours moyen inélastique Λ_g est égal à 0,04 cm (0,4 cm) pour des photoélectrons d'énergie cinétique E_K de 50 eV (1 000 eV). Sachant que dans une expérience classique de photoémission, la distance surface-analyseur est de l'ordre de 15 mm, le coefficient de transmission de la phase gaz est de 5×10^{-17} pour $\Lambda_g = 0,04$ cm et de 0,02 pour $\Lambda_g = 0,4$ cm. Comme Λ_g varie de façon inversement proportionnelle à la pression, il est facile de voir que dans les géométries classiques, la pression maximale autorisée permettant l'extraction de photoélectrons d'énergie $E_K \sim 1\,000$ eV est de l'ordre de 10^{-1} mbar ($\Lambda_g \sim 4$ cm). Toutefois, cette valeur ne tient pas compte de la nécessaire protection de l'analyseur et du détecteur d'électrons, qui limitent de fait la pression maximale d'utilisation à environ 10^{-6} mbar.

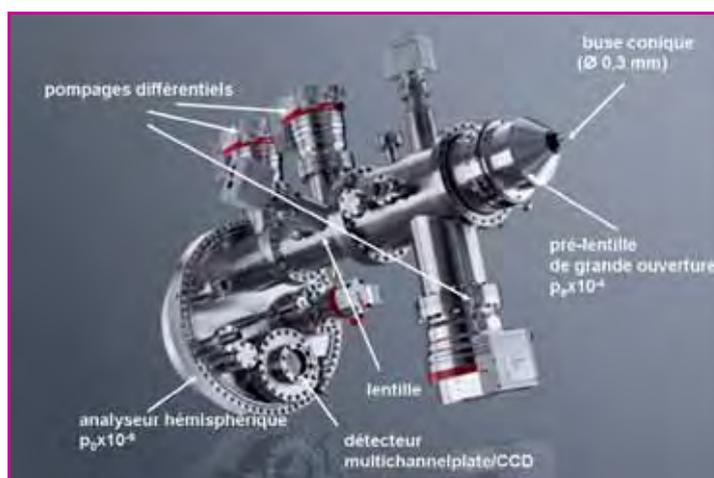


Figure 3 - Le spectromètre PHOIBOS 150 NAP de SPECS (Berlin). p_0 est la pression dans la chambre de réaction.

Pour pouvoir travailler à des pressions de l'ordre de la dizaine de mbar, il faudra donc (i) pomper efficacement le spectromètre et sa détection et (ii) rapprocher la surface de l'échantillon de l'entrée de l'analyseur d'électrons à des distances de l'ordre du mm (de l'ordre de Λ_g).

La solution adoptée par les constructeurs [8-9] est présentée dans la figure 3. Une buse conique percée d'un orifice de diamètre 0,3 mm plonge dans la chambre de réaction/analyse où règne une pression p_0 . Cette buse est suivie d'une pré-lentille de grande ouverture angulaire (destinée à recueillir le maximum d'électrons provenant de la surface) associée à un premier pompage différentiel, d'une lentille d'entrée et d'un analyseur hémisphérique classique, associés à un pompage différentiel efficace. La buse d'entrée et le pompage de la pré-lentille permettent de diviser la pression de travail p_0 par un facteur 10^4 , ce qui assure une bonne extraction des électrons. La pression au niveau de la détection est de neuf ordres de grandeur plus petite que la pression p_0 dans la chambre d'analyse (10^{-8} lorsque la pression de travail p_0 est de 10 mbar), ce qui garantit la durabilité du détecteur.

Le fait que les électrons soient extraits à travers un orifice de 0,3 mm placé à moins d'un mm de la surface impose que la tache X sur la surface soit très petite. Sur les lignes synchrotron, la source excitatrice est focalisée sur l'échantillon avec un diamètre de l'ordre de la centaine de μm ($< 100 \mu\text{m}$ sur la ligne TEMPO de SOLEIL). Ces petites taches permettent de profiter à plein de la grande ouverture angulaire du spectromètre. Le système d'introduction du faisceau synchrotron doit être lui-même associé à un pompage différentiel (et/ou à une fenêtre) pour conserver les conditions d'ultra haut vide dans la ligne de lumière.

Les applications des appareils de NAP-XPS (déjà présents sur différents sites synchrotron à Berkeley, Berlin, Lund) sont nombreuses. On peut citer : des études de réactions catalytiques ; des études de chimie environnementale – par exemple de surfaces d'halogénures alcalins et d'oxydes en conditions humides, ou de surfaces de glaces fondantes ; des études de surfaces de liquides ; des études relatives aux réactions chimiques conduisant à la croissance de couches minces (oxydation, dépôts CVD). Des articles de revue font le point des aspects instrumentaux et montrent l'intérêt de la méthode dans divers champs d'applications [10-13].

L'étude de la réaction catalytique d'un mélange $\text{CH}_3\text{OH}:\text{O}_2$ à la surface du cuivre (publiée en 2004 par

l'équipe de Robert Schlögl (Fritz Haber Institut, Berlin), pionnière dans le domaine de la NAP-XPS [14]) est paradigmatique de la technique. La figure 4 présente les spectres XPS O 1s, mesurés à $h\nu = 72 \text{ eV}$ (soit $E_K = 190 \text{ eV}$), dans des conditions dites « sensibles à la surface » (la valeur de E_K impose un λ de quelques \AA). Les énergies de liaison sont référencées par rapport au niveau de Fermi. On distingue clairement l'oxygène du substrat de l'oxygène de la phase gazeuse (marqués par l'indice g). Les composantes correspondant aux molécules de la phase gazeuse sont situées à une énergie de liaison plus grande que celles des atomes de la phase solide (le déplacement est d'au moins 2 eV). L'énergie d'ionisation d'un atome ou d'une molécule de la phase solide est en effet plus petite que celle d'un même atome dans la phase gazeuse (l'énergie de relaxation d'un trou de cœur est plus grande en phase solide qu'en phase diluée). Il est remarquable que les produits de réaction de la phase gazeuse présents entre la surface et l'orifice de la buse puissent être identifiés (CO_2 , H_2O , CH_2O). Leur énergie de liaison varie en fonction de l'état de la surface de l'échantillon. En effet, le niveau du vide (référence énergétique « naturelle » de la phase diluée) est situé entre le niveau du vide du spectromètre, qui reste fixe, et celui de l'échantillon, qui varie en fonction de l'état de la surface (lui-même dépendant du rapport $\text{CH}_3\text{OH}:\text{O}_2$). En outre, en raison de la faible valeur de λ dans le solide, on distingue trois composantes O 1s, associées respectivement à l'oxygène de surface, à l'oxygène de la phase Cu_2O et à l'oxygène inséré sous la surface, dont la répartition varie en fonction de la composition du mélange.

Le dernier exemple d'application de la NAP-XPS que nous présentons concerne la formation de l'interface eau/ $\text{Cu}(110)$ à une pression de 1,33 mbar, entre 275 et 453 K, étudiée récemment par Andersson *et coll.* [15] (figure 5). Ces derniers montrent que sur cette surface, l'eau se dissocie pour former une couche d'hydroxydes (OH). À 453 K, seule cette couche se forme (composante « OH_{pure} »). À plus basse température (348 K), une couche d'eau moléculaire se condense et interagit avec la couche d'hydroxydes (par liaison hydrogène). Bien que cette interaction soit faible, elle provoque un déplacement chimique de près de 0,4 eV sur la composante des hydroxydes (« OH_{wmix} »). Nous interprétons ce déplacement vers les énergies de liaison plus fortes en

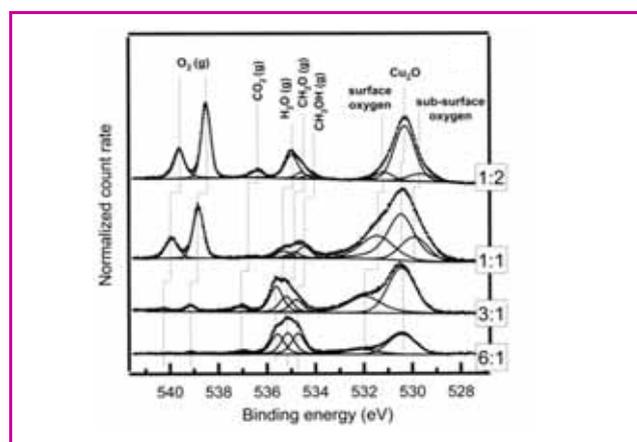


Figure 4 - Spectres de photoémission O 1s mesurés à $h\nu = 720 \text{ eV}$ du mélange $\text{CH}_3\text{OH}:\text{O}_2$ (1 mbar) réagissant à la surface du cuivre à $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Reprinted with permission, d'après [14]. © 2004, American Chemical Society.

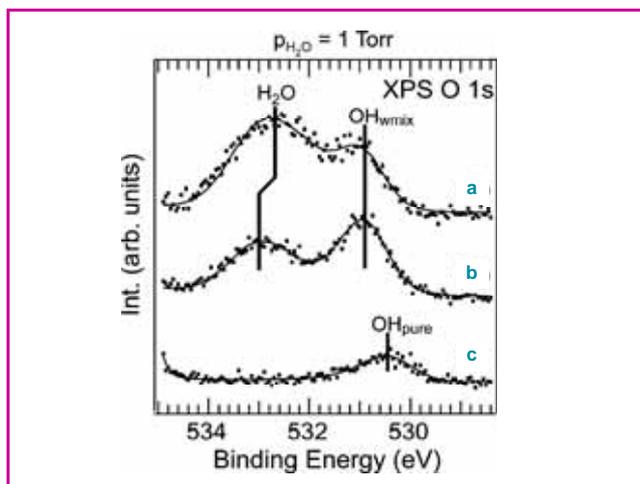


Figure 5 - Spectre de photoémission O 1s de la surface Cu(110) exposée à 1 Torr (1,33 mbar) de H₂O à (a) 275 K, (b) 348 K, et (c) 453 K.

Les deux composantes spectrales OH_{wmix} et OH_{pure} correspondent respectivement à des hydroxyles en interaction hydrogène avec H₂O et à des hydroxyles isolés. Les spectres sont normalisés par rapport au taux de couverture. Le pic H₂O (phase gaz), qui apparaît au-dessus de 535 eV, n'est pas montré. L'énergie des photons est de 735 eV, et la résolution totale en énergie est de 350 meV.

Reprinted with permission, d'après [15]. © 2008, American Chemical Society.

faisant l'hypothèse que les OH de surface acceptent les protons des molécules d'eau avec lesquelles ils sont directement en contact [16]. Le pic marqué « H₂O » correspond aux couches d'eau qui ne sont pas en contact avec les hydroxyles.

Un appareil de NAP-XPS (20 mbar) sera prochainement installé (courant 2012) auprès de la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL. Cette expérience, cofinancée par l'Agence Nationale de la Recherche, la Région Île-de-France et l'Université Pierre et Marie Curie, sera placée sous la responsabilité de l'équipe « Surfaces fonctionnalisées » du Laboratoire de Chimie Physique - Matière et Rayonnement. Une chambre de préparation ultra haut vide sera connectée à la chambre de réaction, ce qui permettra de réaliser des études sur des surfaces de monocristaux parfaitement définies. Grâce au système d'acquisition (type MCP/révéléateur ligne à retard), les utilisateurs pourront mener des expériences résolues en temps (études cinétiques à une échelle sub-seconde) et dynamiques (expériences pompe (laser)-sonde (impulsion X synchrotron) à l'échelle picoseconde [4]). Après les phases de tests, la NAP-XPS sera ouverte aux utilisateurs externes qui soumettront leurs projets aux comités de programme du synchrotron SOLEIL.

Conclusion

Nous avons présenté dans cet article des résultats récents de photoémission temps réel effectués sur la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL et montré qu'il est possible de suivre des réactions chimiques de surface à une échelle de temps sub-seconde avec des spectromètres de photoémissions équipés de détecteurs modernes.

Nous avons ensuite présenté la technique de photoémission à pression proche de l'ambiante (NAP-XPS) – qui étend le domaine d'utilisation de la XPS jusqu'à des pressions de l'ordre de 20 mbar –, en illustrant ses apports à travers deux études de cas tirés de la littérature, et présenté la future expérience qui sera installée sur le site du

synchrotron SOLEIL. Nous espérons qu'elle suscitera un grand intérêt au sein de la communauté des chimistes, s'intéressant à des questions de catalyse et de chimie environnementale.

Notes et références

- (1) E_F est mesuré habituellement par rapport au niveau du vide (matière diluée) et au niveau de Fermi (solides).
 - (2) La spectroscopie XPS est aussi appelée « electron spectroscopy for chemical analysis » (ESCA).
 - (3) La ligne TEMPO de SOLEIL est une ligne typique « X-mous » d'un synchrotron de troisième génération. Utilisant un onduleur (voir Rochet F., Carniato S., *L'Act. Chim.*, **2005**, 287, p. 8) comme source de photons, elle fournit un « débit de dose » est de 10^{12} photons/s sur l'échantillon. Ainsi pour une énergie de photons $h\nu$ de 600 eV et une résolution $\Delta h\nu$ de 60 meV, le « débit de dose » est de 10^{12} photons/s sur l'échantillon.
 - (4) Une dose (flux x temps) de 1 langmuir (10^{-6} Torr.s) correspond approximativement à la saturation d'une surface (soit $\sim 10^{15}$ sites atomiques/cm²). 1 mbar = 0,75 Torr.
 - (5) D'un point de vue thermodynamique, il faut considérer la contribution entropique à l'énergie de Gibbs, égale à $kT \log P$. Une excursion en pression P de l'ultra haut vide (10^{-10} mbar) à la pression atmosphérique correspond à une variation d'énergie de 0,3 eV. Une telle variation peut conduire à des changements notables dans la structure et la stabilité des surfaces. La possibilité de monter en pression permet à la spectroscopie de photoémission d'étudier des parties des diagrammes de phases jusque-là hors d'atteinte des outils traditionnels.
- [1] *Photoemission in solids*, M. Cardona, L. Ley (eds), Springer-Verlag, **1978-1979**.
 - [2] www.vgscienta.com/_resources/File/Data%20Sheets/SSI/Detection_system_upgrade%20web.pdf (consulté le 09/09/2011).
 - [3] www.specs.de/cms/upload/PDFs/ProdInfo/2D-DelaylineDetector_ProductInfo_v7_201107.pdf (consulté le 09/09/2011).
 - [4] Bergard N., Silly M., Krizmancic D., Chauvet C., Guzzo M., Ricaud J., Izquierdo M., Stebel L., Pittana P., Sergo R., Cautero G., Dufour G., Rochet F., Sirotti F., Time-resolved photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation time structure, *J. Synchrotron Rad.*, **2011**, 18, p. 245.
 - [5] Taylor J.L., Weinberg W.H., A method for assessing the coverage dependence of kinetic parameters: Application to carbon monoxide desorption from iridium (110), *Surf. Sci.*, **1978**, 78, p. 259.
 - [6] Himpfel F.J., McFeely F.R., Taleb-Ibrahimi A., Yarmoff J.A., Hollinger G., Microscopic structure of the SiO₂/Si interface, *Phys. Rev. B*, **1988**, 38, p. 6084.
 - [7] Hemeryck A., Richard N., Estève A., Djafari-Rouhani M., Active oxidation: Silicon etching and oxide decomposition basic mechanisms using density functional theory, *Surf. Sci.*, **2007**, 601, p. 2082.
 - [8] www.specs.de/cms/front_content.php?idcat=269 (consulté le 09/09/2011).
 - [9] www.vgscienta.com/_resources/File/R4000%20HIP%20data%20sheet%20v1.2%20web.pdf (consulté le 09/09/2011).
 - [10] Ogletree D.F., Bluhm H., Lebedev G., Fadley C.S., Hussain Z., Salmeron M., A differentially pumped electrostatic lens system for photoemission studies in the millibar range, *Rev. Sci. Instr.*, **2002**, 73, p. 3872.
 - [11] Salmeron M., Schlögl R., Ambient pressure photoelectron spectroscopy: A new tool for surface science and nanotechnology, *Surf. Sci. Rep.*, **2008**, 63, p. 169.
 - [12] Ogletree, D.F., Bluhm H., Hebenstreit E.D., Salmeron M., Photoelectron spectroscopy under ambient pressure and temperature conditions, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, **2009**, 601, p. 151.
 - [13] Bluhm H., Photoelectron spectroscopy of surfaces under humid conditions, *J. Electron. Spectr. Rel. Phenom.*, **2010**, 177, p. 71.
 - [14] Bluhm H., Havecker M., Kleimenov E., Schlögl R., Teschner D., Bukhtiyarov V.I., Ogletree D.F., Salmeron M., Methanol oxidation on a copper catalyst investigated using *in situ* X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, p. 14340.
 - [15] Andersson K., Ketteler G., Bluhm H., Yamamoto S., Ogasawara H., Pettersson L.G.M., Salmeron M., Nilsson A., Autocatalytic water dissociation on Cu(110) at near ambient conditions, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, p. 2793.
 - [16] Carniato S., Gallet J.-J., Rochet F., Dufour G., Bourmel F., Rangan S., Verdini A., Floreano L., Characterization of hydroxyl groups on water-reacted Si(001)-2x1 using synchrotron radiation O 1s core-level spectroscopies and core-excited state density-functional calculations, *Phys. Rev. B*, **2007**, 76, p. 085321.



F. Rochet



J.-J. Gallet



F. Bournel



F. Sirotti

François Rochet (auteur correspondant) est professeur, **Jean-Jacques Gallet** et **Fabrice Bournel**, maîtres de conférences, dans l'équipe « Surfaces fonctionnalisées », Laboratoire de Chimie Physique - Matière et Rayonnement, Université Pierre et Marie Curie*.

Fausto Sirotti est directeur de recherche CNRS au Synchrotron SOLEIL**.

* Équipe « Surfaces fonctionnalisées », Laboratoire de Chimie Physique - Matière et Rayonnement (UMR 7614 CNRS), Université Pierre et Marie Curie, 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75231 Paris Cedex 05.
Courriels : francois.rochet@upmc.fr, jean-jacques.gallet@upmc.fr, fabrice.bournel@upmc.fr

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

Phases hybrides organiques-inorganiques auto-assemblées

Étude par rayonnement synchrotron

Florence Babonneau, Niki Baccile, David Grosso et Marianne Impéror

Résumé	Dès la découverte des matériaux à mésoporosité ordonnée, structurés grâce à l'utilisation de molécules ou macromolécules amphiphiles, leur mécanisme de formation a suscité beaucoup d'interrogations. La diffusion des rayons X aux petits angles couplée à l'utilisation du rayonnement synchrotron est vite apparue comme une technique de choix pour suivre <i>in situ</i> et en temps réel les mécanismes d'auto-assemblage entre espèces inorganiques en croissance et agents structurants organiques, aussi bien lors de la formation de poudres par précipitation que lors de l'élaboration de films minces par trempage.
Mots-clés	Matériaux mésoporeux, auto-assemblage, agents structurants, films minces, DPAX <i>in situ</i>, rayonnement synchrotron.
Abstract	Self-assembled organic-inorganic materials studied by synchrotron radiation Since the discovery of ordered mesoporous materials templated with amphiphilic molecules or macromolecules, their mechanism of formation raised many questions. Small angle X-ray scattering coupled with synchrotron radiation appeared rapidly as a unique technique to follow <i>in situ</i> and in time-resolved the mechanisms of self-assembly between growing inorganic species and organic templating agents, during the formation of powders obtained by precipitation as well as during the development of dip-coated thin films.
Keywords	Mesoporous materials, self-assembly, templates, thin films, <i>in situ</i> SAXS, synchrotron radiation.

Les matériaux à mésoporosité ordonnée ont été très largement étudiés depuis leur découverte en 1992 [1] compte tenu de leurs propriétés physiques remarquables, comme une très grande surface spécifique, une taille de pores ajustable et une très bonne stabilité. Ceci les rend particulièrement attractifs en tant qu'adsorbants sélectifs, catalyseurs, supports et matrices pour l'encapsulation de nano-objets (nanoparticules, nanofilaments, biomolécules, etc.).

Ces matériaux sont synthétisés par auto-assemblage de composés amphiphiles de type tensioactif et de précurseurs moléculaires de réseau inorganique, ce qui conduit à la formation d'une mésophase hybride tensioactif/oxyde. L'élimination de la phase organique conduit à un réseau inorganique poreux dont la topologie (périodicité, géométrie, taille de pores) est dictée par le type de mésophase formée. L'agent organique structurant peut être un tensioactif ionique ou neutre, ou bien un copolymère à blocs amphiphile.

Les premières études ont porté sur la synthèse de matériaux siliciques sous forme de poudres, puis ont été étendues à une large gamme de matériaux : oxydes de métaux de transition, matériaux carbonés, hybrides organiques-inorganiques, polymères, et même métaux. De plus, le passage par des étapes en solution permet une mise en forme des composés finaux, non seulement sous forme de poudres obtenues par précipitation mais également de microsphères obtenues par aérosol, ou de films minces élaborés par dépôt en phase liquide. Les procédés d'obtention de matériaux structurés par des agents amphiphiles sont illustrés par la *figure 1*.

Dès la découverte de ces matériaux à mésoporosité ordonnée, leur mécanisme de formation a suscité beaucoup

d'interrogations. Plusieurs propositions ont été faites, dont celles schématisées dans la *figure 2*, dans le cas de la synthèse en milieu basique d'une silice à mésoporosité ordonnée de type MCM-41, obtenue à partir d'un précurseur de silice (généralement le tétraéthoxysilane, noté TEOS, $\text{Si}(\text{OEt})_4$) et d'un tensioactif anionique, le bromure de cetyltriméthylammonium, noté CTAB. Une première possibilité est de considérer la formation d'une mésophase de tensioactif constituée d'un empilement compact de micelles cylindriques, comme indiqué selon la voie ① de la *figure 2*, sur laquelle les espèces inorganiques, ici silicates, viennent se déposer par interaction électrostatique avec la tête polaire du tensioactif, puis condensent. Or la concentration de la solution micellaire est presque toujours inférieure à celle nécessaire pour la formation de mésophases. Ceci a donc conduit à considérer la voie ② où des micelles isolées présentes en solution s'organisent en structure hexagonale sous l'effet de l'ajout des espèces silicatées. Ce mécanisme relève de phénomènes coopératifs complexes d'auto-assemblage entre espèces organiques et minérales qui dépendent de nombreux paramètres (température, pH, concentration, nature du tensioactif...).

Afin de mieux appréhender les mécanismes de formation de ces matériaux structurés par des agents amphiphiles, un intérêt croissant s'est développé à partir de 1999 [2] autour des expériences de diffusion aux petits angles des rayons X (DPAX) *in situ* et résolues en temps. L'énorme avantage de l'utilisation du rayonnement synchrotron, grâce au flux important du faisceau, est de procurer une analyse en temps réel qui ne perturbe pas le milieu expérimental. Ceci est particulièrement important dans le cas du suivi de synthèse de

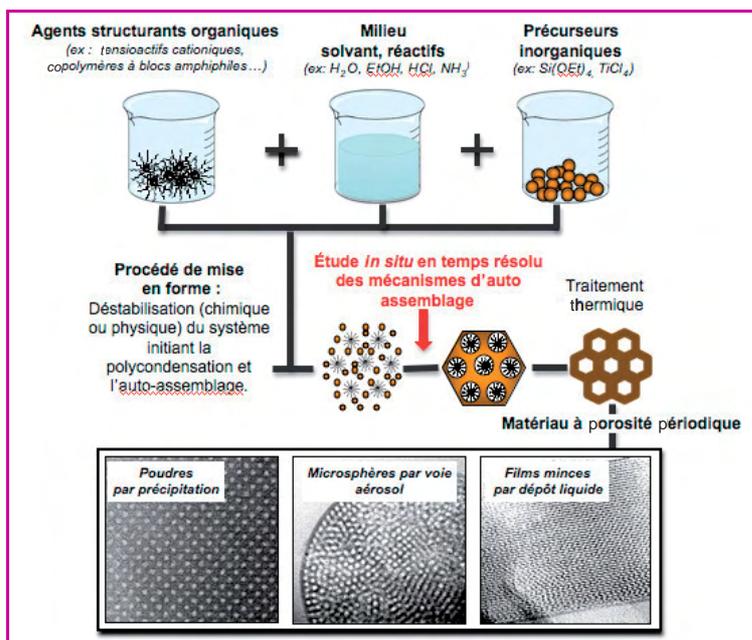


Figure 1 - Principe de la synthèse de matériaux inorganiques structurés par un agent organique amphiphile.

L'approche par « chimie douce » permet la mise en forme des matériaux sous forme de poudres ou bien de couches minces.

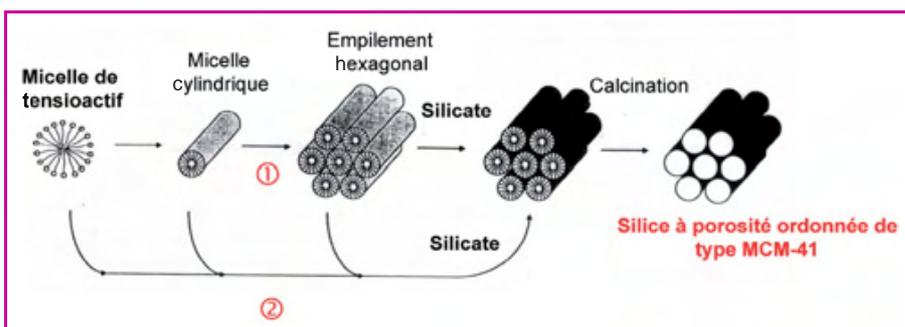


Figure 2 - Proposition de mécanismes pour la formation de silice à porosité ordonnée. Adapté avec permission de [1]. © 1992 American Chemical Society.

ces matériaux structurés, où les paramètres cinétiques sont cruciaux pour contrôler la mise en ordre du composé final.

Matériaux synthétisés par précipitation en solution

L'une des voies de synthèse utilisée pour ce type de matériaux est la précipitation d'une poudre obtenue à partir d'une solution micellaire diluée par ajout d'un précurseur inorganique. Les études menées avec le rayonnement synchrotron permettent de répondre à la question fondamentale suivante : comment l'ajout de ce précurseur inorganique modifie-t-il les micelles présentes en solution et induit-il la précipitation d'un matériau ordonné ?

Le premier exemple concerne la synthèse d'une silice SBA-15 (brevet de l'Université de Santa-Barbara en Californie), pour lequel le tensioactif utilisé est un copolymère tribloc (Pluronic® P123 : $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$). Ce matériau est très utilisé depuis sa découverte en 1998 [3].

Sa synthèse a été reproduite pendant des expériences de DPAX, afin de déterminer les étapes d'auto-assemblage en

solution [4-6]. La figure 3 p. 36 illustre le dispositif expérimental utilisé, ainsi que quelques courbes expérimentales de diffusion des rayons X et leur interprétation dans le cadre d'une modélisation quantitative [7].

L'évolution de l'intensité diffusée au cours du temps traduit les différentes étapes du mécanisme d'auto-assemblage qui se déroule en solution. Avant l'ajout de TEOS, le P123 forme dans la solution diluée de départ (2,5 % vol.) des micelles sphériques qui interagissent très peu entre elles et dont la taille (~ 15 nm en diamètre) est déterminée par la position des oscillations de la courbe de diffusion provenant du facteur de forme des objets diffusants. Cinq minutes après l'ajout de TEOS, la courbe de diffusion est modifiée essentiellement aux très petits angles ($q < 5 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$; l'intensité supplémentaire (en $1/q^4$) provient de la diffusion par l'interface des gouttes de TEOS s'hydrolysant en quelques minutes au contact de la phase aqueuse. Après dix minutes, des micelles mixtes de P123 et d'oligomères de silice sont formées. Ces micelles sont allongées (diffusion par des objets linéaires en $1/q$). Enfin, après trente minutes, la précipitation de la poudre de symétrie 2D-hexagonale modifie radicalement le signal : une forte diffusion ($1/q^4$) par l'interface entre les grains du matériau et la phase aqueuse est observée, ainsi qu'une série de pics de Bragg, traduisant l'ordre bidimensionnel hexagonal à l'intérieur de ces grains.

Cet exemple montre toute la richesse des informations fournies par les courbes de diffusion des rayons X. Dans le cas du matériau SBA-15, le résultat principal obtenu a été la mise en évidence d'une étape intermédiaire où les micelles sphériques initiales évoluent, après ajout du précurseur de silice, vers des micelles allongées [5]. Le matériau final résulte de la précipitation de ces micelles qui, de par leur forme cylindrique, s'auto-assemblent selon un ordre 2D-hexagonal. Dans ce matériau mixte, les oligomères de silice condensent ensuite progressivement au cours du temps et, en quelques heures, forment des parois rigides inorganiques entre les micelles, point de départ du réseau final [4].

L'un des intérêts majeurs de ces matériaux est de pouvoir contrôler la taille des pores, en jouant en particulier sur la nature de l'agent structurant. Des tailles variant de 2 à 30 nm ont ainsi été obtenues [3]. Mais le changement de tensioactif provoque souvent d'importantes modifications en termes d'interaction entre espèces inorganiques et espèces amphiphiles en solution. Pour obtenir des pores de diamètre inférieur à 3 nm, il est nécessaire d'avoir recours à des tensioactifs ioniques (souvent cationiques), ce qui entraîne des interactions électrostatiques fortes avec les espèces inorganiques chargées. L'augmentation des forces d'interaction, par rapport au cas des copolymères à blocs décrits précédemment, se traduit par une cinétique de formation du matériau beaucoup plus rapide (de l'ordre de quelques dizaines de secondes au lieu de quelques dizaines de minutes). L'utilisation du rayonnement synchrotron devient alors indispensable [8].

La figure 4 présente l'évolution temporelle des diagrammes de DPAX d'un matériau silicique fonctionnalisé obtenu à partir d'un mélange de TEOS et de phényltriéthoxysilane, en présence de CTAB dont la taille des micelles est d'environ 2 nm. Dans ce cas, la précipitation démarre quelques dizaines de secondes après ajout des précurseurs inorganiques et la mésophase finale obtenue est cubique

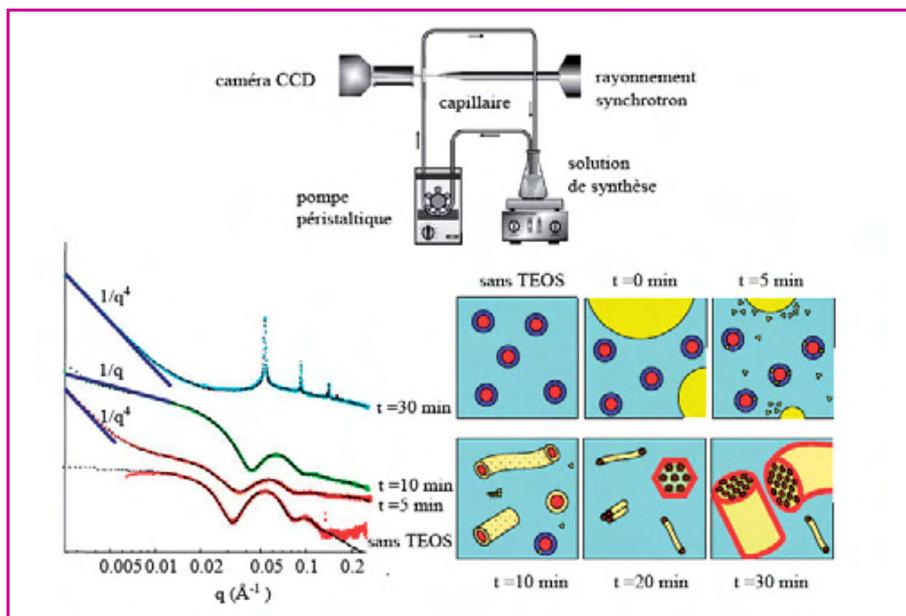


Figure 3 - Suivi par DPAX de la formation de la silice SBA-15 obtenue à partir du copolymère tribloc Pluronic® P123.

La synthèse en solution est suivie en temps réel. Un faible volume (quelques millilitres), prélevé en continu grâce à une pompe péristaltique, circule dans un capillaire en quartz traversé par le faisceau synchrotron, puis revient dans la solution de synthèse. Les signaux diffusés aux petits angles sont enregistrés sur un détecteur CCD bidimensionnel. Le flux du rayonnement synchrotron est suffisamment important pour qu'un signal exploitable soit obtenu en moins d'une seconde. L'évolution de l'intensité diffusée au cours du temps traduit les différentes étapes de l'auto-assemblage dans la solution. Les courbes en pointillés correspondent à la modélisation quantitative des différents signaux.

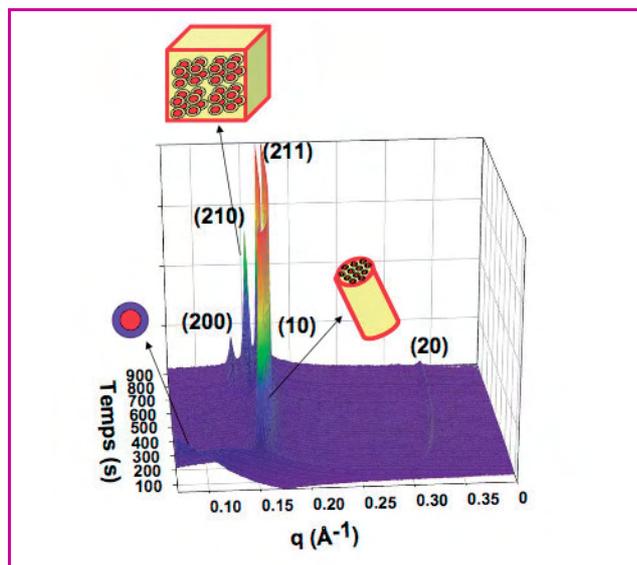


Figure 4 - Évolution temporelle des diagrammes de DPAX enregistrés lors de la formation d'une poudre mésostructurée obtenue à partir de TEOS et du phényltriéthoxysilane en présence de CTAB.

La présence de ce tensioactif cationique accélère considérablement la cinétique de formation du matériau. Les diagrammes, enregistrés toutes les 5 s, montrent l'évolution d'un système de micelles en interaction ($100 < t < 250$ s) vers une mésophase hexagonale bidimensionnelle ($250 < t < 700$ s), qui se transforme ensuite en mésophase cubique ($t > 700$ s).

(groupe d'espace Pm3n). Mais les diagrammes révèlent un mécanisme de formation plus complexe que celui décrit précédemment. Environ 50 s après la formation des objets micellaires, un pic large commence à se former ; cela indique que les micelles entrent en interaction et que leur distance est

assez proche pour permettre de mesurer une distance moyenne d'environ 4,5 nm. L'information concernant l'arrangement spatial des micelles arrive après 250 s avec l'apparition de deux pics de Bragg qui caractérisent les plans (10) et (20) d'une phase hexagonale bidimensionnelle (groupe d'espace $p6m$). Cette mésophase n'est par contre qu'une étape intermédiaire vers la formation de la mésophase finale cubique (groupe d'espace Pm3n), qui est caractérisée par trois pics de diffraction à faible valeur de q (200), (210) et (211). L'évolution de ces diagrammes met clairement en évidence une relation d'épitaxie entre la direction (10) de la mésophase hexagonale et la direction (211) de la mésophase cubique. L'évolution vers cette phase cubique, qui n'est observée que lorsque le PTES est présent dans le mélange réactionnel, est sans doute reliée à des interactions spécifiques qui se développent entre les groupements phényle et la tête polaire du tensioactif.

Matériaux synthésés par auto-assemblage induit par évaporation

Contrairement à l'approche en solution, la méthode d'auto-assemblage induit par évaporation (AAIE) présente l'avantage de permettre simultanément la synthèse des matériaux mésostructurés et leur mise en forme (figure 1). Des revêtements [9], des microsphères [10] ou encore des fibres peuvent être obtenus respectivement par dépôt par voie liquide, par aérosol ou électrospinning. Le fait que l'auto-assemblage soit principalement contrôlé cinétiquement par l'évaporation rapide du solvant conduit le plus souvent à des structures hybrides tensioactif/réseau inorganique métastables qui nécessitent des traitements additionnels de stabilisation. Ces cinétiques rapides sont en outre bien adaptées à la synthèse de systèmes inorganiques difficiles à organiser par précipitation, tels que les oxydes de métaux de transition [11].

L'obtention de ces matériaux par AAIE implique de travailler à partir de solutions dont seuls les précurseurs et les agents structurants sont non volatils. Les étapes d'auto-assemblage et de consolidation sont critiques puisque la mésostructure finale de la matrice inorganique dépend non seulement de la proportion précurseur inorganique/agent structurant, mais des conditions d'évaporation et de traitement thermique. Il est ainsi primordial de pouvoir identifier les paramètres critiques et de comprendre leur influence lors des procédés de mise en forme associés à l'évaporation. Malgré les très faibles quantités de matière et les vitesses relativement rapides d'évaporation (< 1 min), des informations cruciales sur les mécanismes ont été obtenues grâce à l'importance des flux photoniques associés aux rayonnements synchrotrons.

Formation de films minces mésostructurés par trempage

Cette étude a nécessité la construction d'un appareil de dépôt par trempage dont la géométrie permet l'analyse de la

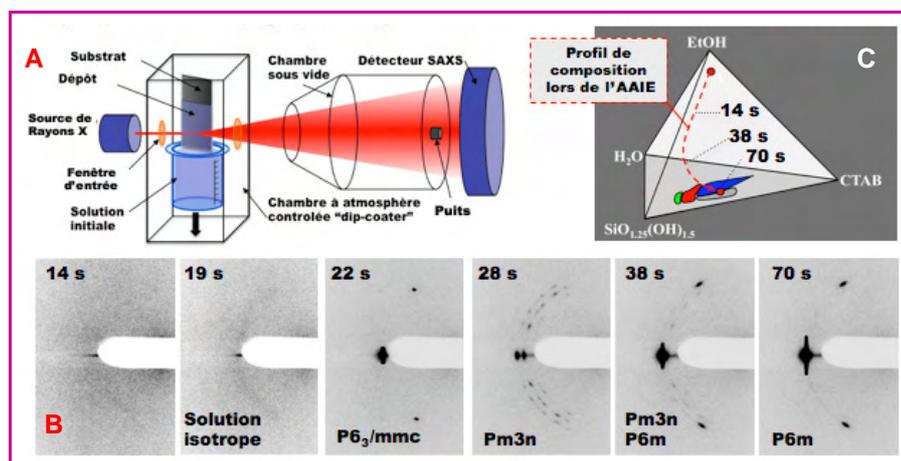


Figure 5 - A) Dispositif de trempage et géométrie utilisés pour l'analyse GI-SAXS de l'AAIE lors du dépôt de films mésostructurés. B) Clichés GI-SAXS obtenus lors du séchage d'une couche de solution composée de TEOS, CTAB, H₂O, EtOH et HCl. C) Diagramme de textures illustrant la variation probable de la composition et de la structure de la couche lors de l'évaporation.

Cette direction correspond à la direction (10) de la structure hexagonale finale, ce qui traduit le maintien d'une direction d'épitaxie, qui est l'axe de rotation d'ordre 6, lors de la transformation. Cette relation d'épitaxie a déjà été mentionnée dans l'exemple précédent (figure 4), mais la transition inverse avait alors lieu : de la phase 2D-hexagonale vers la phase cubique. Après 70 s, la mésophase finale est stabilisée par la condensation de la silice. Cependant, une modification de l'humidité de l'atmosphère avant cette étape peut induire une modification de la composition en eau du film, ce qui change la polarité du milieu et donc la structure finale [14].

L'analyse par GI-SAXS *in situ* et en temps résolu s'est ainsi avérée extrêmement performante pour l'étude des mécanismes de formation de ces films nanostructurés. Elle a permis de

même région de la surface du substrat au cours du dépôt [12-13]. La géométrie des revêtements et la présence du substrat imposent une analyse par diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GI-SAXS), comme schématisé sur la figure 5A. L'évolution temporelle des clichés GI-SAXS enregistré pendant l'évaporation d'un film déposé à partir d'une solution de TEOS et de CTAB (en milieu hydro-alcoolique acide) est également présentée (figure 5B), ainsi que le diagramme quaternaire décrivant l'évolution de la composition du film au cours de l'évaporation (figure 5C). Une analyse interférométrique a montré que l'évaporation était achevée après 35 s dans les conditions de l'expérience. L'analyse des clichés révèle que l'auto-assemblage est déclenché et gouverné par l'évaporation des composés volatils induisant la formation de la mésophase hybride à travers l'augmentation progressive des concentrations. La formation du premier signal diffus suggère que les micelles commencent à se former entre 15 et 20 s. Cependant, les premières taches de diffraction apparaissent soudainement vers 22 s et en même temps que la disparition du signal diffus, traduisant une organisation des micelles les unes par rapport aux autres. La première structure correspond à une organisation hexagonale tridimensionnelle de micelles sphériques (groupe d'espace P6₃/mmc). Au-delà de 25 s, la transformation en une structure cubique (groupe d'espace Pm3n) commence à s'opérer. Cette dernière est caractéristique de l'élongation progressive des micelles induite par la réduction de la polarité du milieu (perte d'eau) et de l'augmentation de la concentration. La structure intermédiaire cubique présente une bi-orientation qui s'explique par l'existence des deux interfaces air/film et film/substrat générant des interactions et des dynamiques moléculaires différentes. Une fois que la composition du film est en équilibre avec l'atmosphère (fin de l'évaporation à 35 s), la phase cubique disparaît au profit de la phase finale correspondant à l'empilement hexagonal compact de micelles cylindriques (groupe d'espace P6m). L'orientation parallèle des cylindres avec la surface est énergétiquement favorable car ces derniers sont confinés entre les deux interfaces. Une analyse précise de l'intensité et de la position des taches de diffraction révèle que cette dernière structure, ainsi que son orientation, sont issues de l'élongation des micelles dans la direction (211) de la structure cubique intermédiaire.

démontrer que le mécanisme d'AAIE est relativement complexe puisqu'il est simultanément contrôlé cinétiquement et thermodynamiquement et implique des transformations de phases délicates, gouvernées par les échanges avec l'atmosphère et par la géométrie des interfaces d'évaporation [11].

Ce mécanisme d'AAIE intervient de façon similaire dans le cas de la génération par voie aérosol de particules mésostructurées. L'interface d'échange est alors décrite par une sphère - morphologie des gouttelettes de solution - qui sèche au sein d'un gaz vecteur. Une analyse par DPAX *in situ* de ces brouillards, en sortie de buse et dans le four de séchage, a permis une fois encore de mettre en évidence le rôle critique de la température et de la composition du gaz vecteur sur la mésostructure finale. De plus, il est important de mentionner ici que cette dernière expérience a été effectuée sur une quantité « record » de matière évaluée à 5×10^{-8} g [15].

Cristallisation de films mésostructurés lors du traitement thermique

La stabilisation des structures inorganiques finales est obtenue le plus souvent par un traitement thermique visant à éliminer la phase structurante organique par décomposition et à consolider le réseau inorganique par condensation. Pour certains oxydes de métaux de transition, la cristallisation peut être obtenue sans détruire la mésostructure, en utilisant un traitement adapté qui peut être suivi simultanément par diffraction des rayons X aux petits angles, mais également aux grands angles (« wide angle X-ray scattering », WAXS). La géométrie en incidence quasi rasante est préférée dans le cas de films [11]. La figure 6 décrit le dispositif mis en place sur la ligne de lumière afin de pouvoir analyser simultanément la cristallisation de TiO₂ en phase anatase et l'évolution de la mésostructure lors du traitement thermique d'un film obtenu par procédé de trempage dans des conditions contrôlées [16-17]. L'analyse des signaux de diffraction aux grands angles révèle que la nucléation-croissance des particules cristallines d'anatase démarre vers 450 °C, alors que les clichés enregistrés aux petits angles (GI-SAXS) montrent une évolution constante et progressive de la mésostructure. L'expansion transversale du réseau réciproque observée en dessous de

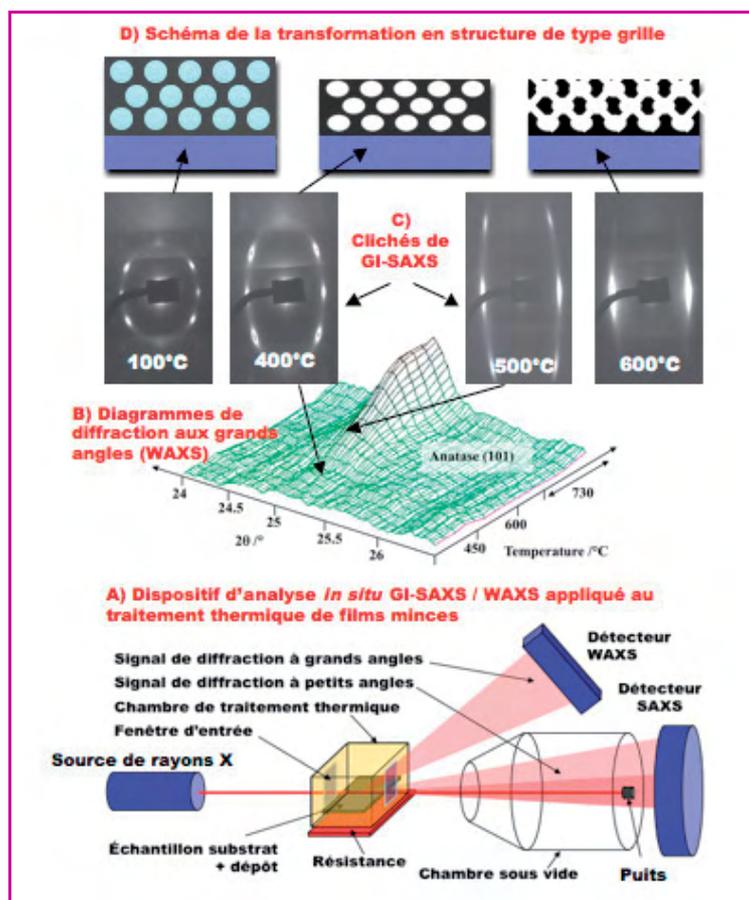


Figure 6 - A) Dispositif de chauffage et géométrie utilisés pour l'analyse simultanée par diffraction des rayons X aux petits angles (GI-SAXS) et aux grands angles (WAXS) de films au cours d'un traitement thermique. B) Diagrammes WAXS en fonction de la température révélant la cinétique de cristallisation de TiO_2 sous forme anatase (zone de diffraction des plans (101)). C) Clichés GI-SAXS correspondant au même échantillon. D) Schéma de transformation de la structure initiale Im3n en la structure finale de type grille.

400 °C traduit une contraction unidirectionnelle provoquée par le séchage et la condensation du réseau inorganique. La structure, initialement constituée d'un empilement cfc de micelles sphériques discrètes en domaines orientés (110) par rapport à la surface, se transforme, lors de la cristallisation, en une structure composée de grilles interconnectées s'alignant les unes à côté des autres perpendiculairement à la surface. La disparition des taches de diffraction correspondant aux plans parallèles à la surface et le renforcement des taches correspondant aux plans perpendiculairement orientés traduisent une modification progressive dont la cinétique ne peut être attribuée qu'au frittage diffus, étape qui commence juste après la cristallisation. Cette étape est accompagnée par la fusion des pores dans la direction (111), et ainsi la formation d'une structure en grilles. Ce mécanisme, déduit principalement des analyses *in situ* GI-SAXS/WAXS, est illustré dans la figure 6D.

Conclusion et perspectives

Au travers de ces quelques exemples, il apparaît clairement que la diffusion des rayons X aux petits angles, couplée à l'utilisation du rayonnement synchrotron, est une technique de choix pour suivre *in situ* et en temps résolu l'élaboration de poudres ou de films minces d'oxydes à mésoporosité ordonnée, structurés par des agents amphiphiles. Ces études

permettent de mettre en évidence les différentes étapes conduisant à la structuration du réseau inorganique final, en identifiant en particulier la formation de mésophases intermédiaires, et de mieux appréhender les paramètres cinétiques qui jouent un rôle dans ces mécanismes complexes d'auto-assemblage.

Si ces études permettent de décrire finement la taille et la forme des objets qui interagissent et le type de mésophase formée, elles n'apportent aucune information sur la nature chimique de ces objets, et en particulier sur le type d'espèces inorganiques qui se développent en solution lors des réactions d'hydrolyse-condensation. Or ces informations sont cruciales pour mieux appréhender quand et comment ces espèces interagissent avec les entités amphiphiles, et en quoi elles influencent le type de mésophase qui se forme. Les spectroscopies vibrationnelles peuvent contribuer à apporter de telles informations, et des études ont été publiées en utilisant soit la spectroscopie infrarouge pour suivre la formation de films de silice et d'oxyde de titane mésoporeux [18], soit la diffusion Raman pour suivre la précipitation de poudres de silice [8]. Plus récemment, des expériences simultanées de DPAX et de spectroscopie IR ont été réalisées en utilisant le rayonnement synchrotron [19]. C'est sans doute grâce au couplage de méthodes d'investigation structurales complémentaires, qui permettent de caractériser les systèmes *in situ*, en temps réel et à différentes échelles, que l'on pourra parvenir à une meilleure compréhension des mécanismes de formation de ces matériaux nanostructurés, et ainsi mieux sélectionner les paramètres de synthèse en fonction du matériau désiré.

Les auteurs remercient tous les étudiants et collaborateurs qui ont contribué aux projets mentionnés dans cet article et en particulier P.A. Albouy (LPS, Orsay), S. Manet (LPS, Orsay), C. Gervais (LCMCP, Paris), C. Boissière (LCMCP), M. Linden (Univ. Ulm), H. Amenitsch (Elettra), C. Rochas (ESRF), F. Meneau (SOLEIL) et I. Grillo (ILL). Un des projets a été soutenu par le réseau C'Nano IdF au travers de la bourse post-doctorale de S. Manet.

Références

- Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.-W., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, p. 10834.
- Ågren P., Lindén M., Rosenholm J.B., Schwarzenbacher R., Kriechbaum M., Amenitsch H., Laggner P., Blanchard J., Schüth F., Kinetics of cosurfactant-surfactant-silicate phase behavior. 1. Short-chain alcohols, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, p. 5943.
- Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science*, **1998**, *279*, p. 548.
- Khodakov A.Y., Zholobenko V.L., Impéror-Clerc M., Durand D., Characterization of the initial stages of SBA-15 synthesis by *in situ* time-resolved small-angle X-ray scattering, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, p. 22780.
- Impéror-Clerc M., Grillo I., Khodakov A.Y., Zholobenko V.L., Durand D., New insights into the initial steps of the formation of SBA-15 materials: an *in situ* small angle neutron scattering investigation, *Chem. Commun.*, **2007**, *8*, p. 834 ; Scientific highlight for soft matter, ILL, **2007** (www.ill.eu).
- Khodakov A.Y., Zholobenko V., Impéror-Clerc M., Durand D., Initial stages of SBA-15 synthesis: an overview, *Adv. Coll. Interf. Sci.*, **2008**, *142*, p. 67.
- Manet S., Schmitt J., Impéror-Clerc M., Zholobenko V., Durand D., Oliveira C.L.P., Perderson J.S., Gervais C., Baccile N., Babonneau F., Grillo I., Meneau F., Rochas C., Kinetics of the formation of 2D-hexagonal silica nanostructured materials by nonionic block copolymer templating in solution, *J. Phys. Chem. B*, **2011**, doi: 10.1021/jp200213k.
- Baccile N., Teixeira C.V., Amenitsch H., Villain F., Lindén M., Babonneau F., Time-resolved *in situ* Raman and small-angle X-ray diffraction experiments: from silica precursor hydrolysis to development of mesoscopic order in SBA-3 surfactant-templated silica, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, p. 1161.

- [9] Lu Y., Ganguli R., Drewien C.A., Anderson M.T., Brinker C.J., Gong W., Guo Y., Soyez H., Dunn B., Huang M.H., Zink J.I., Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating, *Nature*, **1997**, *389*, p. 384.
- [10] Lu Y., Fan H., Stump A., Ward T.L., Rieker T., Brinker C.J., Aerosol-assisted self assembly of mesostructured spherical nanoparticles, *Nature*, **1999**, *398*, p. 223.
- [11] Grosso D., Boissière C., Smarsly B., Brezesinski T., Pinna N., Albouy P.A., Amenitsch H., Antonietti M., Sanchez C., Periodically ordered nanoscale islands and mesoporous films composed of nanocrystalline multimetallic oxides, *Nature Mater.*, **2004**, *3*, p. 787.
- [12] Grosso D., Babonneau F., Albouy P.A., Amenitsch H., Balkenende A.R., Brunet-Bruneau A., Rivory J., An *in situ* study of mesostructured CTAB-silica film formation during dip-coating, using time-resolved SAXS and interferometry measurements, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, p. 931.
- [13] Grosso D., Cagnol F., Soler-Illia G.J. de A.A., Crepaldi E.L., Amenitsch H., Brunet-Bruneau A., Bourgeois A., Sanchez C., Fundamentals of mesostructuring through evaporation-induced self-assembly, *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, *14*, p. 309.
- [14] Cagnol F., Grosso D., Soler-Illia G.J. de A.A., Crepaldi E.L., Babonneau F., Amenitsch H., Sanchez C., Humidity-controlled mesostructuring in CTAB-templated silica thin film processing. The existence of a modulable steady state, *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, p. 61.
- [15] Boissière C., Grosso D., Amenitsch H., Gibaud A., Coupet A., Baccile N., Sanchez C., First *in situ* SAXS studies of the mesostructuring of spherical silica and titania particles during spray-drying process, *Chem. Commun.*, **2003**, *22*, p. 2798.
- [16] Crepaldi E.L., Soler-Illia G.J. de A.A., Grosso D., Cagnol F., Ribot F., Sanchez C., Controlled formation of highly organized mesoporous titania thin films: from mesostructured hybrids to mesoporous nanoanatase TiO₂, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, p. 9770.
- [17] Grosso D., Soler-Illia G.J. de A.A., Crepaldi E.L., Cagnol F., Sinturel C., Bourgeois A., Brunet-Bruneau A., Amenitsch H., Albouy P.A., Sanchez C., Highly porous TiO₂ anatase optical thin films with cubic mesostructure stabilized at 700°C, *Chem. Mater.*, **2003**, *24*, p. 4562.
- [18] Innocenzi P., Kidchob T., Mio Bertolo J., Piccinini M., Cestelli Guidi M., Marcelli C., Time-resolved infrared spectroscopy as an *in situ* tool to study the kinetics during self-assembly of mesostructured films, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, p. 10837.
- [19] Innocenzi P., Malfatti L., Kidchob T., Costacurta S., Falcaro P., Piccinini M., Marcelli A., Morini P., Sali D., Amenitsch H., Time-resolved simultaneous detection of structural and chemical changes during self-assembly of mesostructured films, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, p. 5345.



F. Babonneau N. Baccile D. Grosso M. Impéror

Florence Babonneau (auteur correspondant)

est directrice de recherche au CNRS et directrice de l'Institut des Matériaux de Paris-Centre (FR 2482). Elle anime l'un des groupes de recherche du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP)*.

Niki Baccile

est chargé de recherche au LCMCP*.

David Grosso

est professeur à l'UPMC et anime un axe de recherche au sein du LCMCP*.

Marianne Impéror est chargée de recherche au CNRS au sein du Laboratoire de Physique des Solides de l'Université Paris-Sud**.

* Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, Université Pierre et Marie Curie, UMR CNRS 7574, Collège de France, 11 place Marcelin Berthelot, F-75005 Paris.
Courriel : florence.babonneau@upmc.fr

** Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud, UMR CNRS 8502, Université Paris-Sud, Bât. 510, F-91405 Orsay Cedex 05.



STAGES 2011 - 2012

- Photonique et photovoltaïque. Septembre à février
- Imagerie et mesures par AFM aux interfaces électrochimiques 17 octobre 2011
- Couleur : origine, physique et modélisation 20 et 21 octobre 2011 / 8 et 9 mars 2012
- Perfectionnement en spectrométrie de masse : méthodes d'ionisation, désorption - Spectrométrie de masse en tandem, applications analytiques 7 au 10 novembre 2011
- Mesures d'impédances appliquées à l'électrochimie niveau 2. 14 au 18 novembre 2011
- Détection des gaz formés à l'interface électrode / solution (DEMS - Differential Electrochemical Mass Spectroscopy) 14 novembre 2011 / 21 novembre 2011
- Initiation aux techniques de moulage - niveau 1 28 novembre au 2 décembre 2011 / 6 au 10 février 2012
- Initiation aux techniques de moulage - niveau 2 5 au 16 décembre 2011 / 2 au 13 avril 2012
- Perfectionnement aux techniques de moulage - niveaux 1 et 2. sur demande
- Mesures de bruit électrochimique appliquées à la corrosion et aux systèmes diphasés 30 et 31 janvier 2012
- Outils de caractérisation de particules colloïdales en suspension 13 au 16 mars 2012 / 12 au 15 juin 2012
- Mesures d'impédances appliquées à l'électrochimie niveau 1. 19 au 23 mars 2012
- Rhéologie pratique. 21 au 23 mars 2012
- Chromatographie en phase gazeuse (colonnes capillaires). 9 et 11 mai 2012

Inscriptions : 01 53 10 43 20

Stages sur mesure : chantal.viger@upmc.fr

Services personnalisés d'accompagnement à la reprise d'études et à la VAE : fc.reva@upmc.fr

www.fc.upmc.fr

fc Formation continue

UPMC
SORBONNE UNIVERSITÉS

Spectromicroscopie X *in situ* de l'interface électrochimique

Abderrahmane Tadjeddine, Burkhard Kaulich et Benedetto Bozzini

Résumé Le rayonnement synchrotron offre la possibilité d'imager *in situ*, dans le spectre X et à l'échelle submicronique, des interfaces solide-liquide et d'accéder ainsi à des informations structurales et morphologiques dynamiques sur des matériaux complexes tels que les électrodes. Cet article présente une technique d'analyse chimique et d'imagerie *in situ* à l'échelle submicronique de processus réactionnels à l'interface électrochimique, échelle difficilement accessible par les spectroscopies actuelles.

Mots-clés Spectromicroscopie X, spectroélectrochimie *in situ*, électrodéposition, corrosion, électrode d'argent, rayonnement synchrotron.

Abstract *In situ* spectromicroscopy X of electrochemical process

This paper reports the development of a novel synchrotron-based tool for the *in situ* dynamic investigation of electrochemical processes. This approach is based on soft X-ray imaging and spectromicroscopies, in particular space-resolved absorption and fluorescence spectroscopies. A selection of results regarding silver electrodisolution and electrodeposition from aqueous solutions is reported.

Keywords X-rays spectromicroscopy, *in situ* spectroelectrochemistry, electrodeposition, corrosion, silver electrode, synchrotron radiation.

Nous présentons ici une technique synchrotron d'analyse chimique et d'imagerie *in situ* à l'échelle submicronique de processus réactionnels à l'interface électrochimique. De nombreux domaines de recherche en sciences des matériaux nécessitent en effet une caractérisation à cette échelle, difficilement accessible par les spectroscopies actuelles telles que l'infrarouge et la RMN. Par ailleurs, les spectroscopies électroniques nécessitent l'ultraviolet, ce qui exclut leur utilisation *in situ* dans un environnement électrochimique, sauf avec des électrolytes stables sous ultra haut vide (UHV) tels que les liquides ioniques et les électrolytes solides. Ces limites peuvent être surmontées par des approches « tout photon » utilisant des rayons X aussi bien comme source primaire que comme sonde de détection.

Ainsi la microscopie de transmission des X-mous que nous avons appliquée récemment en milieu électrochimique [1-2] peut atteindre une résolution latérale de quelques dizaines de nm. Combinée à la microspectroscopie d'absorption et de fluorescence X, elle permet d'obtenir *in situ* des informations statiques et dynamiques sur la structure, la morphologie, l'état d'oxydation, le moment magnétique et la symétrie des liaisons chimiques en milieu liquide. Cet article a pour objectif de décrire cette approche dont les premiers résultats ouvrent des perspectives nouvelles d'imagerie submicronique de nombreux processus chimiques, y compris en cours de réaction et dans des matériaux inhomogènes et complexes tels que les catalyseurs et les matériaux de piles à combustible.

Montage expérimental

Nous avons adapté un montage électrochimique sur la ligne de lumière européenne de microscopie X « TwinMic » d'Elettra⁽¹⁾ dont la station expérimentale et le concept optique sont décrits sur la *figure 1* [3]. Ce microscope

fonctionne entre 0,25 et 2 keV, en mode balayage ou plein champ, avec une résolution en énergie de 0,1 eV et une

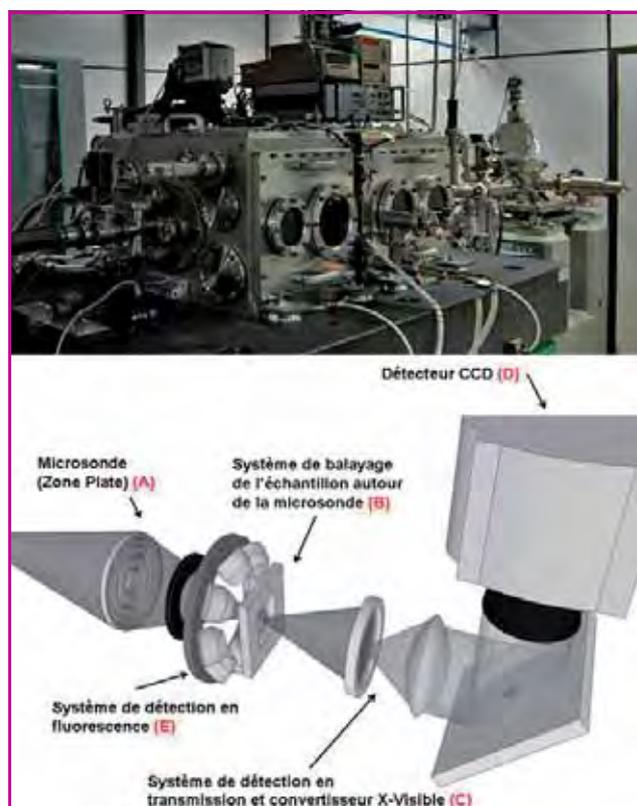


Figure 1 - Le microscope « TwinMic » d'Elettra opérant en mode balayage en transmission.

a) La station expérimentale ; b) description schématique du principe opératoire et des blocs instrumentaux.

La précision du dispositif de balayage est inférieure à 5 nm et le retour à la ligne de quelques dizaines de μs .

résolution latérale spatiale maximale de 100 nm sur l'ensemble de la gamme spectrale. Le domaine d'énergie permet d'accéder au seuil d'absorption de plusieurs éléments d'intérêt technologique comme l'arsenic, le cobalt, le fer, le gallium, le germanium, le manganèse, le nickel, le silicium, le titane, le vanadium et le zinc.

Deux modes de contraste sont accessibles : les contrastes d'absorption et de phase, dont les images sont acquises simultanément avec une caméra EMCCD IXON Andor-Technology [4]. Quelques images significatives des deux types d'acquisition sont présentées en *annexe*⁽²⁾. La *figure 1* décrit le chemin du faisceau à travers le dispositif optique de focalisation (A), la platine piézoélectrique de balayage de l'échantillon (B), le convertisseur photon X/ photon visible (C), le détecteur CDD (D) et le système de détection par fluorescence (E). Un exemple d'utilisation de la fluorescence en électrochimie est présenté en *annexe*⁽²⁾.

La cellule à film mince d'électrolyte a été conçue pour minimiser l'absorption du faisceau X tout en assurant les conditions électrochimiques classiques d'une cellule à trois électrodes pouvant fonctionner soit en configuration étanche à l'ultravide, soit avec des électrolytes stables en ultravide tels que les liquides ioniques et les électrolytes solides.

La *figure 2(1)* montre les étapes de fabrication, de montage, de remplissage et de connexion de la cellule de base, telles que nous les avons initialement conçues pour l'étude du processus de corrosion et d'électrodéposition de l'argent en milieu sulfate d'ammonium (produits de corrosion Ag_2SO_4 solubles dans l'électrolyte) et chlorure de sodium (produits de corrosion AgCl insolubles), choisi comme test de la méthode. Cette cellule a été récemment modifiée pour d'autres études mentionnées en conclusion et en *annexe*⁽²⁾.

Le corps de la cellule est réalisé en trois étapes :

- 1- dépôt d'un film de 50 à 100 μm d'épaisseur de Si_3N_4 sur une lame de $\text{Si}(111)$;
- 2- décapage sélectif du silicium dans une solution chaude de potasse à travers un masque de résine photosensible, dissolution de celle-ci dans l'acide sulfurique et rinçage à l'eau dé-ionisée ;
- 3- réalisation de quatre électrodes (configuration mieux adaptée à la lithographie : trois seront utilisées comme électrode de travail, contre-électrode et référence ; la quatrième servira de réserve) sur la face nitrure à travers un

masque approprié par évaporations successives d'un film de chrome de 5 nm d'épaisseur destiné à assurer l'adhésion et d'un film d'une épaisseur de 50 à 100 nm d'épaisseur du ou des métaux d'électrode.

Le couvercle de la cellule est fabriqué suivant les étapes 1 et 2.

La *figure 2(2)* décrit la procédure d'introduction (étape A) de l'électrolyte et de fermeture de la cellule. Une goutte d'électrolyte est déposée sur les électrodes (étape B) avant de la sceller (étape C). Le volume d'électrolyte est confiné dans l'espace défini par les électrodes et le cadre de confinement en « resist », la solution en excès étant retirée avant de fermer la cellule. Le faible volume d'électrolyte employé n'est pas un facteur limitatif puisque les ions Ag^+ sont injectés par le processus de corrosion contrôlée.

Le montage de la cellule est compliqué et son usage unique. Cependant, cette approche pionnière nous permet d'atteindre des informations inaccessibles par toutes les méthodes existantes et nous pensons les efforts justifiés. De plus, en nous basant sur l'expérience acquise, nous essayons de concevoir et développer une cellule microfluidique équipée d'électrodes inertes et des connexions électriques standardisées, disponible en routine dans une gamme étendue d'expériences électrochimiques et pour une grande communauté d'utilisateurs. Même si la cellule reste à usage unique, une approche de fabrication en série devrait en réduire significativement le coût.

Le microscope a été utilisé en mode balayage (« scanning transmission X-ray microscopy », STXM) pour l'étude *in situ* de processus de croissance et de dégradation de matériaux d'électrode en cours de réaction. Dans ce mode opératoire (*figure 1*, en haut à droite), l'onde X monochromatique peut être focalisée jusqu'à quelques centaines de nm (typiquement 300 nm dans cette étude) par un dispositif optique constitué d'un système diffractant de type lentille de Fresnel appelé « zone plate » et d'un diaphragme d'ouverture sélectionnant le premier ordre de diffraction. L'échantillon est balayé autour du faisceau et les photons X transmis sont enregistrés par une caméra CCD à travers un convertisseur X-visible. Les images sont collectées par un détecteur FRCCD (« fast readout » CCD) permettant d'accéder simultanément à l'absorption et à la phase. Nous avons enregistré des images en champ clair, à une vitesse de balayage de l'échantillon adaptée à la dynamique des processus interfaciaux étudiés.

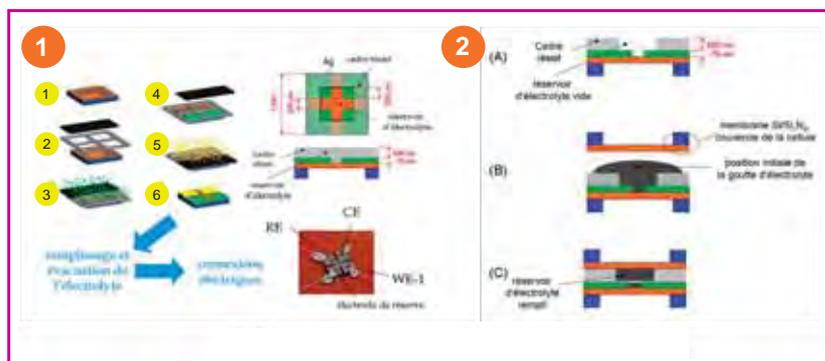


Figure 2 - Cellule électrochimique à transmission, étanche au vide.

(1) Étapes de fabrication par lithographie (schémas 1-6) : membranes Si_3N_4 (1), 1^{er} et 2^e masques d'alignements (2), dépôt de fer (3), 2^e masque d'alignement (4), dépôt de l'or (5) et dispositif final (6), de remplissage en électrolyte, de montage et de connexions électriques.

(2) Vue schématique de la procédure d'insertion de l'électrolyte et de la fermeture de la cellule : (A) cellule après fabrication en fin du processus décrit en (1) ; (B) la goutte d'électrolyte est déposée sur les électrodes et aplatie par pression du couvercle de la cellule ; (C) cellule scellée dans sa configuration finale.

Résultats expérimentaux et discussion

La technique de microscopie X dynamique de l'interface électrochimique que nous avons développée a été testée sur un système modèle, le comportement de l'électrode d'argent sous l'effet de polarisations anodiques en solutions aqueuses de chlorure de sodium et de sulfate d'ammonium et de polarisations cathodiques dans les mêmes électrolytes conduisant à des mécanismes de croissance différents [2, 5]. Les expériences ont été réalisées en milieu NaCl et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,02M, dans la configuration classique à trois électrodes. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'évolution de la morphologie de l'électrode d'argent en fonction des traitements électrochimiques et de l'électrolyte. Les images statiques présentées dans ce travail ont toutes été acquises en mode STXM en

champ clair, à une énergie des rayons X de 477,5 eV, sélectionnée pour optimiser le contraste d'absorption (voir annexe⁽²⁾); elles correspondent à une aire de $30 \times 30 \mu\text{m}$, une résolution latérale de 300 nm et un temps mort de détection de 100 ms.

Système Ag/NaCl

La figure 3a montre une micrographie typique de l'électrode après un traitement galvanostatique de $0,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ durant 20 min. Nous observons des bosses brillantes indiquant un déficit d'argent et correspondant à des piqûres comblées par AgCl.

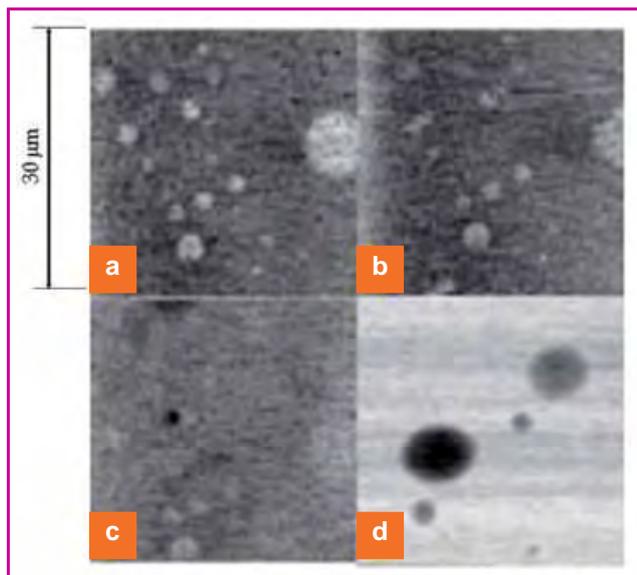


Figure 3 - Images STXM en champ clair de l'électrode d'argent en milieu Cl^- enregistrées dans les conditions suivantes : énergie 477,5eV ; taille $30 \times 30 \mu\text{m}$; résolution latérale 300 nm ; temps mort de la caméra CCD 100 ms (polarisation anodique à $0,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ durant 20 min (a), suivie d'une polarisation cathodique de $-0,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ durant 5 min (b) et de $-20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ durant 30 s au bord (c) et au centre (d) de l'électrode. La contre-électrode est à la droite de l'image.

Les expériences d'électrodéposition ont été réalisées par l'application de séquences d'impulsions galvanostatiques cathodiques de différentes densités de courant et durées, typiquement $-0,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pendant 5 min (traitement 1, figure 3b, images prises en circuit ouvert après traitement) et $-20 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pendant 30 s (traitement 2, figures 3c et d, images prises en circuit ouvert après traitement). Ces micrographies, correspondant à la même charge équivalente à environ deux monocouches, montrent clairement que la morphologie dépend fortement du traitement : à l'issue du traitement 1, les structures en bosses deviennent sombres, révélant une augmentation relative de la concentration d'argent. Les effets du traitement 2, outre la disparition des bosses liée à la réduction de AgCl [6], sont inhomogènes : au centre de l'électrode, où la densité locale de courant est faible, l'argent est électrodéposé en amas avec une distribution approximativement bimodale d'environ 2 et $8 \mu\text{m}$ de diamètre. Au bord de l'électrode, on observe des dendrites pointant vers l'électrode auxiliaire.

Nous avons suivi l'évolution dynamique de la morphologie de ces dendrites sous l'effet de cycles de

courant entre une valeur anodique et une valeur cathodique (figure 4). Les figures 4a et 4b montrent la croissance d'une seconde dendrite sur la première, sous l'effet d'une polarisation galvanostatique de $1,25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les figures 4c et 4d révèlent une oscillation de la morphologie de l'électrode entre des structures caractéristiques de la corrosion (polarisation anodique) et de l'électrodéposition (polarisation cathodique). Cette dynamique a été obtenue par le traitement suivant : au cours du balayage de l'image, la polarisation électrochimique est programmée pour imposer alternativement des processus d'électrodéposition et de corrosion. Le temps d'acquisition d'une image dépend du nombre de pixels et du temps d'acquisition par pixel de la caméra CCD. La dynamique totale d'acquisition d'image dépend aussi du flux et atteint un temps d'acquisition minimum par pixel de 1 ms. En présence de matériaux organiques, la vitesse d'acquisition est également limitée par les risques de détérioration de l'échantillon. Les images présentées ont été acquises en 17 min (100×100 pixels, temps d'acquisition par pixel de 100 ms), avec une polarisation galvanostatique anodique de $1,25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pendant 1 min (correspondant à la ligne 50 du balayage des figures 4c et 4d) suivie d'un courant périodique de -2 et $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ alternativement appliqué à l'électrode avec une période de dix lignes de balayage de l'image. La période du passage anodique-cathodique est de 5 s pour la figure 4c et de 10 s pour la figure 4d. La dynamique résultant du processus cathodique appliqué à l'électrode est attestée par la croissance d'une dendrite du second ordre repérée par les cercles bleus des figures 4c et 4d.

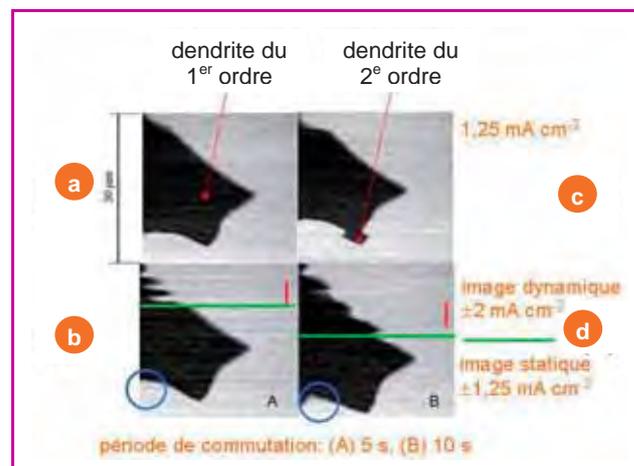


Figure 4 - Images dynamiques collectées dans les mêmes conditions que la figure 3 sur une dendrite d'argent en milieu Cl^- : polarisation à un courant constant de $1,25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Système Ag/ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Traitement anodique : dans cette expérience, nous avons appliqué un courant de $5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ durant 5 min entre deux électrodes opposées. L'électrode polarisée anodiquement a exhibé des figures de corrosion initiées aux joints de grains (qui apparaissent brillants dans les images, car moins absorbants que les grains) : formation de crevasses jusqu'à l'apparition de trous, visibles sous forme de points brillants dispersés dans la matrice d'argent très absorbante. La taille de ces trous peut croître jusqu'à la formation d'îlots d'argent isolés électriquement, visibles dans la zone A de la micrographie de la figure 5a, enregistrée au sein de

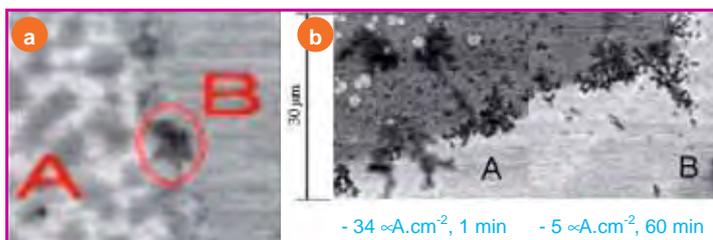


Figure 5 - Suivi de la corrosion d'une électrode d'argent initiée aux joints de grains.

l'électrode (à environ 250 µm du coin en contact avec l'électrolyte), dans les mêmes conditions optiques que la figure 4, à l'issue du traitement cathodique décrit ci-après.

Traitement cathodique : nous avons ensuite suivi le processus d'électrodéposition de l'argent sur la même électrode, soumise à un courant cathodique de $-34 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ durant 1 min. Comme en milieu chlorure, la morphologie du dépôt dépend de la zone d'observation. Au sein de l'électrode, l'argent est déposé sous forme de bosses, comme illustré sur le repère B de la figure 5a. Au voisinage du bord où la densité locale de courant est plus élevée, l'argent est électrodéposé sous forme de filaments, de structure intermédiaire entre le dépôt spongieux [7] et les dendrites (figure 5b, image A). La morphologie dépend aussi du traitement, comme le montre l'image B de la figure 5b, enregistrée sur une électrode soumise à un traitement cathodique de $-5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ durant 60 min, suivi d'un traitement anodique de $34 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ durant 1 min.

Conclusion

Cette étude nous a permis d'obtenir *in situ*, sous contrôle potentiostatique et galvanostatique, des images statiques et dynamiques de l'interface, au cours des processus réactionnels de corrosion et d'électrodéposition de l'argent en milieu NaCl et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Elle valide l'applicabilité de la méthodologie de spectromicroscopie *in situ* en milieu liquide que nous avons développée et l'ouvre à d'autres systèmes. Le verrou clé a été la mise au point d'une cellule électrochimique à film mince d'électrolyte, étanche au vide, travaillant en transmission, aussi bien en absorption qu'en fluorescence.

Cet outil permet ainsi de sonder l'évolution des matériaux en milieu aqueux, avec une résolution latérale de quelques centaines de nm, typiquement 300 nm dans l'étude présentée et pouvant atteindre 100 nm dans le dispositif actuel ; l'amélioration constante des performances des systèmes optiques focalisants (zone plates) permettra d'atteindre dans un avenir proche une résolution latérale limite de 10 nm. Ainsi des travaux ont déjà été réalisés sur des matériaux potentiels pour les piles à combustible (couple Au-Fe [8]) et sur la stabilité des matériaux des plaques bipolaires des nanopiles à combustible à liquide ionique [9].

Cette approche offre aux utilisateurs de SOLEIL, notamment aux chimistes, des possibilités uniques pour étudier *in situ*, au cours des réactions, à des échelles spatiales et temporelles adaptées et à des résolutions

latérales nanométriques, l'évolution de la morphologie et de la structure des matériaux hétérogènes complexes, tels que les catalyseurs et les électrodes.

Les détecteurs utilisés ici ont été mis au point par A. Gianoncelli, scientifique de la ligne Twin Mic d'Elettra ; M. Prasciolu (Elettra) a fabriqué les cellules électrochimiques. Les auteurs remercient également L. D'Urzo, C. Mele et E. Tondo pour leur aide sur certaines des expériences.

Notes et références

- (1) www.elettra.trieste.it/twinmic
- (2) pdf téléchargeable librement sur www.lactualitechimique.org, page liée à cet article.
- [1] Guay D., Stewart-Ornstein J., Zhang X.R., Hitchcock A.P., *In situ* spatial and time-resolved studies of electrochemical reactions by scanning transmission X-ray microscopy, *Anal. Chem.*, **2005**, *77*, p. 3479.
- [2] Bozzini B., D'Urzo L., Gianoncelli A., Kaulich B., Kiskhina M., Prasciolu M., Tadjeddine A., *In situ* soft X-ray dynamic microscopy of electrochemical processes, *Electrochem. Commun.*, **2008**, *10*, p. 1680 ; Synchrotron-based *in situ* soft X-ray microscopy of Ag corrosion in aqueous chloride solution, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2009**, *186*, p. 012103.
- [3] Kaulich B., Bacescu D. *et al.*, Proc. 8th Int. Conf. X-ray microscopy, Egret Himeji, Japon, *Conf. Proc. Series, IPAP*, **2006**, *7*, p. 22.
- [4] Morrison G.R., Gianoncelli A., Kaulich B., Bacescu D., Kovac J., A fast-readout CCD system for configured-detector imaging in STXM, Proc. 8th Int. Conf. X-ray microscopy, S. Aoki, Y. Kagoshima, Y. Suzuki (eds), *Conf. Proc. Series, IPAP*, **2008**, p. 377.
- [5] Bozzini B., D'Urzo L., Gianoncelli A., Kaulich B., Kiskhina M., Prasciolu M., Tadjeddine A., Synchrotron-based *in situ* soft X-ray microscopy of Ag corrosion in aqueous chloride solution, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2009**, *186*, p. 012103.
- [6] Bozzini B., Giovannelli G., Mele C., Brunella F., Goidanich S., Pedferri P., An investigation into the corrosion of Ag coins from the Greek colonies of Southern Italy. Part I: An *in situ* FT-IR and ERS investigation of the behaviour of Ag in contact with aqueous solutions containing 4-cyanopyridine, *Corr. Sci.*, **2006**, *48*, p. 193.
- [7] Popov K.I., Djokic S.S., Grgur B.N., *Fundamental Aspects of Electrometallurgy*, Kluwer Academic Press, **2002**.
- [8] Gianoncelli A., Kaulich B., Kiskhina M., Prasciolu M., Urzo B.D., Bozzini B., An *in situ* electrochemical soft X-ray spectromicroscopy investigation of Fe galvanically coupled to Au, *Micron*, **2010**, *42*, p. 342.
- [9] Bozzini B., Miele C., Gianoncelli A., Kaulich B., Kiskhina M., Prasciolu M., *In situ* X-ray spectromicroscopy of bipolar plate material stability for nano-fuel-cells with ionic-liquid electrolyte, *Microelectron. Eng.*, **2010**, *88*, p. 2456.



A. Tadjeddine



B. Kaulich



B. Bozzini

Abderrahmane Tadjeddine (auteur correspondant)

est directeur de recherche émérite du CNRS, Université Paris-Sud 11¹.

Burkhard Kaulich

est scientifique sur la ligne de lumière TwinMIC du synchrotron Elettra à Trieste².

Benedetto Bozzini

est professeur à l'Université de Salento (Italie)³.

¹ Laboratoire de Chimie Physique, UMR 8000, Université Paris-Sud 11, Bât. 349, F-91405 Orsay Cedex.

² Synchrotron Elettra, Strada Statale 14, Km 163,5 in Area Science Park, I-34149 Basovizza, Trieste (Italie).

³ Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, Università del Salento, via Monteroni, I-73100 Lecce (Italie).

Le rayonnement synchrotron : une lumière pour l'énergie

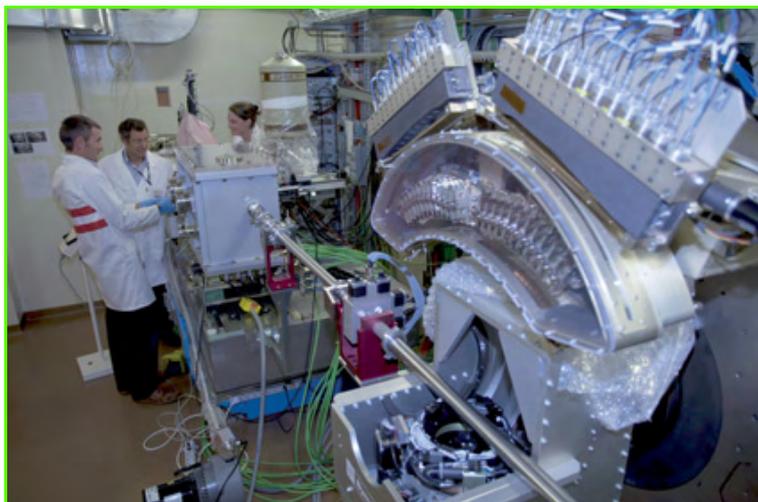
Gabriele Fioni et Christian Simon

Il est devenu banal d'évoquer l'importance considérable de la recherche et de l'innovation dans le secteur de l'énergie : les enjeux sociétaux, écologiques et économiques de ce secteur justifieraient pratiquement à eux seuls le développement de très grands instruments comme SOLEIL.

Chaque journée apporte son lot de projets et quelquefois d'annonces de ruptures technologiques. Ce qui sous-tend ces innovations ne peut se résumer à une meilleure ingénierie ou à la relecture de concepts anciens : seule la meilleure compréhension des phénomènes microscopiques à l'œuvre dans la matière complexe rend envisageable aujourd'hui ce qui ne l'était pas encore hier. L'ère des modèles simples représentant une matière « lisse » est terminée : la complexité des systèmes physico-chimiques est maintenant la clé des progrès ; les processus à maîtriser dans la fabrication ou dans l'utilisation des matériaux s'étendent sur plusieurs ordres de grandeur d'espace et de temps. Seules les lignes de lumière modernes permettent de pister l'interaction de molécules ou d'atomes mobiles ou réactifs dans les milieux complexes multi-échelles.

Emblématique est le domaine des batteries, car la mobilisation conjointe de nombreuses lignes de SOLEIL a permis d'examiner les changements structuraux subtils des matériaux d'électrodes au cours du fonctionnement de la batterie. Mentionnons la ligne MARS dédiée aux échantillons radioactifs, qui pourrait jouer un rôle dans l'amélioration de la durée de vie et la sûreté des combustibles nucléaires, ou aider à la définition des « cibles » utilisées dans les réacteurs de quatrième génération, capables aussi d'incinérer les déchets radioactifs.

Dans un autre registre, les matériaux argileux, du fait de leur porosité multi-échelles, sont un sujet d'étude de choix compte tenu de leur importance pour le stockage de déchets ou la séquestration du dioxyde de carbone. L'utilisation de SOLEIL permet aussi de comprendre les différents régimes de migration de l'eau, de gaz ou d'ions, ou même la corrosion aux interfaces avec les autres matériaux de confinement, ou leur rhéologie.



À l'intérieur de la station expérimentale de la ligne MARS.
© SOLEIL/M. Rélid.

Enfin, SOLEIL fait progresser l'énergie solaire en permettant l'étude des points quantiques ou des nanoparticules métalliques qui permettront un jour de s'affranchir des limitations des panneaux photovoltaïques actuels.

Avec le rayonnement synchrotron, la communauté scientifique dispose d'un atout exceptionnel pour contribuer fortement à l'apport de nouvelles solutions aux défis éner-gétiques et répondre ainsi aux attentes de la société.



G. Fioni

Gabriele Fioni est directeur scientifique, adjoint au directeur général pour la Recherche et l'Innovation, et **Christian Simon**, chargé de mission, à la Direction Générale pour la Recherche et l'Innovation du Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche*.



C. Simon

* Courriels : gabriele.fioni@recherche.gouv.fr ; christian.simon@recherche.gouv.fr



Connaissez-vous bien le site de l'AC ?
www.lactualitechimique.org
Alors vite, à votre souris !



Chimie des actinides et cycle électronucléaire

L'apport du rayonnement synchrotron

Christophe Den Auwer

Résumé

La chimie des actinides liée au nucléaire civil peut se décliner en de multiples thématiques dont l'énumération suit le cycle de l'électronucléaire : extraction-enrichissement, physico-chimie des combustibles nucléaires, comportement en réacteur, chimie de l'extraction liée au traitement des déchets nucléaires, stockage, impact sur l'environnement, toxicologie humaine et environnementale. Pour caractériser leur comportement, les lignes de lumière synchrotron dédiées aux éléments actinides sont un outil indispensable, mais peu répandu. Cet article se focalise sur leur utilisation en brossant un panorama des études sur l'élaboration du combustible nucléaire, son recyclage, les colis de verre et l'impact bio-environnemental.

Mots-clés

Actinide, EXAFS, nucléaire, radiochimie, rayonnement synchrotron.

Abstract

Actinide chemistry and electronuclear cycle: contribution of synchrotron radiation

The topics related to actinide chemistry involved in the civil nuclear industry follow the electronuclear cycle: mining-enrichment, physical chemistry of the nuclear fuel, behavior in reactors, selective extraction for fuel reprocessing, storage, environmental impact, and human toxicology. In order to characterize the actinide properties, dedicated synchrotron beam lines are necessary, although scarce. This article focuses on synchrotron studies related to the elaboration of the nuclear fuel, its reprocessing, the storage in glass matrices and the bio-environmental impact.

Keywords

Actinide, EXAFS, nuclear, radiochemistry, synchrotron radiation.

Chimie des actinides : mieux comprendre pour mieux maîtriser

Un demi-siècle s'est écoulé entre la découverte de la radioactivité et son entrée dans l'ère de la production d'énergie. La chimie des actinides est ainsi étroitement liée à l'industrie nucléaire et à la gestion des activités militaires du siècle passé. En ce sens, la radiochimie liée au nucléaire civil peut se décliner en de multiples thématiques dont l'énumération suit méthodiquement le cycle de l'électronucléaire : extraction-enrichissement, physico-chimie des combustibles nucléaires, comportement en réacteur, chimie de l'extraction liée au traitement des déchets nucléaires, stockage, impact sur l'environnement, toxicologie humaine et environnementale. La liste est difficilement exhaustive mais elle définit le cadre du panorama général des recherches menées dans le domaine de la chimie des actinides.

Tous les isotopes d'éléments de numéro atomique supérieur à 83 (bismuth) sont instables naturellement. Cette liste inclut donc tous les isotopes de la famille des éléments actinides. Parmi ces derniers, seuls le thorium, le protactinium et l'uranium sont dits « naturels » dans le sens où certains de leurs isotopes ont une durée de vie supérieure à l'âge de la Terre. La figure 1 illustre les deux familles « parentes » des lanthanides et des actinides du tableau périodique. Si les connaissances actuelles peuvent être qualifiées de très conséquentes pour le thorium et l'uranium, elles sont bonnes pour le neptunium

et le plutonium, limitées pour l'américium et le curium et pauvres au-delà du berkélium. En résumé, l'état des connaissances décroît globalement lorsque le numéro atomique croît (et que l'impact socio-économique décroît).

Pour pallier les difficultés techniques liées à la manipulation des éléments actinides, le recours à des simulants est une possibilité. La comparaison du comportement physico-chimique des actinides avec celui des lanthanides peut se justifier par l'analogie de leur structure électronique. Chacune des deux séries est constituée d'éléments correspondant au remplissage d'une sous-couche nf. Ces orbitales (4f pour les lanthanides, 5f pour les actinides) présentent une faible extension radiale et par conséquent, ces électrons nf n'interagissent que faiblement avec les électrons des ligands voisins et leurs propriétés électroniques sont très peu affectées par l'environnement. Il existe cependant une différence importante entre ces deux séries : les orbitales 4f sont beaucoup

⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	⁷¹ Lu
⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U	⁹³ Np	⁹⁴ Pu	⁹⁵ Am	⁹⁶ Cm	⁹⁷ Bk	⁹⁸ Cf	⁹⁹ Es	¹⁰⁰ Fm	¹⁰¹ Md	¹⁰² No	¹⁰³ Lr

Figure 1 - Familles des éléments lanthanides et actinides.

D'après « De l'infiniment petit à l'infiniment grand », © Élémentaire, 2005, LAL/CNRS, IN2P3.

plus localisées que les orbitales 5f, et peuvent ainsi être considérées comme des orbitales de cœur. Cette faible extension des électrons 4f explique parfaitement que le degré d'oxydation des lanthanides est principalement +III. *A contrario*, les électrons 5f, moins localisés, participent un peu plus à la liaison chimique et les interactions entre les électrons 5f et les ligands sont plus importantes que dans le cas des lanthanides. Cette relative délocalisation est significative pour les éléments de la première moitié de la série des actinides, avec pour conséquence une multiplicité des degrés d'oxydation (de +II à +VII). En revanche, le caractère ionique se renforce à partir du milieu de la série et l'analogie actinide/lanthanide devient particulièrement pertinente.

Du point de vue de la radioprotection, peu de lignes de lumière ont obtenu une habilitation pour des mesures sur les actinides (les contraintes concernant l'uranium et le thorium naturels étant plus légères que pour les autres actinides). En France à l'ESRF, la ligne ROBL du Forschungszentrum Dresden Rossendorf est dédiée à l'étude des éléments actinides [1]. À SOLEIL, la toute nouvelle ligne MARS est également dévolue aux recherches menées sur cette famille d'éléments, les deux lignes étant complémentaires de par leurs thématiques respectives. Dans les autres pays européens, citons la ligne de l'INE à ANKA (All.) et le projet de ligne micro-XAS à SLS (Suisse). Aux États-Unis, plusieurs lignes sont disponibles mais citons en particulier les lignes d'absorption et de diffraction à SSRL (Stanford) et la ligne de microscopie X environnementale à l'ALS (Berkeley). L'ensemble des activités de ces lignes peut être consulté dans les ouvrages édités par la NEA (Nuclear Energy Agency) à l'occasion d'ateliers dédiés à cette thématique [2].

Il est impossible de dresser ici un panorama exhaustif de cette vaste thématique. Aussi avons-nous choisi de nous focaliser sur le cycle de l'électronucléaire civil en brossant un panorama aussi synthétique que possible de la diversité des objets d'étude.

Élaborer et comprendre le combustible nucléaire

Élaborer et comprendre le comportement du combustible nucléaire relève de thématiques aussi diverses que complémentaires : structure moléculaire/structure solide, analyse microstructurale multi-échelles (du mm au nm) et multimatériaux, lien entre microstructure, déformation sous irradiation et propriétés, comportement thermométallurgique... En d'autres termes : caractérisation atomique et microstructurale fine, compréhension du comportement mécanique et chimique des matériaux en vue d'applications dans les réacteurs nucléaires. Les approches multi-échelles, modélisation phénoménologique, thermodynamique et thermocinétique sont des supports méthodologiques essentiels.

Récemment, une méthode de production de (U,Pu)O₂, nouvelle matière de base pour la fabrication de combustibles MOX, a été mise au point. Elle met en œuvre la co-précipitation d'un oxalate mixte d'U(IV) et de Pu(III) suivie d'une conversion thermique en oxyde. Ce procédé oxalique permet notamment d'obtenir des solutions solides avec un rapport O/M égal à 2 [3]. Le paramètre de maille de ces solutions solides est connu pour varier linéairement de UO₂ à PuO₂ (loi de Vegard). Or une vision complémentaire de celle apportée par la diffraction des rayons X (DRX), centrée sur l'ordre local autour des cations métalliques, a été nécessaire pour bien comprendre l'idéalité des solutions solides obtenues. Ainsi par exemple, pour un taux en plutonium

inférieur ou égal à 30 %, une structure désordonnée hyperstoechiométrique (U_{1-y}Pu_y)O_{2+x}, initialement obtenue, a été mise en évidence par spectrométrie d'absorption des rayons X (SAX) au seuil L_{III} de l'actinide sur la ligne ROBL (BM20) de l'ESRF [4]. Les défauts d'oxygène ont ainsi été localisés autour de l'uranium uniquement. Une structure beaucoup plus complexe que celle suggérée par les mesures de diffraction X, de la forme (U_{1-y}Pu_y)O_{2+x}, a donc été mise en évidence avec une substitution non aléatoire de l'uranium par le plutonium. Par la suite, la corrélation entre les données mécanistiques à l'échelle moléculaire et l'optimisation des étapes de la synthèse ont permis une amélioration du procédé de co-précipitation afin d'obtenir une solution solide idéale de 0 à 50 % de teneur en plutonium [5].

En réacteur, un des éléments clés de compréhension du vieillissement du combustible est l'étude du comportement des produits de fission. Parmi ces derniers, le xénon revêt une importance primordiale : d'une part il représente environ 1/3 de l'inventaire des produits de fission stables générés, d'autre part il est très insoluble dans la céramique combustible (UO₂ ou (U,Pu)O₂). La compréhension des mécanismes de nucléation/précipitation des bulles de gaz rare est donc essentielle et nécessite la détermination des grandeurs physiques caractéristiques de ces agrégats (densité, taille, pression de gaz) ainsi que leur évolution. Les valeurs de densité et de taille sont directement accessibles avec des observations par microscopie électronique à transmission (MET) et la pression peut être déterminée grâce à des mesures par SAX au seuil K du xénon. Des expériences ont été réalisées sur des échantillons de dioxyde d'uranium fritté (98 % de la densité théorique) et dopé en xénon par implantation ionique. Pour des concentrations locales en xénon de l'ordre de 2 % après implantation, les caractérisations de microscopie ont mis en évidence la précipitation de bulles d'une densité de 4 x 10²³ bulles/m³ et de tailles très proches de celles obtenues sur combustibles UO₂ irradiés jusqu'à 49 MWjour/t à des températures comparables (~ 870 K) [6]. Les caractérisations réalisées à l'ESRF sur les lignes GILDA (BM08) et FAME (BM30B) ont permis d'une part de déterminer une taille moyenne de bulle similaire (1-2 nm), mais surtout d'accéder à la pression interne qui se révèle être très élevée, de l'ordre de 2,8 GPa [7]. La *figure 2* montre les pseudo-fonctions de distribution radiale des spectres EXAFS obtenus au seuil K

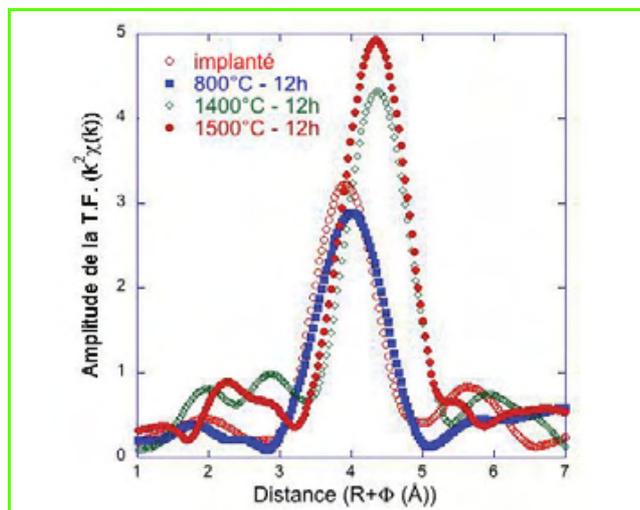


Figure 2 - Pseudo-fonctions de distribution radiale au seuil K du xénon dans UO₂ implanté au xénon et après 12 h de frittage à 800, 1 400 et 1 500 °C.

du xénon. Après implantation et jusqu'à 1 400 °C (au plus), l'environnement du xénon reste identique. À partir de 1 400 °C, une population bimodale de bulles a été mise en évidence avec la présence de bulles de plus grandes tailles (> 100 nm) non pressurisées et de bulles plus petites, nanométriques et fortement pressurisées dont les caractéristiques sont semblables à celles observées après implantation [8]. Le couplage original de ces deux techniques (microscopie, EXAFS) a permis d'obtenir une caractérisation complète de la population des bulles de gaz rares dans le combustible tout en donnant accès à des valeurs de pression interne de ces dernières.

Les matériaux de gainage du combustible des réacteurs à eau pressurisée (alliages de zirconium), et plus particulièrement la détermination des contraintes internes et l'analyse des phases se développant lors de leur oxydation, est également un axe de recherche important. L'analyse en diffraction des rayons X sur échantillons irradiés implique un dispositif technique particulier tel que celui en cours de développement sur la ligne MARS de SOLEIL. Il permettra de réaliser des mesures d'absorption et de diffraction X (analyses de phases, contraintes, textures) sur des échantillons irradiés similaires à ceux déjà observés en MET : aciers, alliages de zirconium, céramiques, oxydes et verres [9].

Enfin en marge des réacteurs nucléaires électrogènes, de nombreuses études sont menées dans le cadre de collaborations internationales pour développer un nouveau combustible métallique destiné aux réacteurs de recherche tels que l'ILL ou aux « material testing reactors » comme OSIRIS à Saclay. En effet, afin de respecter le traité de non-prolifération, les combustibles actuellement utilisés sont enrichis à ~95 % en uranium 235 et ils doivent être remplacés par des combustibles possédant un enrichissement limité à 20 % tout en conservant les mêmes performances. Le concept retenu est un combustible particulière basé sur des billes d'alliages UMo (7 % massique en molybdène) diluées dans une matrice aluminium dopée ou non en silicium. Cet ensemble est ensuite laminé entre deux plaques en aluminium pour former l'élément combustible. Le rayonnement synchrotron a permis une avancée importante dans la compréhension des phénomènes d'interaction UMo/Al ou UMo/Al,Si apparaissant sous irradiation. En effet, des expériences couplant μ -DRX et μ -SAX sur la ligne FAME (BM30B) ont permis de décrire à l'échelle du micron l'hétérogénéité cristallographique de la couche d'interaction UMo/Al [10]. Afin d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de formation, le couplage à l'échelle submicrométrique des techniques de diffraction et d'imagerie X (tomographie en diffraction) a permis d'obtenir une répartition 3D des phases cristallographiques à l'échelle d'un volume de 0,2 μm^3 environ [11]. Ces travaux réalisés en collaboration avec la ligne de lumière ID22 de l'ESRF devraient permettre d'accroître considérablement les connaissances sur les modes de croissance des couches d'interaction autour des particules UMo.

Recycler et extraire sélectivement

Les procédés actuels de traitement du combustible relèvent de processus d'extraction liquide-liquide, c'est-à-dire de techniques hydrométallurgiques. De ce fait, les ions actinides sont toujours fortement hydratés (en milieu acide) et la couche de molécules d'eau localisée autour du cation peut être assimilée à une sphère d'hydratation. Dans une première approche, il est accepté que cette sphère d'hydratation pour les degrés d'oxydation +III et +IV est de huit ou neuf, alors que

dans le cas des actinides au degré d'oxydation +V et +VI, de la forme $\{\text{AnO}_2^{+2+}\}$, elle est composée de quatre ou cinq molécules d'eau localisées essentiellement dans le plan équatorial. Enfin, il faut noter que si l'hydratation de ces ions est d'une importance capitale pour la compréhension de la chimie en solution aqueuse des actinides et de la chimie de coordination de ces ions, ce phénomène est également très important pour la compréhension des mécanismes d'extraction d'une phase aqueuse vers une phase organique immiscible. En effet, dans la majorité des cas, les cations extraits en phase organique sont déshydratés, c'est-à-dire que la sphère d'hydratation est remplacée par une sphère de coordination constituée des atomes donneurs des molécules extractantes. De très nombreuses études se sont attachées à décrire la sphère d'hydratation des actinides (et des lanthanides) [12]. Dans ce domaine de recherche, la SAX est une des techniques de choix puisqu'elle permet d'accéder à des informations structurales de la première sphère d'hydratation. Dans cette série, l'élément protactinium a un comportement singulier. Très peu d'études structurales sont disponibles à son sujet étant donné la difficulté de mettre en œuvre la chimie du Pa(V), essentiellement gouvernée par l'hydrolyse. Dans les milieux explorés à ce jour (acide sulfurique, chlorhydrique, fluorhydrique), l'absence de liaison trans-dioxo contraste avec la stabilité de la forme uranyle voisine $\{\text{UO}_2^{2+}\}$. Il a en revanche été observé une remarquable versatilité de la liaison mono-oxo et l'occurrence des espèces $\{\text{Pa}^{5+}\}$ et $\{\text{PaO}^{3+}\}$ [13]. Récemment, plusieurs équipes se sont intéressées aux actinides dits lourds au degré d'oxydation +III (curium, berkélium) en couplant mesures EXAFS et de diffusion X en solution aqueuse et diffraction X sur monocristal [14]. Des données EXAFS sur l'ion californium aquo couplées à des calculs de dynamique moléculaire ont récemment été enregistrées sur la ligne ROBL (BM20) de l'ESRF [15] et ont permis de préciser la sphère d'hydratation de cet élément. C'est à ce jour l'élément actinide le plus lourd dont l'ion aquo est structuralement caractérisé.

La nature des complexes des actinides en sphères interne ou externe, c'est-à-dire suivant que le ligand et le métal sont en contact direct ou séparés par une couche de molécules d'eau, est de plus en plus étudiée, même si l'état de l'art ne permet pas encore de formaliser ce phénomène. Dans le cas particulier des ions de la famille des actinides et des lanthanides, il faut indiquer les potentialités pour la séparation des ions inter- ou intra-famille au degré d'oxydation +III en imposant la complexation des ions en phase aqueuse en complément à un système d'extraction liquide/liquide. L'efficacité de la séparation dépendra alors de la différence de stabilité des complexes formés en solution aqueuse. Dans de tels processus, l'importance du milieu ionique est essentielle. Des études à caractère fondamental ont couplé calculs de dynamique moléculaire et mesures structurales en solution [16] afin d'évaluer au mieux les rôles compétiteurs de l'eau et du contre-ion dans la sphère de coordination. En particulier, le mode de coordination des ions nitrate ou sulfate est sujet à débat pour les lanthanides et pour les actinides [17].

L'extraction « sélective » consiste donc à complexer le cation d'intérêt par une molécule sélective en phase aqueuse et soluble en phase organique. La plus connue (et sans doute la plus étudiée) des molécules extractantes, à la base du procédé PUREX aujourd'hui en œuvre dans l'usine de retraitement de La Hague, est le tributylphosphate (TBP). Bien que de très nombreuses données existent sur les propriétés thermodynamiques de l'extraction par le TBP, paradoxalement peu de données structurales en solution sont disponibles. Les

mesures EXAFS de complexes TBP des actinides obtenus par extraction liquide-liquide à partir d'un milieu nitrique ont permis de préciser les modes de coordination des ions nitrate et de la molécule de TBP [18]. Dans le cas bien connu de l'uranyle $\{U(VI)O_2^{2+}\}$, deux ions nitrate bidentes et deux molécules de TBP sont liés à l'uranium dans le plan équatorial de l'oxocation. D'autres molécules extractantes sont l'enjeu d'intenses recherches sur les procédés de séparation dans le combustible nucléaire usé des éléments actinides(III) (américium, curium) *versus* lanthanides(III) ou de séparation groupée uranium-plutonium. Étant donné la grande similarité des propriétés physico-chimiques entre les éléments actinides à partir de l'américium avec la famille des lanthanides, cette sélectivité n'est pas aisée. Des motifs moléculaires de type diamide ou monoamide sont des candidats pour l'extraction sélective. Dans cette optique, certaines études se sont efforcées de mettre en évidence des différences structurales de complexation entre américium et lanthanides, en solution par EXAFS [19] ou dans le solide par cristallographie [20]. Des motifs de type bistriazine pyridine (BTP) ont également retenu une attention toute particulière car les azines sont susceptibles de présenter une différence d'affinité entre lanthanides(III) et actinides(III).

Dans ce domaine, des études fondamentales visent à identifier l'occurrence et l'effet du transfert de charge entre le ligand et le cation. Alors que la liaison chimique reste principalement ionique dans le cas des deux familles lanthanides et actinides, des différences de transfert de charge pourraient être à l'origine de différences d'affinité et de sélectivité. Ce type d'approche combine calculs de chimie quantique et mesures de spectroscopie. Les éléments actinides présentent l'avantage de posséder de nombreuses orbitales atomiques pouvant être sondées. Ainsi, bien que les seuils L_{III} soient les plus couramment utilisés pour l'analyse EXAFS et XANES à haute énergie (17 166 eV pour le seuil L_{III} de l'uranium), les seuils $M_{IV,V}$ et $N_{IV,V}$ permettent de sonder directement les orbitales 5f à partir des couches d. Les spectres NEXAFS au seuil K des atomes du ligand (azote, carbone, oxygène) sont également riches en informations sur les orbitales impliquées dans la liaison chimique. De telles mesures à très basse énergie (quelques centaines d'eV) sur les éléments radioactifs ne sont possibles que sur quelques lignes de lumière américaines, à SSRL ou à l'ALS. La *figure 3* illustre cette approche par des mesures réalisées sur la ligne 11-0-2 de l'ALS sur le composé modèle $[UO_2Py_3]_2$ [21].

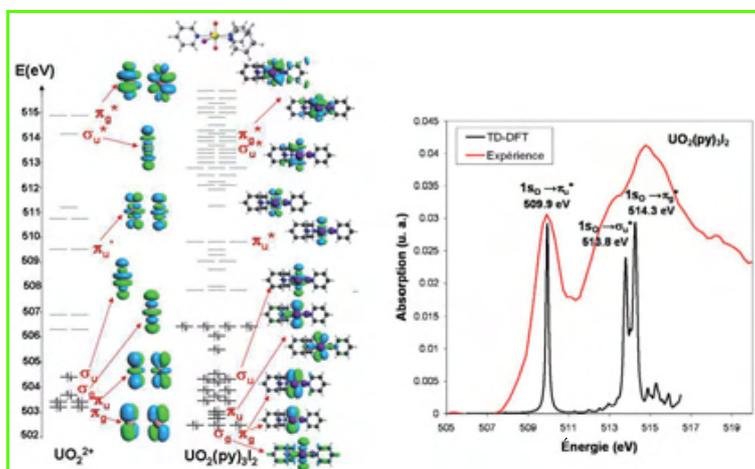


Figure 3 - Diagramme des orbitales moléculaires du fragment $\{UO_2^{2+}\}$ et de la molécule $UO_2(Py)_3$ et spectre NEXAFS au seuil K de l'oxygène dans $UO_2(Py)_3$ comparé au spectre calculé par TD-DFT.

Élaborer des colis de verre nucléaire

Les déchets de haute activité produits en fin de cycle électronucléaire sont incorporés dans des colis de verre borosilicatés. Afin d'assurer un confinement optimum des radionucléides issus de l'industrie nucléaire civile, la structure du verre à l'échelle moléculaire doit être la plus homogène possible. Aujourd'hui, la charge en actinides dans les verres de type R7T7 fabriqués à La Hague est d'environ 0,4 % en masse. De plus, une partie importante de l'activité $\beta\gamma$ du verre provient des isotopes radioactifs des terres rares. Les principales terres rares qui sont incorporées dans le verre R7T7 sont le néodyme, le lanthane, le cérium et à un degré moindre, le praséodyme. Ces quatre éléments représentent environ 3,9 % en poids d'oxyde du verre. La solubilité des éléments lanthanides est supérieure à celle des éléments actinides(IV). Les données étant particulièrement difficiles à obtenir sur des verres nucléaires « réels », des éléments simulants sont souvent utilisés. Ainsi Nd(III) et Ce(IV) peuvent être considérés, avec précaution, comme des simulants du comportement de Am(III) et de Pu(IV) lors de l'altération des verres [22]. C'est également le cas du zirconium qui, par analogie avec Pu(IV), peut servir de sonde structurale de verres nucléaires inactifs. Dans ce cas, les seuils K et L peuvent être phénoménologiquement comparés à des composés modèles silicatés et combinés à l'analyse des données EXAFS au seuil K [23]. À partir de ces données, un modèle de connectivité des octaèdres de ZrO_6 avec le réseau des tétraèdres de silicate a pu être élaboré. Un effort important autour de l'étude d'éléments simulants a donc permis une première modélisation structurale du réseau vitreux, la reliant à la notion de solubilité d'un élément donné dans le verre. Néanmoins, des données ont pu être obtenues avec des verres borosilicatés simplifiés et contenant des actinides comme le plutonium. Le cas de cet élément est particulièrement intéressant puisqu'il peut se présenter sous différents degrés d'oxydation. Il a ainsi été montré que la solubilité du Pu(III) (comme celle des lanthanides(III)) est supérieure à celle du Pu(IV) [24].

Les études de comportement sous irradiation de ces matrices vitreuses visent à garantir l'intégrité à long terme des verres nucléaires. Afin d'optimiser les futures formulations verrières, une meilleure compréhension de la réponse structurale des verres d'oxydes nécessite de coupler des études capables de caractériser les ordres à courte, moyenne et longue distances à des modélisations atomistiques permettant de valider ou de proposer des mécanismes. La spectroscopie NEXAFS permet de caractériser l'organisation locale autour de cations particuliers du réseau vitreux. Ainsi, les données au seuil K du bore illustrées sur la *figure 4* et enregistrées sur la ligne SGM-PGM de CLS (Canadian Light Source) ont permis de mettre en évidence une conversion sous irradiation d'une partie des atomes de bore tétra-coordonnés en tri-coordonnés [25] (caractérisée par une augmentation de l'intensité de la bande d'absorption à 194 eV). En parallèle, des analyses de diffusion X aux grands angles permettront de déterminer l'évolution sous irradiation du facteur de structure. En couplant ces données à la modélisation atomistique, il s'agira de mieux caractériser l'organisation à moyenne distance dans le verre.

Lors de l'entreposage des verres nucléaires, l'interaction continue du colis avec l'eau géologique conduit à une dégradation de ces derniers : c'est le phénomène de lixiviation. Lors de la lixiviation, les gels qui se forment à la surface du verre sont susceptibles d'incorporer un grand nombre de

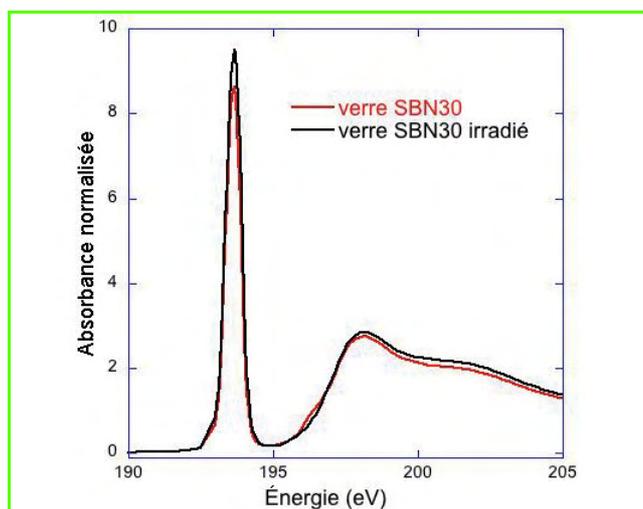


Figure 4 - Spectres NEXAFS au seuil K du bore dans le verre SBN30 avant et après irradiation.

radionucléides, notamment les métaux de transition, les terres rares et les actinides. Ces éléments sont en général très fortement retenus dans les gels (taux de rétention supérieurs à 0,9), ce qui diminue grandement la possibilité de transfert vers la géosphère. Pour pouvoir prendre en compte cette rétention dans les calculs de sûreté, il faut s'assurer de sa pérennité dans le gel. Pour y parvenir, un des moyens consiste à étudier l'environnement local par EXAFS des éléments dans le verre et dans les gels afin de déterminer si ces éléments sont bien incorporés dans le réseau silicaté des gels. Une étude approfondie a été réalisée sur des verres dopés au néodyme puis altérés [26]. Pour les gels correspondants, les sites hydroxycarbonates sont toujours majoritaires quelles que soient les conditions d'obtention des gels. Lorsque le taux de renouvellement du lixiviat augmente, le pourcentage des sites hydroxycarbonates augmente de 60 à 70 % (au dépend des sites silicates). Ce résultat montre que plus le taux de renouvellement est important (par conséquent moins le gel est protecteur), plus la restructuration conduisant à la formation des gels est importante. En d'autres termes, l'environnement local du néodyme dans les gels peu protecteurs résulte d'une réorganisation plus importante que dans le cas de gels plus protecteurs.

Impact environnemental et bio-environnemental

L'impact environnemental et bio-environnemental des actinides peut avoir plusieurs origines dont dépendent les mécanismes d'accumulation (ou de bioaccumulation). En premier lieu, l'origine naturelle est un facteur non négligeable de contamination biologique car certains sols contiennent des taux élevés d'uranium qui devient assimilable jusqu'à quelques mg/L [27]. De façon comparable, l'activité uranifère présente ou passée (notamment dans l'ancienne Allemagne de l'Est) peut induire une contamination du sol en uranium. Dans le sol, dans le végétal ou dans l'animal, l'élément peut être alors accumulé et induire une toxicité chimique et radiologique non négligeable. En second lieu intervient l'activité industrielle, militaire (passée), voire accidentelle. En cas de relargage accidentel de radionucléides et en particulier d'actinides, la contamination par ces derniers (entre autres U, Np, Pu) peut entraîner l'exposition de l'homme à des doses chroniques ou aiguës. Ces dernières sont alors susceptibles

d'induire une toxicité d'ordre chimique ou radiologique. Lorsqu'ils sont liés à une métalloprotéine, les cations métalliques sont critiques à la fonction, structure et stabilité de cette dernière en permettant ou inhibant des réactions spécifiques. De plus, l'interaction métal-protéine peut déterminer les propriétés biophysiques de l'édifice en agissant sur les facteurs de repliement liés aux structures biologiques tertiaires, voire quaternaires. Inversement, les propriétés structurales coopératives, souvent difficiles à définir, peuvent être à l'origine des fonctions de sélectivité, transport, etc. Bien que ces propriétés qui relèvent des domaines de la biochimie et de la biophysique soient largement étudiées de nos jours, l'attention particulière portée aux actinides est beaucoup plus rare. Les études dans ce domaine ont porté sur tous les compartiments de la géo- et biosphère : sorption et migration des actinides dans le sol, bioaccumulation bactérienne et transfert sol-plante, interaction avec les vecteurs biologiques comme les métalloprotéines ou les peptides. Les complexes hydroxo (formés lors des réactions d'hydrolyse) tiennent une place particulière dans ce schéma. En effet, ils peuvent donner lieu à la formation d'un réseau macromoléculaire colloïdal, quasiment inerte à toute réaction chimique, qui est de plus susceptible de sédimenter. Il est admis que la tendance à l'hydrolyse des actinides suit la variation du potentiel ionique, c'est-à-dire que l'intensité de l'interaction augmente, d'une part avec la charge localisée sur le centre métallique pour un élément donné : +4 (An^{4+}), +3,3 (AnO_2^{2+}), +3 (An^{3+}) et 2,3 (AnO_2^+), et d'autre part avec le numéro atomique (Z) pour les ions au degré d'oxydation +III ou +IV.

Les données relatives à l'interaction des actinides (très majoritairement l'uranium) avec la géosphère sont très vastes et il n'est pas possible ici d'en rendre compte dans leur totalité. Les mécanismes de sorption sur les minéraux, les biofilms ou les substances organiques comme les acides humiques font appel aux données thermodynamiques de l'interaction cation-surface. En revanche, les mécanismes moléculaires de la sorption sont souvent peu décrits [28]. Dans ce domaine, l'EXAFS, l'EXAFS en incidence rasante, la microscopie X (STXM) et l'imagerie X ont permis de décrire à l'échelle moléculaire quelques systèmes modèles, comme par exemple le phosphate de zirconium, le phosphate de lanthane, la montmorillonite et l'oxyde de titane (rutile). Pour la plupart des substrats, il a été mis en évidence une liaison entre le radionucléide et la surface relativement courte et multidente, correspondant à la formation d'un complexe de surface de sphère interne. Parallèlement, des calculs de chimie quantique (statique et dynamique) sur certains de ces systèmes ont pu d'une part quantifier les transferts de charge radionucléides/surface et d'autre part décrire la dynamique de ces interactions. Les acides humiques, de par leur complexité, ont également été l'enjeu d'une description « mécanistique » de la sorption [29].

La bioaccumulation des radioéléments dans les compartiments cellulaires est probablement plus complexe à décrire car la machinerie bactérienne fait intervenir un nombre infini de molécules dans des cycles biochimiques complexes. Il ressort cependant que la fonction phosphate joue un rôle primordial dans l'incorporation (ou non) des actinides par les bactéries, et notamment sur les parois cellulaires [30]. La combinaison de la SAX avec la microscopie électronique a par exemple permis de travailler sur la localisation et la forme des complexes dans des cellules rénales [31]. La nanosonde synchrotron (comme celle installée sur la ligne de lumière ID22 à l'ESRF) a également permis de révéler la distribution subcellulaire de certains éléments chimiques. Dans l'exemple

illustré figure 5, des cellules dopaminergiques ont été exposées *in vitro* au fer. Le fer, qui peut parfois être considéré comme un analogue biologique du plutonium(IV) (vide infra), se concentre dans des structures de 100-200 nm dans le cytoplasme, les neurites, et les terminaisons distales, mais pas dans le noyau (figure 5C et D), contrairement au potassium [32]. Des mesures similaires sur les éléments actinides sont envisagées sur la ligne MARS.

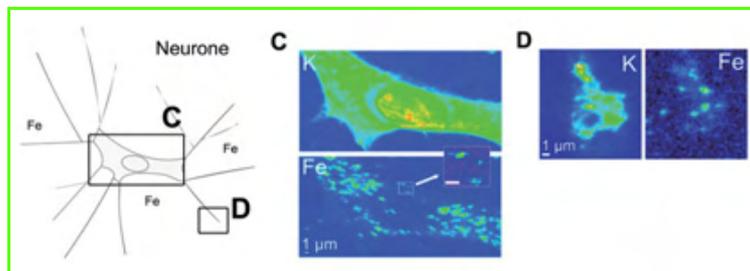


Figure 5 - Cellules dopaminergiques exposées *in vitro* au fer. Imagerie X des éléments Fe et K dans les compartiments C et D de la cellule.

Comme nous venons de le voir, la majorité des données disponibles relatives à l'interaction des éléments actinides avec les systèmes biologiques sont basées sur des observations macroscopiques contenant très peu d'informations au niveau de la structure moléculaire et essentiellement relatives à l'élément uranium. Cependant, en cas de contamination interne, plusieurs études ont montré l'affinité des actinides et autres cations lourds pour certaines métalloprotéines comme la transferrine, calmoduline ou albumine (pour ne citer que les plus abondantes). Il a en fait été suggéré que les actinides au degré d'oxydation +IV sont liés au site du fer dans la transferrine, formé de deux tyrosines, une histidine et un acide aspartique [33]. En ce qui concerne l'interaction actinide-calmoduline, il a été suggéré que le Pu(III) se lie spécifiquement au site du calcium [34] constitué de cinq atomes d'oxygène, d'aspartates et glutamates et un carboxylate de la liaison peptidique. Deux approches sont possibles : considérer l'interaction de l'actinide avec la biomolécule et ses interactions intra- et intermoléculaires, ou considérer de façon extrêmement schématique les biomolécules comme des complexes moléculaires élaborés avec des sites actifs métalliques spécifiquement définis. Dans le premier cas, peu d'études ont été reportées mettant en jeu une approche structurale de la complexation. La chélation du thorium, neptunium et plutonium(IV) par la transferrine (dans sa forme *apo*, c'est-à-dire en l'absence de cation complexé) a été suivie par EXAFS en fonction du pH du milieu (ligne ROBL de l'ESRF et 11-2 de SSRL). Les données obtenues montrent une différence de comportement entre le thorium et les autres éléments [35]. Dans la seconde approche, des peptides modèles ont été utilisés pour mieux comprendre les interactions possibles entre actinides et fonctions complexantes des acides aminés. Les premiers résultats d'EXAFS obtenus avec un pentapeptide d'acide aspartique montrent la formation de clusters mixtes hydroxy-peptide, notamment avec le neptunium et le plutonium [36]. Ces résultats en solution aqueuse suggèrent également que bien qu'il y ait une certaine similarité « biologique » entre le Fe(III) et Np(IV) et Pu(IV), des différences notables de comportement vis-à-vis de la complexation existent lorsque la séquence peptidique est variée.

Quelles mesures pour le futur ?

Ce bref panorama des études menées dans le cadre des recherches sur le cycle électronucléaire civil et son impact environnemental met en évidence la diversité des problématiques et des techniques sondes associées. Il est clair que les besoins croissants en compréhension des mécanismes fondamentaux nécessitent une palette de techniques complémentaires. De ce point de vue, la combinaison entre les techniques d'imagerie et les spectroscopies de sonde structurale paraît être un axe de développement très prometteur. Cette combinaison associe résolution spatiale et résolution en énergie de façon à quantifier et caractériser les espèces d'intérêt dans l'espace. Cette caractérisation doit également s'accompagner d'une description mécanistique de l'objet d'étude : rôle des potentiels redox, affinité chimique, relation structure-propriétés... C'est à ce propos que la combinaison entre spectroscopie et calculs de chimie théorique (structure, dynamique, réactivité) apporte des informations essentielles à la compréhension des phénomènes mis en jeu.

Les lignes de lumière dédiées aux matériaux radioactifs (et en particulier les lignes MARS et ROBL en France) permettent de sonder des objets dont la radioactivité exclut toute manipulation en dehors d'un cadre strict de radioprotection. Elles constituent donc un outil essentiel et parfois quasi exclusif de caractérisation. Pour continuer le développement de ces outils et pour s'engager vers une meilleure compréhension des mécanismes à tous les niveaux d'échelle, il convient de combiner les objets et les sondes : de l'élément simulant non radioactif à l'objet réel, de la caractérisation macroscopique à la liaison moléculaire.

L'auteur remercie J.L. Béchade, C. Fillaux, D. Guillaumont, S. Grandjean, P. Jollivet, P. Martin, P. Moisy, R. Ortega, H. Palancher, S. Peugeot et E. Simoni pour leur contribution à cet article, ainsi que les équipes des lignes ROBL à l'ESRF (A.C. Scheinost, C. Hennig, A. Rossberg, H. Funke), MARS à SOLEIL (B. Sitaud, P.L. Solari et S. Schlutig), 11-2 à SSRL (S.D. Conradson, J. Rogers) et 11-0-2 à l'ALS (D. K. Shuh et T. Tylliszczak) sans qui ce travail autour de la chimie des actinides ne pourrait être réalisé.

Références

- [1] Venault L., Den Auwer C., Moisy P., Colomp P., Scheinost A.C., Hennig C., *ESRF News*, **2010**, 54, p. 18.
- [2] Speciation techniques and facilities for radioactive materials at Synchrotron Light Sources, AEN-NEA n° 6288, OECD, *Nuclear Science*, **2007**.
- [3] Grandjean S., Beres A., Rousselle J., Maillard C., Brevet français n° FR/04 510058, **2004** ; European Patent n° EP1756839(A1), **2007** ; International Patent WO **2005**/119699.
- [4] Martin P., Grandjean S., Valot C., Carlot G., Ripert M., Blanc P., Hennig C., *Journal of Alloys and Compounds*, **2007**, 444-445, p. 410.
- [5] Martin P., Grandjean S., Arab-Chapelet B., Robisson A.-C., Leturcq G., Scheinost A.-C., Rossberg A., *ESRF experimental Report MA233*, **2007** et Actinides 2009 conference ; Grandjean S., Arab-Chapelet B., Robisson A.C., Abraham F., Martin P., Dancausse J.-P., Herlet N., Léoier C., *J. Nucl. Mat.*, **2009**, 385, p. 204.
- [6] Sabathier C., Vincent L., Garcia P., Garrido F., Carlot G., Thome L., Martin P., Valot C., *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials And Atoms*, **2008**, 266, p. 3027.
- [7] Garcia P., Martin P., Carlot G., Castellier E., Ripert M., Sabathier C., Valot C., D'Acapito F., Hazemann J.L., Proux O., Nassif V., *J. Nucl. Mat.*, **2006**, 352, p. 136.
- [8] Martin P., Garcia P., Carlot G., Sabathier C., Valot C., Nassif V., Proux O., Hazemann J.L., *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials And Atoms*, **2008**, 266, p. 2887.
- [9] Béchade J.L., Menut D., Schlutig S., Sitaud B., Premières analyses en diffraction des rayons X d'un alliage de Zr sur la ligne MARS de SOLEIL : point de départ pour les futures études d'échantillons radioactifs à base de Zr, RX 2009 (8^e Colloque rayons X et matière), Orsay, **2009**.

- [10] Palancher H., Martin P., Nassif V., Tucoulou R., Proux O., Hazemann J.L., Tougaït O., Lahera E., Mazaudier F., Valot C., Dubois S., *J. Appl. Cryst.*, **2007**, *40*, p. 1064.
- [11] Palancher H., Tucoulou R., Welcomme E., Sabathier-Devals C., Martin P., Mazaudier F., Valot C., Dubois S., Lemoine, RERTR 2008 (Int. meeting on reduced enrichment for research and test reactors), Washington DC, États-Unis, **2008**.
- [12] Voir par ex. : Antonio M.R., Soderholm L., Williams C.W., Blaudeau J.-P., Bursten B.E., *Radiochim. Acta*, **2001**, *89*, p. 17 ; Persson I., D'Angelo P., De Panfilis S., Sanström M., Eriksson L., *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, p. 3056 ; Conradson S.D., *Appl. Spect.*, **1998**, *52*, p. 252A.
- [13] Di Giandomenico M.V., Le Naour C., Simoni E., Guillaumont D., Moisy P., Hennig C., Conradson S.D., Den Auwer C., *Radiochim. Acta*, **2009**, *97*, p. 347.
- [14] Sémon L., Boehme C., Billard I., Hennig C., Lütseknkirchen K., Reich T., Rossberg A., Rossini I., Wipff G., *ChemPhysChem*, **2001**, *2*, p. 591 ; Skanthakumar S., Antonio M.R., Wilson R.E., Soderholm L., *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, p. 3485 ; Apostolidis C., Schimmelpfennig B., Magnani N., Lindqvist-Reis P., Walter O., Sykora R., Morgenstern A., Colineau E., Caciuffo R., Klenze R., Haire R.G., Rebizant J., Bruchertseifer F., Fanghanel T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, p. 6343.
- [15] Galbis E., Hernandez-Cobos J., Den Auwer C., Le Naour C., Guillaumont D., Simoni E., Pappalardo R.R., Sanchez Marcos E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, p. 3811.
- [16] Ruas A., Guilbaud P., Den Auwer C., Moulin C., Simonin J.-P., Turq P., Moisy P., *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, p. 11770.
- [17] Hennig C., Ikeda-Ohno A., Tsushima S., Scheinost A.C., *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, p. 5350 ; Ikeda-Ohno A., Hennig C., Tsushima S., Scheinost A.C., Bernhard G., Yaita T., *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, p. 7201.
- [18] Den Auwer C., Revel R., Charbonnel M.C., Presson M.T., Conradson S.D., Simoni E., Le Du J.-F., Madic C., *J. Synchr. Rad.*, **1999**, *6*, p. 101.
- [19] Gannaz B., Antonio M.R., Chiarizia R., Hill C., Cote G., *Dalton Trans.*, **2006**, p. 4553 ; Denecke M.A., Rossberg A., Panak P.J., Weigl M., Schimmelpfennig B., Geist A., *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, p. 8418.
- [20] Fedoddeev A., Grigoriev M.S., Budantseva N.A., Guillaumont D., Le Naour C., Simoni E., Den Auwer C., Moisy P., *C.R. Chimie*, **2010**, *13*, p. 839.
- [21] Berthet J.-C., Nierlich M., Ephritikhine M., *Chem. Commun.*, **2004**, p. 870 ; Fillaux C., Guillaumont D., Berthet J.-C., Copping R., Shuh D.K., Tyliczszak T., Den Auwer C., *PhysChemChemPhys*, **2010**, *12*, p. 14253.
- [22] Bardez I., Courant D., Loiseau P., Baffier N., Dussossoy J.-L., Gervias C., Ribot F., Beuville D.R., *Phys. Chem. Glasses*, **2005**, *46*, p. 320.
- [23] Galois L., Pélegrin E., Arrio M.-A., Ildefonse P., Calas G., Ghaleb D., Fillet C., Pacaud F., *J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**, *82*, p. 2219.
- [24] Cachia J.-N., Deschanelles X., Den Auwer C., Pinet O., Phalippou J., Hennig C., Scheinost A., *J. Nucl. Mat.*, **2006**, *352*, p. 182 ; Lopez C., Deschanelles X., Den Auwer C., Cachia J.-N., Peugot S., Bart J.-M., *Phys. Scr.*, **2005**, *T115*, p. 342.
- [25] Bureau G., Peugot S., Calas G., Henderson G., Delaye J.-M., Jégou C., *J. Non-Crystalline Solids*, soumis.
- [26] Jollivet P., Lopez C., Den Auwer C., Simoni E., *J. Nucl. Mat.*, **2005**, *346*, p. 253.
- [27] Prat O., Vercouter T., Ansoborlo E., Fichet P., Perret P., Kurttio P., Salonen L., *Envir. Sci. Tech.*, **2009**, *43*, p. 3941.
- [28] Denecke M., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, p. 730.
- [29] Rossberg A., Baraniak L., Reich T., Hennig C., Bernhard G., Nitsche H., *Radiochim. Acta*, **2000**, *88*, p. 593 ; Sachs S., Schmeide K., Reich T., Brendler V., Heise K.H., Bernhard G., *Radiochim. Acta*, **2005**, *93*, p. 17 ; Schmeide K., Reich T., Sachs S., Bernhard G., *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *359*, p. 237.
- [30] Francis A.J., Dodge C.J., Gillow J.B., Papenguth H.W., *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, *34*, p. 2311 ; Hennig C., Panak P.J., Reich T., Rossberg A., Raff J., Selenska-Pobell S., Matz W., Bucher J.J., Bernhard G., Nitsche H., *Radiochim. Acta*, **2001**, *89*, p. 625.
- [31] Francis A.J., Gillow J.B., Dodge C.J., Harris R., Beveridge T.J., Papenguth H.W., *Radiochim. Acta*, **2004**, *92*, p. 481 ; Carrière M., Proux O., Milgram S., Thiebault C., Avoscan L., Barre N., Den Auwer C., Gouget B., *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2008**, *13*, p. 655.
- [32] Ortega R., Cloetens P., Devès G., Carmona A., Bohic S., *PLoS ONE*, **2007**, *2*, p. e925.
- [33] Grossmann G., Neu M., Pantos E., Schwab F.J., Evans R.W., Townes-Andrews E., Lindley P.F., Appel H., Thies W.-D., Hasnain S.S., *J. Mol. Biol.*, **1992**, *225*, p. 811.
- [34] Seeger P.A., Rokop S.E., Palmer P.D., Henderson S.J., Hobart D.E., Trewhella J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, p. 5118.
- [35] Jeanson A., Ferrand M., Funke H., Hennig C., Moisy P., Solari P.L., Vidaud C., Den Auwer C., *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, p. 1378.
- [36] Jeanson A., Berthon C., Coantic S., Den Auwer C., Floquet N., Funke H., Guillauneux D., Hennig C., Martinez J., Moisy P., Petit S., Proux O., Quémeur E., Lorenzo Solari P., Subra G., *New J. Chem.*, **2009**, *33*, p. 976.



Christophe Den Auwer

est ingénieur-chercheur au CEA Marcoule à la Direction de l'Énergie Nucléaire, Département de Radiochimie et Chimie des Procédés*.

* CEA Marcoule, Direction de l'Énergie Nucléaire, Département de Radiochimie et Chimie des Procédés*, SCPS, F-30207 Bagnols-sur-Cèze. Courriel : christophe.denauwer@cea.fr

edif
les éditions d'île de france

102 avenue Georges Clemenceau - 94700 MAISONS ALFORT

Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00

edition@edif.fr - www.edif.fr

Étude *operando* de batteries au lithium

Guy Ouvrard

Résumé

Les batteries au lithium sont le siège de processus d'oxydoréduction et de transformations structurales qui conditionnent leurs performances en termes d'énergie, de capacité, réversibilité et durée de vie. De nombreuses méthodes de caractérisation sont utilisées pour expliquer ce comportement. La plupart d'entre elles sont mises en œuvre après le retour à l'équilibre de la batterie, voire l'extraction complète du matériau. Cet article montre comment les hautes performances des sources de rayonnement synchrotron permettent de réaliser une telle caractérisation pendant le fonctionnement de la batterie, en utilisant la diffraction et l'absorption des rayons X. Il est alors possible de relier directement les caractéristiques structurales et électroniques de l'électrode étudiée et ses performances électrochimiques.

Mots-clés

Lithium, batteries, rayonnement synchrotron, rayons X, diffraction, absorption.

Abstract

Operando study of lithium batteries

Lithium battery materials evidence redox processes and structural changes directly related to the electrochemical performances: energy, capacity, reversibility and life time. Many characterization techniques are used in order to explain the general behaviour. Most of them are only operating after equilibrium of the battery, and even after withdrawal of the material under study. This paper shows how the high performances of synchrotron sources allow the materials characterization during the functioning of the battery, in using X-ray diffraction and absorption. In doing so, it is possible to directly correlate the structural and electronic characteristics of an electrode and its electrochemical performances.

Keywords

Lithium, batteries, synchrotron radiation, X-rays, diffraction, absorption.

Stockage de l'énergie et batteries au lithium

La question du stockage de l'énergie électrique est l'objet d'une intense activité économique et scientifique pour répondre à la problématique planétaire de la croissance de la demande énergétique, de la diversification des sources d'énergie et des changements dans les modes de transport individuels. De par le monde, des milliers de chercheurs s'activent pour trouver les batteries qui permettront de stocker le plus d'énergie possible, à de faibles coûts et dans des conditions de sécurité optimales. Les travaux de recherche les plus nombreux dans ce domaine portent actuellement sur les batteries au lithium.

Les batteries lithium-ion sont constituées de deux électrodes séparées par un électrolyte contenant des ions lithium (*figure 1*). Ces électrodes contiennent des matériaux capables d'insérer de façon réversible des atomes de lithium, à savoir les ions Li^+ qui circulent à travers l'électrolyte et les électrons qui empruntent le circuit électrique externe. Ces matériaux, représentés sur la *figure 1* par le graphite à l'électrode négative et LiFePO_4 à l'électrode positive, constituent ce que l'on appelle la matière active des électrodes. Ces matériaux d'électrodes sont donc des centres d'oxydation et de réduction qui acceptent, au cours du fonctionnement de la batterie, des quantités variables d'électrons et d'ions lithium. De ce fait, ils sont continuellement l'objet de changements structuraux et électroniques qui conditionnent directement les performances intrinsèques de ces matériaux en termes de capacité électrique, de potentiel, de cyclabilité et de

stabilité. Comme le montre la *figure 1*, la structure d'une électrode est complexe puisqu'elle doit assurer tout à la fois la conduction des électrons du collecteur de courant vers les particules de matière active *via* un réseau conducteur percolant, et la migration des ions lithium de l'électrolyte vers ces mêmes particules à travers la porosité de l'électrode. Dans le cas de la décharge de la batterie représentée sur la *figure 1*,

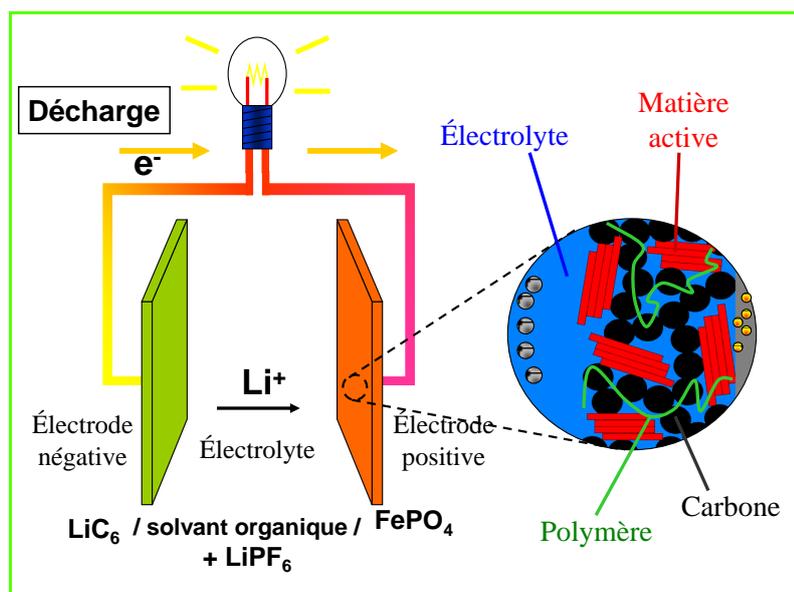


Figure 1 - Schéma de fonctionnement d'une batterie au lithium.

La partie de droite met en évidence la structure composite des électrodes qui doit assurer à la fois une excellente diffusion des électrons et des ions lithium jusqu'à la matière active.

les espèces chargées circulent de l'électrode négative vers l'électrode positive ; cette dernière est donc l'objet d'un processus de réduction et doit accepter structurellement des atomes de lithium supplémentaires.

De très nombreux travaux ont été menés afin de déterminer, aussi précisément que possible, les modifications structurales et électroniques des matériaux au cours du cyclage de la batterie, en charge ou en décharge. Parmi les méthodes utilisées, on trouve des méthodes structurales telles que la diffraction des rayons X (DRX) ou des neutrons et la microscopie électronique à transmission (MET), et des méthodes spectroscopiques comme l'infrarouge, le Raman, la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), le Mössbauer et la RMN. Parmi les spectroscopies, la spectroscopie d'absorption X (XAS) tient une place à part, à la fois parce qu'elle permet, en fonction de la partie du spectre étudiée, de caractériser les états électroniques (XANES) ou la structure du matériau à l'échelle locale (EXAFS) et parce qu'elle nécessite l'utilisation du rayonnement synchrotron.

Observation des électrodes en fonctionnement

À ce jour, la quasi-totalité des expériences mentionnées ci-dessus sont réalisées sur des batteries à l'arrêt, donc à l'équilibre, voire sur des matériaux qui ont été extraits des batteries après leur cyclage. Cette approche est explicitée sur la figure 2 qui représente la courbe de cyclage d'une batterie Li/FePO₄. Le comportement réel de la batterie est représenté par les courbes du potentiel en fonction de la teneur en lithium. Le point bleu correspond au comportement à un moment donné du cyclage alors que le point vert représente l'état de la batterie après qu'elle ait été mise hors circuit et rendue inopérante. Cette situation provient de la grande difficulté ou de l'incapacité des techniques ci-dessus à s'appliquer à des batteries (expériences sous ultraviolet ou en milieu contraint) ou à pouvoir suivre en temps réel les modifications induites par le cyclage (figure 2). Il existe donc très peu de résultats permettant de coupler directement les performances électrochimiques de la batterie en fonctionnement et la nature structurale et électronique de la matière active.

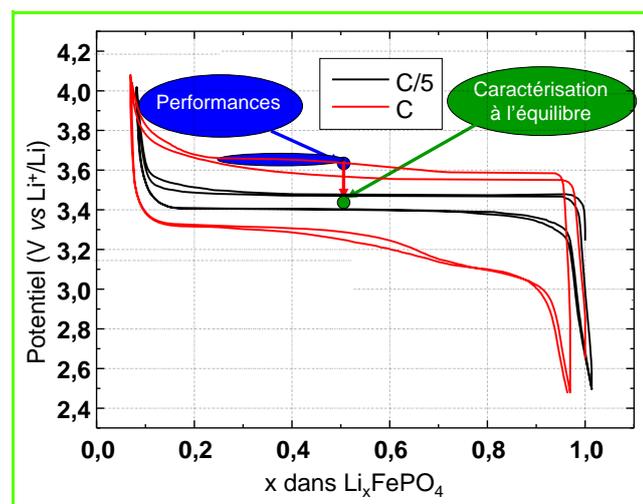


Figure 2 - Courbe de cyclage électrochimique d'une batterie Li/LiFePO₄ à deux vitesses différentes (1 h et 5 h).

Le point vert correspond à l'état d'équilibre de la batterie où la plupart des caractérisations sont effectuées, alors que le point bleu correspond à son état de fonctionnement. L'ellipse bleue montre l'évolution de composition en 15 min.

Pour combler cette lacune, un projet soutenu par l'ANR a été initié en 2007 afin de caractériser les matériaux d'électrode pendant le fonctionnement de la batterie par les méthodes de diffraction et d'absorption des rayons X (DRX et XAS), en utilisant le haut flux de rayons X délivré par la source de rayonnement synchrotron SOLEIL. Ces techniques ont déjà démontré leur capacité à analyser les changements structuraux et les transferts de charge apparaissant au sein du matériau, en fonction de la teneur en lithium. Nous avons ainsi pu examiner précisément le comportement des matériaux pendant le fonctionnement de la batterie (expériences *operando*) et particulièrement celui du matériau d'électrode positive LiFePO₄, considéré actuellement comme l'un des matériaux les plus prometteurs pour les électrodes positives de batteries au lithium. Ce matériau est connu pour fonctionner majoritairement selon un système biphasé entre LiFePO₄ et FePO₄.

La diffraction des rayons X est connue depuis presque un siècle pour sa capacité à déterminer avec précision la structure atomique à longue distance des composés cristallisés. Depuis une trentaine d'années, la spectroscopie d'absorption X a prouvé ses capacités à caractériser également la structure des composés, mais cette fois-ci à courte distance. L'EXAFS permet en effet de déterminer les coordinences et les distances interatomiques pour un atome donné à des distances inférieures à 5 Å. Ces courtes distances et son caractère spécifique en font une technique structurale très complémentaire de la DRX. La partie du spectre d'absorption X près du seuil d'absorption peut être vue comme une photographie des états vides de la structure électronique du matériau. En particulier, il a été très tôt remarqué que la position du seuil d'absorption est en lien étroit avec le degré d'oxydation de l'élément étudié [1].

Pour se développer, la XAS a eu besoin de la création et de l'expansion de sources de rayonnement synchrotron, ce qui explique son apparition relativement récente. De plus, la très grande brillance de ces sources actuelles, au moins 10⁸ fois plus intenses qu'une source de rayons X de laboratoire, autorise la collection de données expérimentales dans des temps très courts et ouvre donc l'accès à des expériences résolues temporellement. Enfin, l'environnement expérimental peu contraignant autorise le développement et l'ajustement de dispositifs expérimentaux complexes.

La première étape de notre étude a consisté à mettre au point une cellule électrochimique permettant la collection de données de diffraction et d'absorption en réflexion et en transmission. Cette cellule devait bien évidemment, comme toute batterie au lithium, être totalement étanche à l'air et à l'humidité et reproduire très fidèlement le comportement électrochimique des matériaux étudiés. La cellule ainsi conçue dérive des cellules de laboratoire de type Swagelok. Elle est constituée d'un piston creux permettant les expériences en transmission [2] et l'étanchéité est assurée par des joints toriques et des fenêtres de béryllium (figure 3). Elle reproduit très exactement les courbes électrochimiques obtenues dans la littérature pour différents composés, quel que soit le régime de cyclage. L'un des intérêts majeurs du dispositif expérimental reste qu'il fournit, si le comportement électrochimique de la batterie devenait anormal, la signature corrélative du comportement du matériau.

En abordant la question du fonctionnement réel d'un matériau de batterie vis-à-vis de quantités variables d'électrons et d'ions lithium au sein d'une électrode, nous introduisons la notion de diffusion de ces espèces, donc de possibles hétérogénéités au sein de l'électrode, et du



Figure 3 - La cellule électrochimique permet des mesures *operando* par transmission et réflexion des rayons X.

comportement des matériaux en dehors de l'état d'équilibre et au cours des processus de polarisation et de relaxation. Il est donc important de pouvoir étudier les batteries à plusieurs échelles de temps et d'espace. Pour ce qui concerne la diffraction, cette variabilité des paramètres n'a pas été mise en œuvre. Nous avons seulement utilisé la bonne résolution temporelle qui nous a permis de collecter un diagramme de diffraction en trois secondes sur la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL [3]. Par contre pour l'absorption, en utilisant trois lignes de lumière différentes de SOLEIL, nous avons pu accéder à des résolutions temporelles et spatiales différentes. Pour ce qui concerne la résolution temporelle, les lignes SAMBA, en mode QuickXAS, et ODE, ligne de XAS dispersif, autorisent des temps de collection de données de 100 ms à 1 s, la ligne LUCIA n'étant pas prévue pour des expériences résolues en temps. Cependant pour cette dernière, des expériences à énergie fixe (voir plus loin) ont permis de collecter des données toutes les secondes. La résolution spatiale est très variable puisque les tailles de spots utilisés ont été respectivement de $3\,000 \times 200 \mu\text{m}^2$ sur SAMBA, de $30 \times 50 \mu\text{m}^2$ sur ODE et de $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ sur LUCIA.

Le vrai comportement du matériau

La signature électrochimique du biphasage entre LiFePO_4 et FePO_4 est un large plateau de potentiel (figure 2), les variations extrêmes pouvant correspondre à des domaines de solutions solides plus ou moins étendus. Les mesures de diffraction des rayons X sur la ligne CRISTAL (figure 4) conduites à un régime de cyclage de C/2 (un lithium par mole extrait ou introduit en 2 h) confirment ce biphasage avec la présence de deux systèmes de raies bien identifiés [2]. Il est cependant tout à fait clair (figure 5a) que l'apparition des raies de FePO_4 lors de la charge se produit avec retard par rapport à la quantité de lithium extrait électrochimiquement, puisque pour la composition globale $\text{Li}_{0,5}\text{FePO}_4$, on attendrait des quantités identiques des deux phases LiFePO_4 et FePO_4 , alors que sur le diagramme, la phase initiale LiFePO_4 est nettement majoritaire. Ce retard est quantifié sur la figure 5b, par comparaison avec les intensités attendues. L'importance de ce retard est d'autant plus marquée que le régime est élevé.

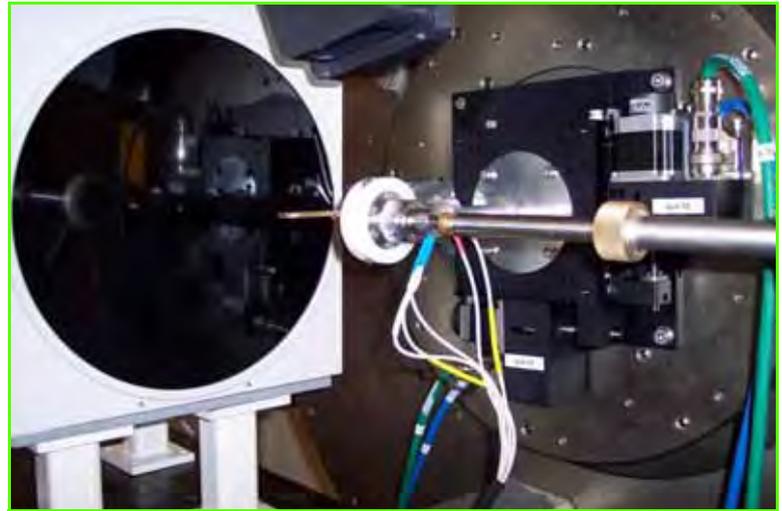


Figure 4 - Expérience *operando* de diffraction X sur la ligne CRISTAL.

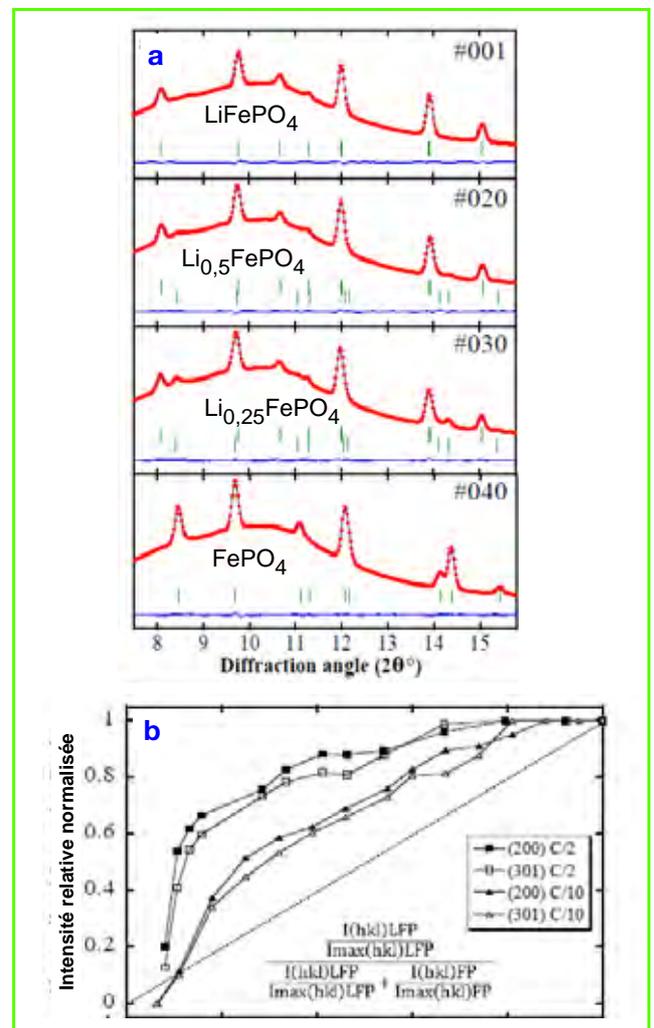


Figure 5 - a) Évolution du diagramme de diffraction X de Li_xFePO_4 pendant une charge à C/2 (en 2 h). b) Variation de l'intensité relative de certains pics de diffraction. La ligne en pointillés représente l'évolution attendue en l'absence de retard.

Puisque la composition globale de l'électrode est connue électrochimiquement, ce retard apparent peut s'expliquer soit par la formation d'une ou plusieurs phases non détectées en DRX en raison de leur caractère amorphe, soit parce que

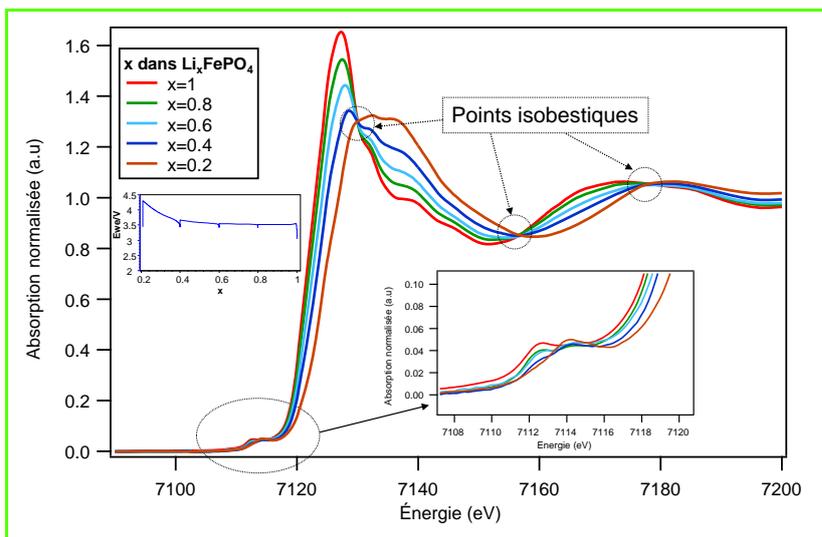


Figure 6 - Évolution des spectres d'absorption X de Li_xFePO_4 au seuil K du fer en fonction de x .

Les points isobestiques sont la signature d'un processus biphasé.

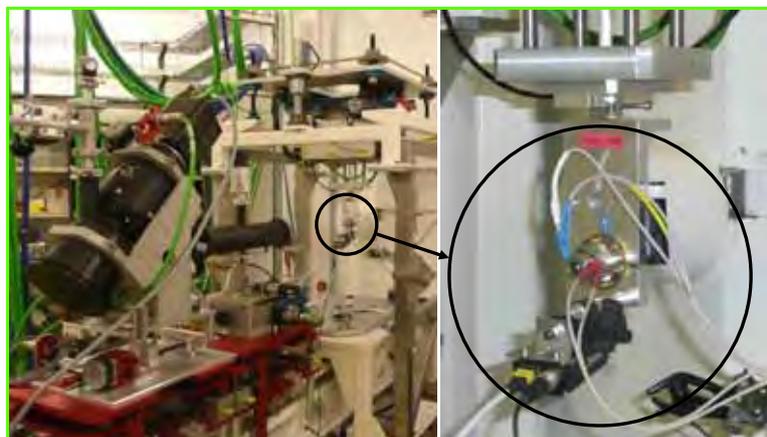


Figure 7 - Expérience *operando* d'absorption X en mode dispersif sur la ligne ODE.

d'autres portions de l'électrode se trouvent en avance, c'est-à-dire plus chargées et pauvres en lithium que la moyenne de l'électrode. La première hypothèse est exclue par le fait que la formation de FePO_4 se produit corrélativement à la disparition de LiFePO_4 [2]. Nous nous trouverions donc en présence d'une forte hétérogénéité de l'électrode.

Afin de tester cette hétérogénéité, nous avons réalisé des expériences d'absorption X sur la ligne SAMBA. La variation du signal de XANES est très significative et la présence de points isobestiques confirme le caractère biphasé du système électrochimique (figure 6). Chaque spectre peut donc être analysé comme la combinaison linéaire des spectres de FePO_4 et LiFePO_4 , et les coefficients de la combinaison linéaire correspondent aux proportions de chacune des phases. Une expérience dynamique a été réalisée au régime de 2C (charge en 30 min) sur la ligne ODE (figure 7). À partir de chacun des spectres enregistrés, dont la variation est représentée sur la figure 8a, on peut calculer une combinaison linéaire des spectres de FePO_4 et LiFePO_4 comme le montre la figure 8b pour la composition globale de l'électrode $\text{Li}_{0,36}\text{FePO}_4$. Pour cette composition, la combinaison linéaire correspond à une composition réelle de la zone analysée de 60 % de LiFePO_4 et 40 % de FePO_4 , au lieu des 36 % de LiFePO_4 attendus. On confirme donc le retard précédemment observé en DRX (figure 8c) avec une zone d'électrode observée environ mille fois plus petite. Une analyse spatiale de la fraction d'électrode observable en transmission montre que ce retard n'est pas uniforme.

L'hétérogénéité spatiale des deux espèces a été confirmée par une analyse de la répartition de Fe^{II} et de Fe^{III} sur la ligne LUCIA, spécialement conçue pour réaliser des cartographies. On a pu remarquer sur la figure 6 la grande différence de forme et de position des spectres du Fe^{II} dans LiFePO_4 et du Fe^{III} dans FePO_4 . Ici, la collecte des spectres complets n'est pas indispensable et nous avons uniquement besoin d'une signature du degré d'oxydation moyen en chaque point. Puisque les spectres expérimentaux sont, à toutes les énergies, la même combinaison linéaire des spectres des compositions extrêmes, il suffit de mesurer la variation de l'intensité de l'absorption à une énergie fixe. Nous l'avons choisie au maximum d'absorption pour LiFePO_4 (voir figure 6). Cette intensité a été normalisée par l'absorption initiale afin de tenir compte de la densité d'atomes de fer en chaque point de la mesure. Une telle mesure à énergie fixe ne prend que quelques secondes au lieu d'une dizaine de minutes pour un spectre complet. Nous avons ainsi pu réaliser une cartographie, de plus de 300 points, de la répartition du fer dans ses états oxydés et réduits lorsque la batterie est au repos et une évolution de cette répartition sur une petite portion de cette surface (18 points) pendant le fonctionnement de la batterie en cyclage.

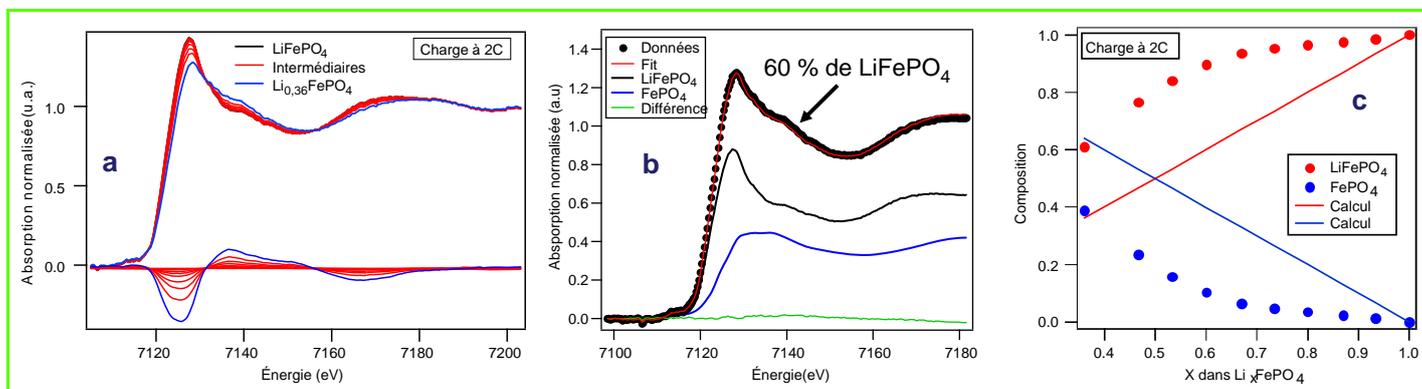


Figure 8 - a) Évolution des spectres d'absorption X de Li_xFePO_4 pendant une charge à 2C (en 30 minutes). b) Modélisation du signal de la composition $\text{Li}_{0,36}\text{FePO}_4$ comme une combinaison linéaire des spectres de LiFePO_4 et FePO_4 . c) Variations des proportions des deux phases. Les lignes en pointillés représentent l'évolution attendue en l'absence de retard.

L'hétérogénéité de fonctionnement d'une telle électrode est illustrée sur la *figure 9*. Selon le code de couleur variant du rouge pour du Fe^{II} pur dans LiFePO₄ au violet pour Fe^{III} dans FePO₄, on note à la fois un retard de transformation et une forte hétérogénéité. Ainsi, pour la composition Li_{0,5}FePO₄, on devrait observer une couleur uniformément verte dans le cas d'un comportement homogène, alors qu'une majorité de zones rouges et jaunes sont observées, signatures d'un retard important, à côté de quelques points bleus correspondant à des zones en avance de transformation.

Le modèle du matériau d'électrode issu de nos résultats

L'ensemble des résultats obtenus démontre que la réalité du comportement d'une électrode de batterie, d'un point de vue structural et électronique, est assez loin de l'idéalité. Si cette conclusion n'est pas totalement surprenante au vu de la complexité de la structure composite des électrodes, elle bouscule les raisonnements classiques basés sur une complète homogénéité des systèmes. De nombreux paramètres ont pu être pris en compte, dont certains permettent de corréler comportement électrochimique et hétérogénéité : vitesse de cyclage, taille des particules de matière active, pression sur les électrodes, préparation des électrodes. Ce dernier point semble tout à fait déterminant et corrobore des mesures électrochimiques qui démontrent que les meilleures performances résultent d'un bon compromis sur la nature et les proportions des phases rentrant dans la formulation d'une électrode composite. Il est essentiel pour les développements industriels qui visent à l'optimisation de la formulation pour une matière active donnée et un procédé de mise en forme préalablement choisi.

Conclusion et perspectives

L'objectif initial de ces travaux était de démontrer les potentialités du rayonnement synchrotron pour la caractérisation des matériaux de batteries au cours du fonctionnement (mode *operando*). Les résultats obtenus dépassent les espérances, notamment grâce à la résolution spatiale des expériences. Les expériences de DRX et XAS, par leur facilité de mise en œuvre, semblent d'excellentes méthodes pour caractériser les électrodes, au moins à l'échelle de quelques microns pertinente pour les composites. On peut envisager des développements dans plusieurs directions. La première consistera à examiner le comportement d'autres matériaux d'électrode. Ensuite, il est tout à fait envisageable de tester systématiquement au synchrotron les très nombreuses combinaisons possibles des paramètres qui rentrent dans l'élaboration des électrodes, et de corréler précisément hétérogénéité et performances électrochimiques. On peut alors, de façon quasi exhaustive, corréler le fonctionnement, bon ou mauvais, d'une électrode de batterie à tous les paramètres

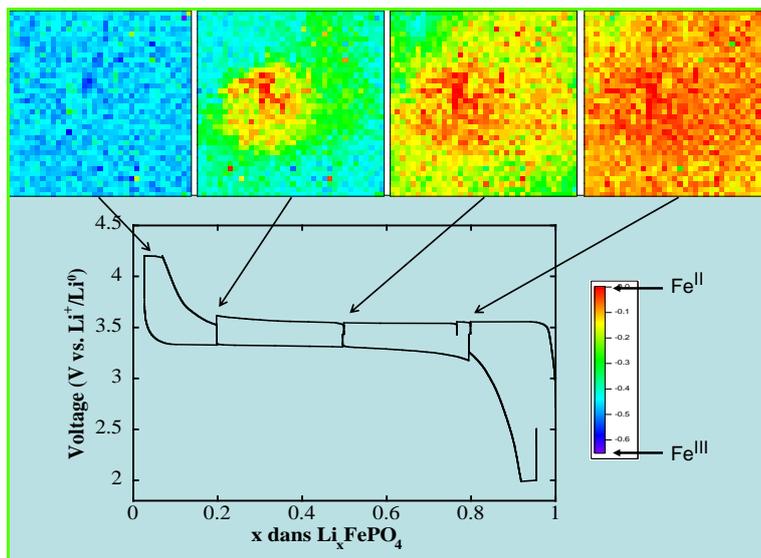


Figure 9 - Cartographie du degré d'oxydation moyen du fer dans une électrode Li_xFePO₄. Chaque pixel fait 200 μm de côté, la taille réelle du faisceau étant de 7 x 7 μm².

de sa fabrication, en dépassant la seule caractérisation *post mortem* qui ne permet que son « autopsie ». Enfin, peut-on imaginer l'époque où des échantillons tests puis des éléments de production industriels seront examinés au rayonnement synchrotron, avant d'arriver dans nos ordinateurs portables ou nos voitures électriques ?

Ces résultats sont le fruit d'une collaboration entre l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), le Laboratoire de Réactivité et de Chimie du Solide (LRCS) d'Amiens et le synchrotron SOLEIL. Les travaux sont soutenus financièrement par l'ANR Stock-E dans le cadre du projet PULSSE. L'auteur remercie les principaux acteurs de cette collaboration : M. Zerrouki, P. Soudan et B. Lestriez de l'IMN, J.B. Leriche, S. Hamelet, C. Masquelier, M. Morcrette et J. Shu du LRCS, et S. Belin, A.M. Flank, E. Elkaim et F. Baudalet de SOLEIL.

Références

- [1] Rossignol C., Ouvrard G., Baudrin E., X-ray absorption spectroscopy study of the structural and electronic changes upon cycling of LiNiVO₄ as battery electrode, *Journal of the Electrochemical Society*, **2001**, *148*, p. A869.
- [2] Leriche J.B., Hamelet S., Shu J., Morcrette M., Masquelier C., Ouvrard G., Zerrouki M., Soudan P., Belin S., Elkaim E., Baudalet F., An electrochemical cell for *operando* study of lithium batteries using synchrotron radiation, *Journal of The Electrochemical Society*, **2010**, *157*(5), p. A606.
- [3] www.synchrotron-soleil.fr/Recherche/LignesLumiere



Guy Ouvrard

est professeur Université de Nantes*.

* Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN),
2 rue de la Houssinière, BP 32229, F-44322
Nantes Cedex 3.
Courriel : guy.ouvrard@cnrns-imn.fr

La SCF sur Facebook, vous aimez ?

Parlez-en autour de vous,
et invitez vos amis et collègues à nous rejoindre !

• www.facebook.com/pages/Soci%C3%A9t%C3%A9-Chimique-de-France/114534205270205

Rayonnement synchrotron et matériaux

Michel Verdaguer

Cette rubrique « matériaux » ne comporte que trois articles. Le lecteur ne doit pas en conclure que les matériaux sont part négligeable dans les activités ou les projets autour du rayonnement synchrotron. Bien au contraire. Les autres rubriques de ce numéro en sont riches également (matériaux pour la catalyse, pour l'énergie, pour la biologie, pour le patrimoine...).

Qu'est-ce qu'un matériau ? Le dictionnaire nous apprend que « matériau » est un nom masculin de la fin du XIX^e siècle, singulier refait d'après « matériaux » qui, quant à lui, remonterait à 1510 et serait le pluriel de matériel, variante ancienne de matériel. Signification : « toute matière servant à construire ». Vaste définition.

La science des matériaux est l'étude de cette matière qui construit des objets utiles et y remplit quelque rôle, structural ou fonctionnel. Le rayonnement synchrotron dans ce domaine est le prolongement direct des moyens légers et mi-lourds des laboratoires, avec une lumière de qualité exceptionnelle qui peut permettre de faire sauter un verrou dans la compréhension d'un système ou ouvrir des perspectives dans une démarche. L'étude moderne des matériaux est multi-échelle ; elle sonde le matériau depuis l'environnement atomique jusqu'aux propriétés macroscopiques. L'une des caractéristiques de la lumière synchrotron est précisément de balayer toutes ces échelles. C'est une étude de la structure à courte, moyenne ou longue distances. Le rayonnement synchrotron offre cela avec l'absorption X (structure locale autour de l'absorbeur), la diffusion (organisation mésoscopique à moyenne distance, de la matière molle entre autres), la diffraction (ordre cristallographique à longue distance). C'est une étude de la structure électronique, du jeu des électrons et des trous dans la matière. Les spectroscopies d'absorption et de photoélectron sondent respectivement les niveaux orbitaux pleins et les niveaux vacants. C'est une étude qui utilise tous les domaines d'énergie, ce qui est l'une des premières caractéristiques de la lumière « blanche » du synchrotron [1].

La communauté scientifique des matériaux qui emploie le rayonnement synchrotron en France ou en Europe est très nombreuse. Elle utilise aujourd'hui d'abord les stations de travail proches, capables de résoudre rapidement des problèmes quotidiens de structure ou de structure électronique. Sans routine, il n'y a jamais de routine en rayonnement synchrotron. Elle utilise aussi, indifféremment, SOLEIL, l'ESRF ou les autres sources de lumière en Europe ou dans le monde, en cherchant l'adéquation entre le problème posé et la ligne de lumière qui permettra de le résoudre. Pour avoir méconnu les besoins importants de ces communautés de part et d'autre de la Manche, un ministre français voulant faire l'économie d'une machine y a perdu d'abord sa crédibilité, puis son poste. L'établissement d'une telle communauté ne s'est pas faite en un jour [2-3]. Aux visions pionnières (voir l'article d'Yves Farge p. 14) s'est ajouté un continuum (avec quelques gaps...) de décisions politiques, économiques, scientifiques, qu'ont mené à bien les directions et conseils scientifiques successifs, avec une forte implication des utilisateurs. Depuis l'anneau de collisions d'Orsay (ACO) à

SOLEIL, il y a eu une adaptation croissante des anneaux et des lignes de lumière à la résolution de problèmes de physique et de chimie liés aux matériaux.

J'aimerais insister sur une autre des caractéristiques d'un laboratoire « grand instrument », que j'ai connue et cultivée soit comme utilisateur ou responsable de ligne de lumière, soit comme membre des conseils scientifiques du LURE et de SOLEIL. C'est le rapprochement autour des lignes des équipes propres au laboratoire synchrotron et de celles des utilisateurs, chacun apportant son savoir-faire, ses propres thématiques, des appétits de science différents mais complémentaires. Des questions qui surgissent émergent d'abord des solutions inédites et, dans la durée, une culture pluridisciplinaire commune. Autour du faisceau se construisent des stations et des dispositifs permettant d'opérer sous divers types de contraintes (éclairage, température, pression, atmosphères contrôlées, autres spectroscopies) [4]. Les retombées sur les laboratoires d'utilisateurs – associées au travail de formation [3] – ne sont pas moins considérables comme facteur d'ouverture des problématiques de recherche.

Les articles de cette rubrique (W. Ludwig, S. Pérez, P. Saintavit *et coll.*) témoignent de : (i) l'extrême diversité du monde des matériaux et des problèmes posés ; (ii) la puissance des moyens dont le rayonnement synchrotron dispose pour les résoudre : absorption, diffraction, imagerie, microfaisceaux, polarisation de la lumière et travail sous haut champ magnétique (XMCD), etc. ; (iii) l'étroite coopération entre centres synchrotron – le cryostat de J.-P. Kappler et P. Saintavit a voyagé dans au moins quatre centres européens ; (iv) le travail commun des équipes pluridisciplinaires de ligne et d'utilisateurs pour trouver des solutions originales ; (v) l'imbrication d'expérimentateurs et de théoriciens pour interpréter les résultats ; et (vi) la belle originalité des recherches qui peut en résulter.

Il est assez exceptionnel par exemple de voir publier dans une revue très généraliste comme *Nature* des articles relatifs aux matériaux (article de P. Saintavit *et coll.* ou [5]). Même en ces temps de course effrénée à « l'excellence », l'utilisation de la lumière synchrotron peut ne pas nuire...

- [1] www.synchrotron-soleil.fr/images/File/recherche/ligneslumiere/gamme-NRJ.pdf
- [2] *Applications du rayonnement synchrotron en chimie*, Congrès de la SFC, Nice, sept. 1988.
- [3] Les stages HERCULES, les Écoles d'été du CNRS : Garchy (1988) et Aussois, de LURE à SOLEIL.
- [4] Briois V. *et al.*, New insights for materials science characterisation using different complementary techniques combined with X-ray absorption, *Physica Scripta*, 2005, T115, p. 38.
- [5] Ferlay S. *et al.*, A room-temperature organometallic magnet based on Prussian blue, *Nature*, 1995, 378, p. 701.



Michel Verdaguer

est professeur émérite de l'Université Pierre et Marie Curie*.

* Institut Parisien de Chimie Moléculaire, Unité CNRS 7201, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05.
Courriel : michel.verdaguer@upmc.fr

Le dichroïsme magnétique circulaire

Application à des molécules aimants greffées sur des surfaces d'or

Philippe Saintavrit, Christophe Cartier dit Moulin, Matteo Mannini et Marie-Anne Arrio

Résumé Cet article présente la technique du dichroïsme magnétique circulaire des rayons X appliquée à des molécules aimants. Après un rappel des caractéristiques techniques de la méthode expérimentale, les résultats obtenus pour des molécules aimants où un ion central, Cr(III) ou Fe(III), est couplé magnétiquement à trois ions Fe(III) périphériques, sont présentés, ainsi qu'une mise en perspective de l'impact de telles mesures sur la synthèse rationnelle d'aimants moléculaires.

Mots-clés Magnétisme moléculaire, spectroscopies d'absorption X, anisotropie magnétique.

Abstract X-ray magnetic circular dichroism of single molecule magnets grafted on gold surface

This article presents the X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) applied to single molecule magnets. After outlining its technical characteristics, the method is then applied to molecules where a central ion, either Cr(III) or Fe(III), is magnetically coupled to three peripheral Fe(III) ions. The unique information that can be gained by such measurements is put in perspective in close connection with the rational synthesis of molecular magnets.

Keywords Molecular magnetism, X-ray absorption spectroscopy, magnetic anisotropy.

Le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X est une technique qui permet d'obtenir des informations uniques sur l'état magnétique de systèmes moléculaires. Il a d'abord été appliqué avec succès à des systèmes polycristallins se présentant sous forme de poudres ou de films épais, principalement des analogues du bleu de Prusse [1-3]. Plus récemment, il a été appliqué à la thématique des molécules magnétiques (*molécules aimants*) assemblées de façon contrôlée sur des surfaces. L'adressage des molécules aimants greffées sur des surfaces, pouvant se trouver dans deux états stables (*bistabilité*) et basculer de l'un à l'autre de manière réversible, est un objet d'étude fascinant, à la frontière entre le magnétisme moléculaire et la spintronique. Une stratégie consiste à partir de molécules bistables dont les propriétés magnétiques sont parfaitement comprises ; ces molécules sont ensuite fonctionnalisées pour pouvoir être greffées sur des surfaces. Une fois séparées, il est théoriquement possible de les adresser individuellement. Une première étape absolument nécessaire consiste à vérifier que les molécules conservent leurs propriétés magnétiques une fois greffées. La très faible quantité de molécules déposées et l'existence d'un substrat massif rendent souvent inopérantes les techniques classiques de caractérisation magnétique comme les mesures SQUID ou la diffraction de neutrons polarisés. La technique de choix pour l'étude de tels systèmes est alors le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD pour « X-ray magnetic circular dichroism ») car il est sensible à de très faibles quantités de matière.

Nous présentons ici tout d'abord la technique expérimentale, sa puissance et ses limitations, et des

résultats récents obtenus pour des molécules magnétiques déposées sur des surfaces d'or. Le lecteur désireux d'en savoir plus pourra se reporter à un article de revue récent [4] ou aux références [5-8].

Absorption des rayons X

Dans une expérience d'absorption des rayons X (XAS : « X-ray absorption spectroscopy »), on mesure la variation du coefficient d'absorption près d'une transition électronique spécifique d'un ion donné. Quand l'énergie d'un photon incident est inférieure à l'énergie de liaison d'un niveau de cœur d'un atome donné, les rayons X ne sont pas absorbés. Quand l'énergie des rayons X est égale à l'énergie spécifique d'un niveau de cœur atomique, les photons sont alors absorbés par l'atome choisi et l'électron de cœur est promu vers un niveau vide au-dessus du niveau de Fermi pour un solide, ou vers un niveau vide atomique ou moléculaire pour un système fini. À cette énergie spécifique, on observe une grande variation du coefficient d'absorption, appelée seuil d'absorption. On parle de seuil K quand l'électron de cœur est un électron $1s$, de seuils $L_{2,3}$ pour un électron de cœur $2p$ et de seuil $M_{4,5}$ pour un électron de cœur $3d$. Les mesures les plus généralement pratiquées sont les seuils K pour les éléments légers comme le carbone, l'azote ou l'oxygène, les seuils K et $L_{2,3}$ pour les éléments de transition $3d$ et les seuils $L_{2,3}$ et $M_{4,5}$ pour les lanthanides.

La section efficace d'absorption des rayons X est donnée par la règle d'or de Fermi (voir *encadré*). Dans la suite, nous

La règle d'or de Fermi

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_{\phi_i, \phi_f} 1/d_i |\langle \phi_f | H_{\text{int}} | \phi_i \rangle|^2 \delta(E_{\phi_f} - E_{\phi_i} - \hbar\omega) \quad (1)$$

Dans cette équation, $\hbar\omega$ est l'énergie des photons incidents, α est la constante de structure fine, $|\phi_i\rangle$ et $|\phi_f\rangle$ sont les fonctions d'onde de l'état initial et de l'état final du système. Les fonctions d'ondes peuvent être mono- ou multiélectroniques (en fonction de la nature de la théorie développée), la distribution δ assure la conservation de l'énergie (c'est-à-dire que la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final est égale à celle des photons incidents) et d_i est la dégénérescence de l'état fondamental. H_{int} est l'hamiltonien d'interaction qui décrit l'interaction rayonnement-matière. L'équation (1) repose sur de nombreuses approximations qui se trouvent être bien appropriées dans la plupart des circonstances expérimentales. Dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique, on écrit $H_{\text{int}} = \varepsilon \cdot r$, où ε est le vecteur de polarisation électrique des rayons X. L'approximation dipolaire électrique est presque toujours valide en dehors de rares situations où les contributions dipolaires et quadripolaires électriques doivent être simultanément prises en compte [9].

nous plaçons exclusivement dans l'approximation dipolaire électrique.

Comme l'énergie de liaison d'un électron de cœur est propre à un ion donné, l'absorption des rayons X possède une sélectivité chimique. Dans l'approximation dipolaire électrique, pour que la transition soit autorisée, les règles de sélection imposent : $\Delta\ell = \ell' - \ell = \pm 1$, où ℓ (respectivement ℓ') est le moment cinétique d'orbite de $|\phi_i\rangle$ (respectivement de $|\phi_f\rangle$). Les seuils $K(1s)$ sondent donc les niveaux vides de symétrie p , les seuils $L_{2,3}(2p)$ sondent les niveaux vides de symétrie s et d , et les seuils $M_{4,5}(3d)$ les niveaux vides de symétrie p ou f . Comme les propriétés magnétiques sont principalement dues aux électrons célibataires situés dans les orbitales $3d$ pour les éléments $3d$ et aux orbitales $4f$ pour les lanthanides, on voit que les seuils $L_{2,3}$ des éléments $3d$ et les seuils $M_{4,5}$ des lanthanides permettent de sonder directement les orbitales magnétiques. L'interprétation et la simulation des spectres expérimentaux sont aujourd'hui bien avancées grâce aux travaux précurseurs de Natoli et Thole [10-11].

Le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD)

Pour pratiquer des mesures de XMCD, on procède à des mesures de XAS avec des rayons X polarisés circulairement droite (R) ou gauche (L). Dans l'approximation dipolaire électrique, en suivant l'équation (1), on peut définir deux sections efficaces d'absorption $\sigma_R(\omega)$ et $\sigma_L(\omega)$ pour des photons polarisés circulairement à droite ou à gauche avec des expressions différentes pour ε_L et ε_R . On définit le signal XMCD par $\sigma_{\text{XMCD}}(\omega) = \sigma_R(\omega) - \sigma_L(\omega)$.

Si l'aimantation du système est nulle, on montre facilement que $\sigma_R(\omega) = \sigma_L(\omega)$ et que le signal XMCD est nul. Si en revanche l'échantillon possède un moment magnétique total non nul, les états initiaux et finals dépendent de la direction de l'aimantation et dans la plupart des cas, $\sigma_R(\omega) \neq \sigma_L(\omega)$: le signal XMCD est non nul.

Comme le signal XMCD résulte d'une différence de sections efficaces d'absorption des rayons X, le XMCD possède les mêmes caractéristiques que l'absorption X. Le XMCD est chimiquement sélectif car il est lié à un seuil d'absorption. Il va permettre de caractériser le moment magnétique local porté par un atome choisi dans le matériau. Il peut être extrêmement sensible à la surface en travaillant

en rendement total d'électrons. En effet avec ce mode de détection, on ne mesure pas l'absorption des rayons X mais les électrons secondaires émis suite à l'absorption des rayons X. On est alors sensible à une épaisseur qui est gouvernée par la longueur d'échappement de ces électrons (5 à 10 nm). Ces caractéristiques font du XMCD la technique de choix pour l'étude de systèmes magnétiques dilués sur des surfaces [7].

Les mesures de XMCD permettent également de séparer les contributions de spin et d'orbite du moment magnétique local. C'est Theo Thole qui a formulé les règles de somme magnéto-optiques qui relient des intégrales du signal XMCD aux moments magnétiques de spin et d'orbite de la couche recevant le photoélectron [12-13]. La figure 1 représente un signal XAS isotrope pour un seuil $L_{2,3}$ hypothétique et pour les polarisations droite et gauche. Le signal XMCD est également reporté.

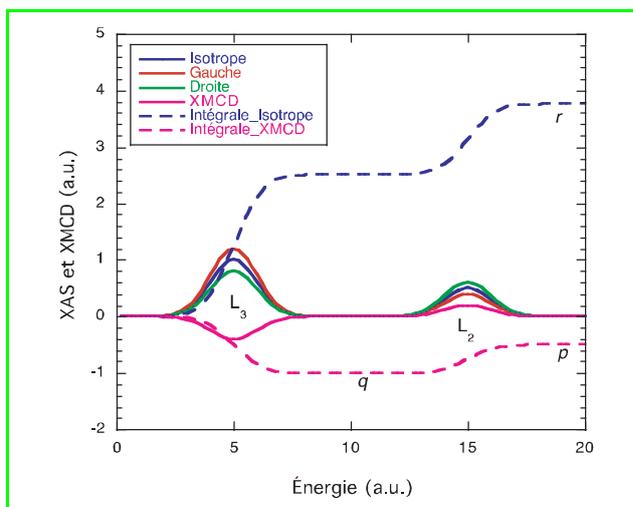


Figure 1 - Signal d'absorption isotrope, droite et gauche, et signal XMCD.

Dans le cas présent, $\sigma_{\text{isotrope}} = (\sigma_{\text{droite}} + \sigma_{\text{gauche}})/2$ et $\sigma_{\text{XMCD}} = (\sigma_{\text{droite}} - \sigma_{\text{gauche}})$. Les courbes en tirets représentent l'intégrale des signaux isotrope et XMCD. Sont également reportés les valeurs p , q et r associées aux règles de somme.

Les règles de somme magnéto-optique reposent sur trois intégrales distinctes notées p , q et r . r représente l'intégrale sur les seuils L_3 et L_2 du signal isotrope, q est l'intégrale du signal XMCD sur les seuils L_3 et L_2 , et p est l'intégrale du signal XMCD sur le seul seuil L_3 . Les règles de somme montrent que les moments magnétiques d'orbite μ_L et de spin μ_S locaux peuvent être déduits des valeurs p , q et r par les relations suivantes :

$$\mu_L = -2q/(3r) \mu_B \cdot n_h \quad (2)$$

$$\mu_S + T = (-3p + 2q)/r \mu_B \cdot n_h \quad (3)$$

Dans les équations (2) et (3), n_h est le nombre de trous sur l'orbite atteinte par le photoélectron. Par exemple, pour un seuil $L_{2,3}$ d'élément de transition $3d$, c'est le nombre de trous sur la couche $3d$.

Couplages magnétiques déterminés par XMCD

Nous allons maintenant exploiter la sélectivité chimique du XMCD en mesurant les contributions magnétiques des différents atomes qui constituent une molécule. En calculant

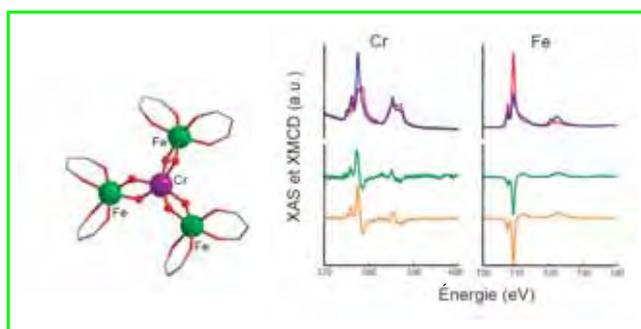


Figure 2 - Seuils $L_{2,3}$ du chrome et du fer dans une molécule aimant de Fe_3Cr : signal XMCD d'un film épais (orange) et signal XMCD d'une monocouche greffée sur or (vert).

le signal XMCD et en observant les règles de somme, on peut montrer que quand le moment magnétique de l'atome absorbeur est parallèle à l'aimantation totale du système, le signal XMCD au seuil L_3 doit être négatif et celui au seuil L_2 positif. On attend des signaux inversés dans le cas où l'atome absorbeur est magnétiquement polarisé dans une direction antiparallèle à l'aimantation totale de l'échantillon.

Pour aller plus loin dans la compréhension des signaux, il est nécessaire de recourir à des méthodes de calcul permettant de reproduire parfaitement et d'interpréter les signatures magnétiques expérimentales [10-11].

Sur la figure 2 sont représentés les signaux XAS et XMCD mesurés aux seuils $L_{2,3}$ du fer et du chrome dans une molécule aimant de Fe_3Cr (voir [14] pour plus d'informations sur la molécule). Ces spectres ont été mesurés à très basse température ($T = 500$ mK) grâce au cryoaimant équipé d'une dilution He^3 - He^4 [15]. Dans une telle molécule, un ion de chrome trivalent est au centre d'un triangle lié à trois ions de fer ferrique par des ponts alcoolates. La simple observation des signaux XMCD expérimentaux pour les deux ions permet de déterminer la nature de leur couplage magnétique. Le signal XMCD est majoritairement négatif au seuil L_3 du fer et positif au seuil L_3 du chrome. Aux seuils L_2 , la tendance est inverse. On peut donc en déduire que les trois ions périphériques de fer sont couplés antiferromagnétiquement avec l'ion central de chrome et que le moment magnétique total de la molécule pointe dans la même direction que celui des ions de fer.

Le moment cinétique de spin étant $S = 5/2$ pour les ions $Fe(III)$ et $S = 3/2$ pour l'ion de $Cr(III)$, on en déduit que l'état fondamental de la molécule sera bien représenté par un macrospin $S_{Tot} = 6$ ($= 3 \times 5/2 - 3/2$).

Les molécules de Fe_3Cr ont été fonctionnalisées par des groupements terminés par des S-acétyles afin d'être greffées sur des surfaces d'or, Au(111). Nous avons observé que les signaux XMCD des molécules massives (contenues dans des cristaux) et des molécules greffées sont quasiment identiques (figure 2). Nous avons ainsi montré que les espèces greffées sur des surfaces d'or conservent effectivement leur intégrité chimique ainsi que leurs propriétés magnétiques [14].

Magnétométrie et XMCD

Au-delà d'une simple information spectroscopique, il est possible d'utiliser le XMCD pour faire de la magnétométrie et enregistrer des courbes d'aimantation locale en procédant comme suit : on sélectionne l'énergie de rayons X pour laquelle le signal XMCD est maximum, puis on fait varier

l'intensité du champ magnétique pas à pas et à chaque pas, on mesure le signal dichroïque en alternant la polarisation, droite ou gauche, du faisceau incident. De cette façon, on mesure sélectivement la courbe d'aimantation d'un ion donné dans une molécule. C'est ainsi que les premières preuves de l'existence de bistabilité pour des molécules greffées sur une surface ont été observées pour les molécules Fe_4C_5 ou Fe_4C_9 greffées sur Au(111) [5-6]. On a aussi pu montrer que ces molécules étaient orientées sur la surface (figure 3).

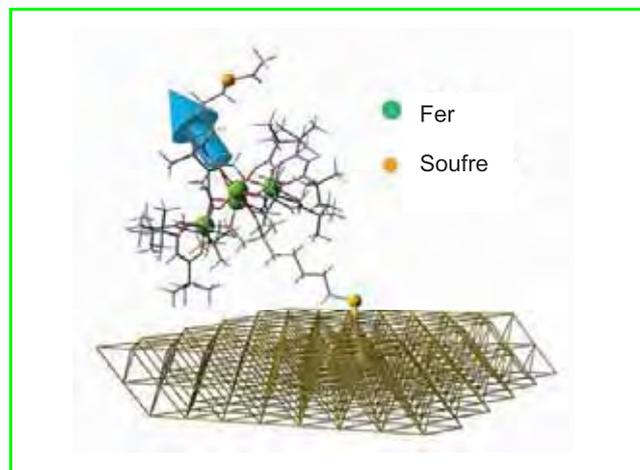


Figure 3 - Représentation de la molécule de Fe_4C_5 telle qu'elle a été déterminée par les mesures d'absorption des rayons X et les calculs DFT.

Conclusion

La recherche dans le domaine des molécules magnétiques a franchi une nouvelle étape depuis qu'il a été montré que l'on pouvait caractériser les moments magnétiques de molécules greffées sur une surface. Les premiers résultats décevants, liés au Mn_{12} [8], nous ont conduits à rechercher d'autres molécules magnétiques et à optimiser tous les protocoles expérimentaux dans le domaine de l'absorption X et du XMCD. Nos efforts se focalisent maintenant sur le contrôle de l'orientation des molécules sur les surfaces, étape qu'il est nécessaire de franchir pour exploiter efficacement l'anisotropie magnétique et les effets quantiques de la dynamique d'aimantation. De premiers résultats encourageants ont déjà été obtenus [6], mais il reste encore beaucoup à faire avant d'obtenir des réseaux de molécules fonctionnelles et orientées sur des surfaces.

Les auteurs remercient les membres des équipes de Roberta Sessoli, Andrea Cornia et Jean-Paul Kappler pour leur implication dans la réalisation des mesures présentées ici.

Références

- [1] Arrio M.-A., Sainctavit P., Cartier dit Moulin C., Mallah T., Verdagner M., Pellegrin E., Chen C.T., *JACS*, **1996**, *118*, p. 6422.
- [2] Arrio M.-A., Sainctavit P., Cartier dit Moulin C., Brouder C., de Groot F.M.F., Mallah T., Verdagner M., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, p. 4679.
- [3] Arrio M.-A., Scullier A., Sainctavit P., Cartier dit Moulin C., Mallah T., Verdagner M., *JACS*, **1999**, *121*, p. 6414.
- [4] Cornia A., Mannini M., Sainctavit P., Sessoli R., *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, p. 3076.
- [5] Mannini M., Pineider F., Sainctavit P., Danieli C., Otero E., Sciancalepore C., Talarico A.M., Arrio M.-A., Cornia A., Gatteschi D., Sessoli R., *Nature Materials*, **2009**, *8*, p. 194.

- [6] Mannini M., Pineider F., Danieli C., Totti F., Sorace L., Sainctavit P., Arrio M.-A., Otero E., Joly L., Cezar J.C., Cornia A., Sessoli R., *Nature*, **2010**, *468*, p. 417.
- [7] Mannini M., Sainctavit P., Sessoli R., Cartier dit Moulin C., Pineider F., Arrio M.-A., Cornia A., Gatteschi D., *Chemistry: a European Journal*, **2008**, *14*, p. 7530.
- [8] Mannini M., Pineider F., Sainctavit P., Joly L., Fraile-Rodriguez A., Arrio M.-A., Cartier dit Moulin C., Wernsdorfer W., Cornia A., Gatteschi D., Sessoli R., *Advanced Materials*, **2009**, *21*, p. 167.
- [9] Juhin A., Brouder C., Arrio M.-A., Cabaret D., Sainctavit P., Balan E., Bordage A., Eeckhout G.S.G., Glatzel P., *Phys. Rev. B*, **2008**, *78*, p. 195103.
- [10] Natoli C.R., Benfatto M., *Journal de Physique*, **1986**, *47*, p. 11.
- [11] Thole B.T., Vanderlaan G., Fuggle J.C., Sawatzky G.A., Karnatak R.C., Esteva J.M., *Phys. Rev. B*, **1985**, *32*, p. 5107.
- [12] Thole B.T., Carra P., Sette F., Vanderlaan G., *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, *68*, p. 1943.
- [13] Carra P., Thole B.T., Altarelli M., Wang X.D., *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, *70*, p. 694.
- [14] Mannini M., Tancini E., Sorace L., Sainctavit P., Arrio M.-A., Qian Y., Otero E., Chiappe D., Margheriti L., Cesar J.C., Sessoli R., Cornia A., *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*(7), p. 2911.
- [15] Letard I., Sainctavit P., Cartier dit Moulin C., Kappler J.-P., Ghigna P., Gatteschi D., Doddi B., *J. Appl. Phys.*, **2007**, *101*, p. 113920.



P. Sainctavit



M.-A. Arrio



C.C. dit Moulin



M. Mannini

Philippe Sainctavit (*auteur correspondant*) est directeur de recherche CNRS et **Marie-Anne Arrio** est chargée de recherche à l'Institut de minéralogie et de physique des milieux condensés (IMPMC), UPMC Paris¹.

Christophe Cartier dit Moulin est directeur de recherche CNRS à l'Institut parisien de chimie moléculaire (IPCM), UPMC Paris².

Matteo Mannini est chercheur post-doctoral à l'Université de Florence³.

¹ IMPMC, Université Pierre et Marie Curie, CNRS UMR790, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05.

Courriel : philippe.sainctavit@impmc.upmc.fr ;
marie-anne.arrio@impmc.upmc.fr

² IPCM, Université Pierre et Marie Curie, CNRS UMR7201, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05.

Courriels : christophe.cartier@cns-dir.fr

³ LAMM, Département de chimie, Université de Florence, Via della Lastruccia n. 3, Sesto Fiorentino, 50019 Italie.



Science For A Better Life





www.bayercropscience.fr
www.bayer.fr

La microstructure 3D des matériaux polycristallins vue sous la lumière synchrotron

Wolfgang Ludwig, Andrew King, Michael Herbig, Peter Reischig, James Marrow, Laurent Babout, Henry Proudhon, Erik Mejdal Lauridsen et Jean-Yves Buffière

Résumé Les techniques d'imagerie et de diffraction au rayonnement synchrotron offrent de nouvelles possibilités pour la caractérisation tridimensionnelle et non destructive des matériaux polycristallins. De faibles variations de densité électronique (phases secondaires, fissures, porosités) peuvent être détectées grâce à des modes d'imagerie qui exploitent la diffraction de Fresnel ainsi que la cohérence des faisceaux issus des sources synchrotron de troisième génération. La tomographie par contraste de diffraction, autre technique d'imagerie 3D basée sur la diffraction de Bragg, donne accès à la forme, l'orientation et l'état de déformation élastique des grains dans des volumes polycristallins contenant jusqu'à mille grains. La combinaison de ces deux modes d'imagerie permet de caractériser des matériaux polycristallins à l'échelle du micron. Des observations répétées lors d'essais mécaniques (interrompus) permettent d'analyser le rôle de la cristallographie locale sur les mécanismes de déformation et de dégradation dans des matériaux polycristallins, respectant certaines conditions sur la taille de grains, et/ou leur état de déformation.

Mots-clés **Microtomographie, rayonnement synchrotron, tomographie par contraste de diffraction, 3D, microstructure cristalline.**

Abstract **The three-dimensional microstructure of polycrystalline materials unravelled by synchrotron light** Synchrotron radiation X-ray imaging and diffraction techniques offer new possibilities for non-destructive bulk characterization of polycrystalline materials. Minute changes in electron density (different crystallographic phases, cracks, porosities) can be detected using 3D imaging modes exploiting Fresnel diffraction and the coherence properties of third generation synchrotron beams. X-ray diffraction contrast tomography, a technique based on Bragg diffraction imaging, provides access to the 3D shape, orientation and elastic strain state of the individual grains from polycrystalline sample volumes containing several hundred up to a few thousand grains. Combining both imaging modalities allows a comprehensive description of the microstructure of the material at the micrometer length scale. Repeated observations during (interrupted) mechanical tests provide unprecedented insight into crystallographic and grain microstructure related aspects of polycrystal deformation and degradation mechanisms in materials, fulfilling some conditions on grain size and deformation state.

Keywords **Microtomography, synchrotron radiation, diffraction contrast tomography, 3D, grain microstructure.**

La plupart des matériaux structuraux comme les métaux et les céramiques sont polycristallins. Au sein de chacun des grains qui constituent le polycristal, la structure cristalline conduit à une anisotropie de propriétés physiques ; par exemple, le module d'Young d'un monocristal/grain peut varier d'un facteur deux selon la direction de chargement. De ce fait, des incompatibilités de déformation et des concentrations de contraintes se développent inévitablement au sein d'un matériau polycristallin quand on le soumet à des sollicitations mécaniques. De plus, les interfaces entre grains (joints de grains) peuvent être considérées comme des défauts de la structure cristalline et jouent un rôle important pour certains mécanismes physico-chimiques comme la corrosion aux joints de grains, la précipitation et la ségrégation. Pour l'étude de ces mécanismes, il est donc important de connaître la forme et l'orientation cristallographique des grains au sein d'un matériau.

Cet article passe en revue différentes techniques d'imagerie et de diffraction des rayons X durs pour la

caractérisation tridimensionnelle des matériaux polycristallins. Par rapport aux méthodes de caractérisation classiques (métallographie, microscopie électronique, diffraction de neutrons, etc.), les techniques basées sur le rayonnement synchrotron ont l'avantage de présenter un fort pouvoir de pénétration qui, combiné à l'intensité des faisceaux fournis par les sources synchrotron de troisième génération, permet d'effectuer des études *in situ* en récoltant l'information provenant du volume d'éprouvettes de taille millimétrique. Contrairement aux électrons (excellente résolution spatiale mais faible volume d'analyse) ou aux neutrons (pouvoir de pénétration encore plus important mais faible résolution spatiale), les méthodes d'imagerie et de diffraction X décrites ici offrent une résolution spatiale de l'ordre du micron, pertinente pour la description de la microstructure granulaire et cristalline de la plupart des métaux et de certaines céramiques.

L'accès à la troisième dimension est basé, pour la plupart des techniques non destructives, sur les principes de reconstruction d'images à partir de projections (tomographie) [1].



Figure 1 - Reconstruction tomographique d'un même échantillon d'acier austéno-ferritique à différentes distances D entre échantillon et détecteur : a) contraste d'absorption ($D = 6$ mm) ; b) contraste de phase ($D = 270$ mm) ; c) holotomographie (combinaison de quatre distances $D = 6, 48, 94$ et 270 mm).

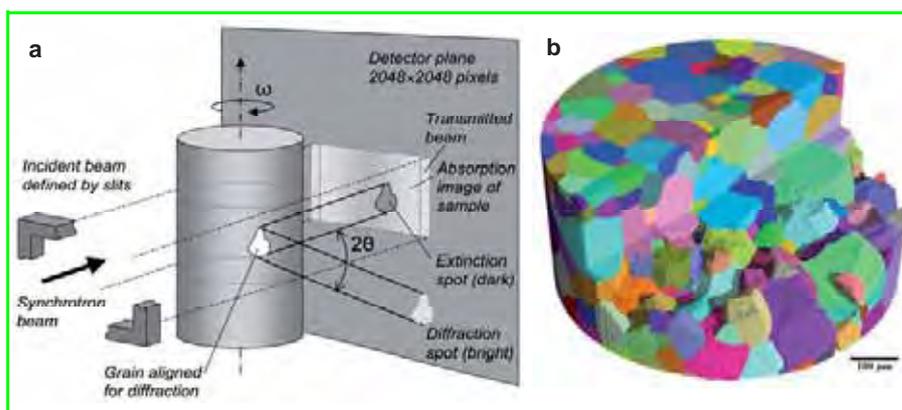


Figure 2 - a) Principe de la tomographie par contraste de diffraction. Lors de la rotation chaque grain donne lieu à une série de taches de diffraction. La position et la forme de ces taches permettent de remonter à la forme 3D ainsi qu'à l'orientation des grains. L'image d'absorption au centre du détecteur permet de reconstruire la distribution 3D du coefficient d'atténuation dans l'échantillon. b) Reconstruction 3D d'un polycristal de titane, obtenue par DCT [4].

Selon les caractéristiques de l'échantillon étudié (taille de grains, état de déformation) et la nature de l'information recherchée, différentes techniques telles que l'imagerie par contraste d'absorption ou de phase, la diffraction polychromatique, la diffraction monochromatique ou des combinaisons de ces techniques se prêtent à la caractérisation de la microstructure d'un matériau polycristallin.

Par exemple, la tomographie en mode de diffraction monochromatique [2] et la diffraction polychromatique [3] permettent d'analyser des matériaux mono- et multiphasés à petit grains. Dans les deux cas, une procédure de balayage 3D fournit la distribution de phases [2] ou une cartographie de l'orientation et de l'état de déformation dans le matériau [3]. Avec des sondes X pouvant atteindre les 100-200 nm, ces techniques fournissent une bonne résolution spatiale, au détriment de la résolution temporelle (à titre d'exemple, le balayage d'un volume de 100^3 points à une fréquence de 10 Hz requiert 27 heures).

Nous décrivons ci-après plus en détail une approche complémentaire, la tomographie par contraste de diffraction (DCT) [4], qui combine les principes de l'imagerie 3D et de la diffraction monochromatique pour remonter à la microstructure de matériaux polycristallins. Avant d'illustrer le principe et les applications de la DCT, nous passons en revue brièvement les principales variantes de la microtomographie au rayonnement synchrotron, techniques partageant le même dispositif expérimental et se prêtant donc à une combinaison relativement aisée avec la DCT.

La microtomographie au rayonnement synchrotron

Les variantes les plus répandues de l'imagerie 3D en champ plein⁽¹⁾ sont l'imagerie en contraste d'absorption (classique, disponible également avec les sources de rayons X de laboratoire) et l'imagerie en contraste de phase qui utilise la cohérence spatiale des faisceaux fournis par les sources synchrotron de troisième génération.

Bien que ces techniques ne donnent accès ni à l'orientation des grains ni à leur forme dans un matériau monophasé, elles permettent de visualiser la répartition tridimensionnelle des phases dans le cas de matériaux multiphasés. Le développement de l'imagerie cohérente (tomographie en contraste de phase [5], holotomographie [6]) a permis d'élargir le champ d'application de la microtomographie aux matériaux comportant des phases très proches en termes d'absorption (numéros atomiques similaires) ainsi qu'à la détection de défauts de plus en plus petits (porosités, inclusions, fissures, délaminations, etc.). Le gain de sensibilité lorsque l'on passe de l'imagerie d'absorption vers l'imagerie cohérente est illustré dans la figure 1 pour un acier avec une microstructure biphasée austéno-ferritique. La différence en composition entre la phase austénitique (fcc) et ferritique (bcc) n'est pas suffisante pour une discrimination en contraste d'absorption (figure 1a). Par contre, si la distance entre l'échantillon et le détecteur est augmentée, les effets de la diffraction Fresnel rendent les interfaces entre

les deux phases visibles (figure 1b). Cependant, comme les valeurs de niveau de gris au centre des domaines sont très proches, la segmentation et l'analyse quantitative dans ce régime (« détection de bord ») posent encore problème. L'acquisition de quatre scans à différentes distances de propagation permet de résoudre ce problème en déterminant de manière quantitative le déphasage introduit par l'échantillon [7]. Le résultat de la reconstruction (figure 1c) est la distribution tridimensionnelle du déphasage de la partie réelle de l'index de réfraction complexe ($n = 1 - \delta + i\beta$) ; cette quantité est proportionnelle à la densité d'électrons (δ) et, dans le présent cas, elle est supérieure au coefficient d'absorption β de deux ordres de grandeurs. Avec des temps d'acquisition allant de quelques dizaines de minutes à la seconde (selon les conditions d'acquisition) et avec une résolution spatiale de l'ordre du micromètre, la microtomographie synchrotron se prête idéalement à de multiples applications en science des matériaux [8].

La tomographie par contraste de diffraction

La microtomographie par contraste de diffraction (DCT) est une technique d'imagerie synchrotron permettant de visualiser *simultanément* la microstructure visible en mode d'absorption (e.g. les différentes phases présentes) et la microstructure cristalline (taille, forme et orientation des grains) d'un matériau polycristallin (figure 2). Réunissant les

principes de la reconstruction d'image à partir des projections (tomographie) et de l'imagerie par diffraction X (topographie [9], 3DXRD [10]), cette technique donne accès à l'orientation (valeur moyenne par grain) et à la forme 3D des grains au sein des matériaux polycristallins, avec des limites liées à l'état de déformation du matériau. L'illumination par un faisceau monochromatique étendu (2D) réduit la procédure d'acquisition à une rotation autour d'un axe et se traduit par des temps d'acquisition de l'ordre d'une heure pour des volumes pouvant typiquement contenir entre cent et mille grains.

La figure 3 montre les principales étapes de l'analyse de données par DCT (voir [4] pour une description détaillée).

Nous illustrons ci-après les possibilités apportées par la combinaison de ces différents modes d'imagerie et de diffraction pour l'étude des mécanismes de déformation et de dégradation dans les matériaux métalliques.

Applications d'une approche combinée : imagerie et diffraction tridimensionnelle

Comme mentionnée en introduction, l'anisotropie élastique et plastique des différents grains d'un matériau polycristallin conduit à des concentrations de contraintes lors d'un chargement mécanique. Ces concentrations mènent à une localisation de l'endommagement qui, dans le cas de sollicitations cycliques (« fatigue »), peut provoquer la ruine progressive et prématurée du matériau à des niveaux de charges bien inférieurs à leur tenue théorique dans le domaine élastique. L'étude des premiers stades de propagation d'une fissure de fatigue est traitée dans le premier exemple ci-après.

Dans certains cas, des effets d'environnement peuvent se superposer aux effets mécaniques. Ces effets d'environnement sont généralement intimement liés aux propriétés physico-chimiques des joints de grains présents dans le matériau ainsi qu'à leur énergie surfacique. Celle-ci dépend de paramètres macroscopiques, comme la désorientation entre grains et l'orientation de l'interface (accessibles par DCT). La corrosion sous contrainte est un exemple d'une telle interaction complexe : certains matériaux, soumis à un chargement mécanique et en contact avec un environnement corrosif, montrent un mode d'endommagement localisé aux joints de grains. L'apport de la DCT pour étudier ce type de phénomène est illustré dans le second exemple.

Propagation d'une fissure de fatigue courte dans un alliage de titane

Lors des premiers stades de propagation d'une fissure de fatigue, les joints de grains constituent des obstacles à la propagation de l'endommagement car la désorientation entre

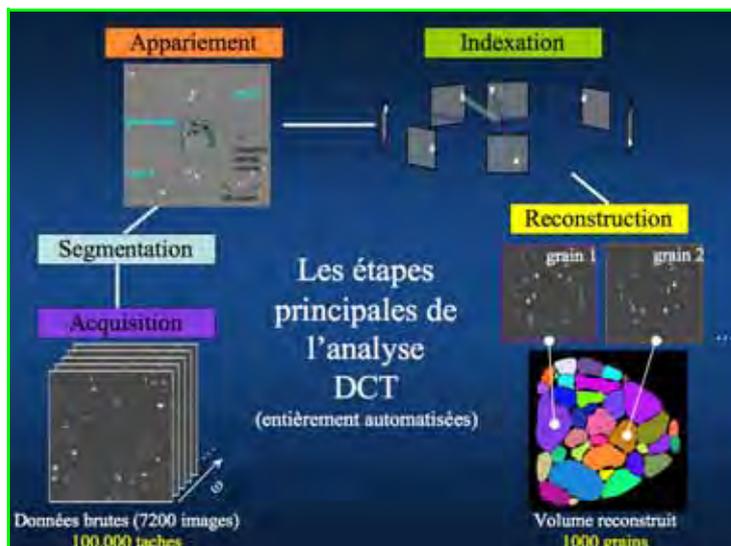


Figure 3 - Les principales étapes de l'analyse d'un scan DCT.

Lors de la rotation de l'échantillon sur 360 degrés, plusieurs milliers d'images contenant typiquement 10^4 - 10^5 taches de diffraction sont enregistrées sur un détecteur à haute résolution spatiale. Après segmentation et stockage dans une base de données, des paires symétriques de taches (hkl et -h-k-l) sont identifiées. Lors de l'étape d'indexation, les paires appartenant au même grain sont identifiées, ce qui donne accès à l'orientation, à la position et au tenseur de déformation élastique du grain. La forme 3D du grain est obtenue par reconstruction tomographique à partir des taches de diffraction qui peuvent être considérées comme des projections 2D du grain. L'assemblage des reconstructions individuelles donne finalement accès à la microstructure tridimensionnelle du polycristal.

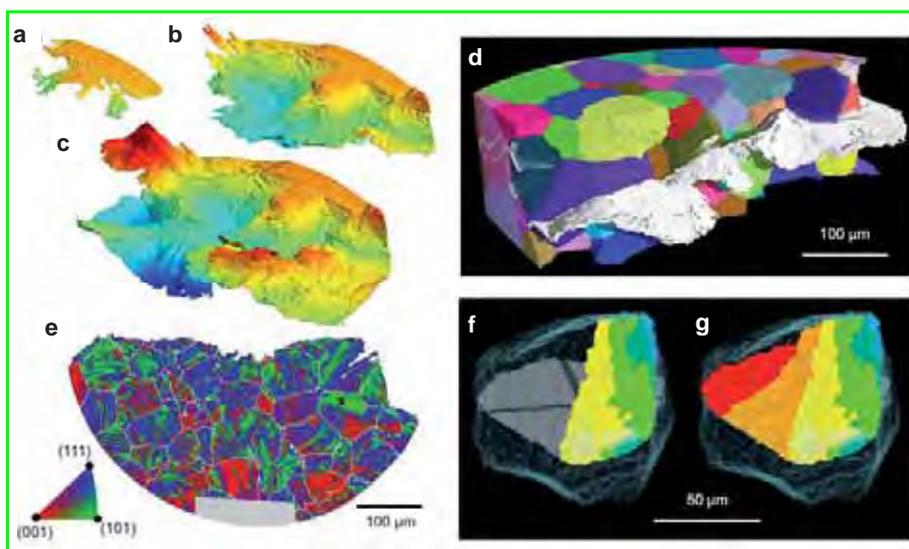


Figure 4 - a-c) Rendus 3D d'une fissure de fatigue dans un alliage de titane bêta (cc), observé par microtomographie en contraste de phase après 46, 61 et 75×10^3 cycles de fatigue. La couleur représente la hauteur de la fissure au sein du bloc analysé. d) Superposition de la microstructure cristalline obtenue par DCT avec la fissure de fatigue en blanc. e) Orientation de la normale à la surface de rupture dans le repère cristallographique local. f-g) Détail de propagation dans un grain (repéré par une croix dans e). Le plan de glissement (110) ainsi que les deux directions $\langle 111 \rangle$ sont indiqués en gris et noir, respectivement.

grains induit une incompatibilité entre les systèmes de glissement qui assurent la propagation de la fissure [11]. Selon le cas, ceci se manifeste par un ralentissement, voire un arrêt de la fissure. Comme illustré dans la figure 4, la combinaison de la microtomographie par contraste de diffraction (caractérisation de structure cristalline avant essai de fatigue) et de la microtomographie en contraste de phase (suivi de la propagation de la fissure en volume) permet d'analyser les

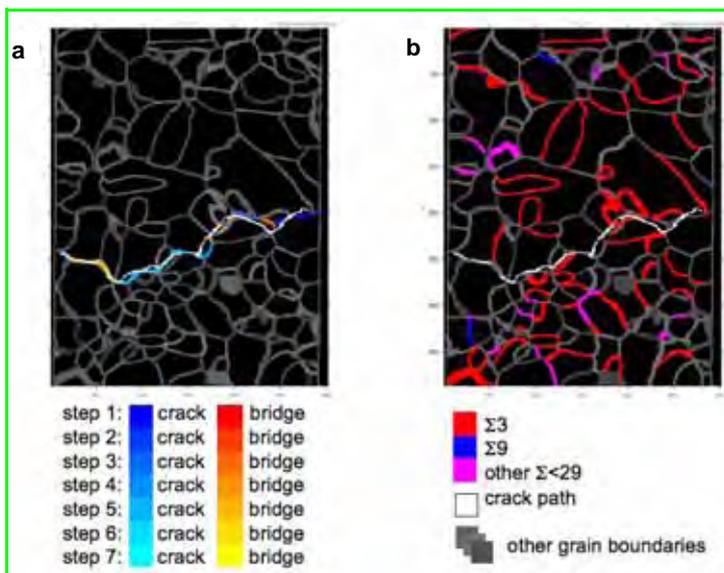


Figure 5 - Coupe 2D des joints de grains de l'échantillon soumis à la corrosion sous contrainte ainsi que la fissure superposée (en blanc).

(a) Joints fracturés et ponts de fissure à différentes étapes du processus de dégradation, colorés en bleu et rouge, respectivement. (b) Classification des joints de grains selon la théorie des réseaux de coïncidence.

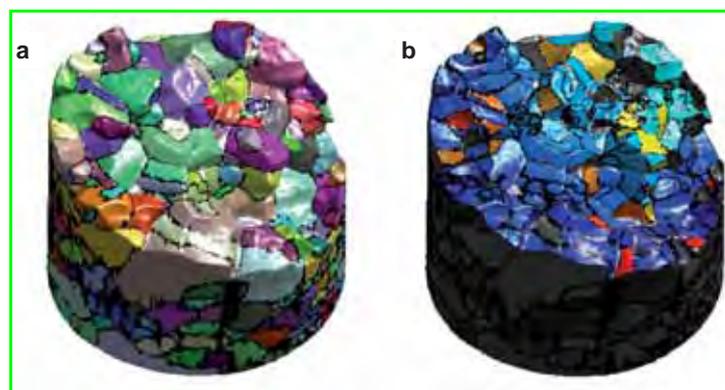


Figure 6 - Vue 3D d'une des moitiés de l'échantillon après corrosion intergranulaire reconstruite à partir des données DCT.

Surfaces sur le faciès colorées selon (a) les grains, (b) les joints fracturés et les ponts de fissures à chaque étape de la propagation de la fissure (codes couleurs idem à la figure 5a).

détails de la propagation d'une telle fissure courte au sein du matériau [12].

Les études menées à ce jour soulignent la forte influence de la cristallographie locale sur la propagation des fissures courtes. Des accélérations en cas de co-planarité avec des plans de glissement ainsi que des ralentissements et blocages à certains joints de grains ont été observés. Des analyses plus quantitatives, visant à incorporer la microstructure ainsi que les effets d'anisotropie élastique et plastique dans des calculs de type plasticité cristalline sont en cours (voir exemple figure 7 p. 66).

Étude de la corrosion sous contrainte dans un acier inoxydable [13]

La corrosion intergranulaire sous contrainte dans un acier inoxydable est un mécanisme d'endommagement qui se traduit par la propagation d'une fissure, du fait d'une sollicitation mécanique externe, le long de joints de grains qui ont été fragilisés localement par la présence d'un milieu corrosif. Dans ces aciers, cette fragilisation des joints de

grains peut se produire du fait de la précipitation de carbure de chrome pouvant apparaître lors de traitements thermiques ou sous l'effet d'une irradiation [14-15]. Ce type de corrosion peut se révéler catastrophique s'il se développe dans des conduits de refroidissement de centrale nucléaire à eau légère [16]. La fragilité d'un joint de grains est liée à sa géométrie 3D, mais aussi aux orientations cristallines des grains formant le joint, ainsi que le plan dudit joint. La méthode classique de caractérisation des joints de grains, basée sur la théorie des réseaux de coïncidence, considère seulement l'orientation des grains [17]. En revanche, certains joints ont prouvé leur résistance à la corrosion intergranulaire par la formation de joints non fracturés, appelés ponts, le long du cheminement de la fissure [18]. La résistance du matériau est donc en partie liée aux caractéristiques du réseau 3D des joints de grains, ce qui a déjà fait l'objet d'étude de modélisation [19].

Étant donné que la DCT permet d'obtenir une description complète des joints de grains présents dans un échantillon polycristallin, et ceci de manière non destructive, cette technique est un outil idéal pour étudier la corrosion sous contrainte. Cette étude a été réalisée sur un acier inox 302 dont les joints de grains ont été fragilisés thermiquement [13]. Dans un premier temps, l'éprouvette a été scannée par DCT, puis un protocole de chargement par traction monotone sous environnement corrosif (*i.e.* solution de $K_2S_4O_6$) entrecoupé de scans de microtomographie X a été réalisé *in situ* pour étudier le caractère tridimensionnel de la propagation de la fissure.

La corrélation entre tomogrammes et DCT permet d'isoler et de quantifier les joints fracturés, ainsi que ceux qui correspondent à des ponts de fissure, de l'ensemble de la population. La figure 5a présente une coupe longitudinale des joints de grains reconstruits par DCT, sur laquelle le cheminement de la fissure a été superposé ; les joints fracturés, ainsi que ceux qui correspondent aux ponts de fissure, sont mis en évidence selon un code de couleur associé aux scans correspondants. Les mêmes joints sont présentés dans la figure 5b avec un code couleur les classifiant par un paramètre (Σ) issu de la théorie du réseau de coïncidence. Cet exemple illustre le fait que la propagation de la fissure se produit essentiellement le long de joints de grains à faible coïncidence. De plus, une comparaison entre les deux figures suggère que certains ponts correspondent à des joints de maculé⁽²⁾. Une visualisation des résultats en 3D est présentée dans la figure 6a sous la forme du faciès de rupture de l'échantillon reconstruit à l'aide des données DCT. Cette figure peut être comparée à la figure 6b qui présente, suivant les mêmes codes de couleur de la figure 5a, l'évolution temporelle de la propagation de la fissure responsable de la rupture de l'échantillon, ainsi que les ponts qui ont été contournés par la fissure. Ces visualisations 3D complètent les informations des fractographies par MEB, du fait de l'information temporelle qu'elles contiennent. Des études plus quantitatives sur cet aspect sont en cours.

Perspectives

La simulation numérique, utilisée à différentes échelles (dynamique moléculaire, dynamique des dislocations, éléments finis) pour modéliser et comprendre les mécanismes mécaniques ou physico-chimiques mis en jeu dans les matériaux, a clairement dépassé les possibilités d'observation expérimentale qui, dans la plupart des cas, se heurtent à la difficulté d'accéder aux variables locales (*i.e.* composition, orientation et état de déformation) de la maille cristalline au

sein d'un matériau. Cette caractérisation doit se faire de manière non destructive, condition indispensable pour toute observation de l'évolution de ces variables sous l'effet d'une sollicitation. De même, il est préférable que les informations recueillies expérimentalement proviennent de l'intérieur du matériau plutôt que de la surface, où règne généralement un état de contrainte différent, et qui reste difficile à appréhender par un modèle uniquement 2D.

Disposant d'une description complète de la microstructure initiale, il devient alors possible de simuler l'expérience au plus près, en incorporant les effets de la cristallographie locale. De telles comparaisons directes entre expérience et simulation commencent seulement à être réalisables du fait des outils et de la puissance de calcul nécessaires. Le calcul présenté sur la figure 7c s'apparente au premier exemple où l'on s'intéresse à la propagation d'une fissure courte dans un alliage de titane. On est ici capable de comparer quels systèmes de glissement sont activés en pointe de fissure et de les comparer à l'expérience. Cela devrait permettre, à terme, d'identifier les mécanismes physiques en jeu et d'affiner les modèles théoriques sous-jacents (modèles de plasticité, d'homogénéisation des déformations par exemple). *In fine*, on peut espérer qu'une telle approche aide à l'élaboration de matériaux avec des microstructures optimisées pour une meilleure tenue en service dans des applications critiques (aviation, nucléaire...).

Conclusions

Le rayonnement synchrotron offre de nombreuses possibilités pour la caractérisation tridimensionnelle et non destructive des matériaux polycristallins. Selon le type d'information recherchée et les caractéristiques du matériau, notamment l'état de déformation et la taille de grains, l'utilisateur a le choix entre différentes approches (diffraction polychromatique ou monochromatique, acquisition par balayage ou par imagerie en champ plein...). Nous avons illustré ici le couplage de deux techniques (microtomographie par contraste de phase et par contraste de diffraction) qui utilisent les propriétés de cohérence (pour l'imagerie de phase), ainsi que la monochromaticité et l'intensité des faisceaux X fournis par les sources synchrotron de troisième génération. La résolution spatiale de ces techniques se situe à l'échelle du micromètre et permet de s'intéresser à des mécanismes physiques qui entrent en jeu quand on soumet un matériau polycristallin à des sollicitations mécaniques, thermiques, ou encore à des environnements chimiques corrosifs. Le suivi de l'évolution de la microstructure et/ou de l'endommagement lors des essais *in situ* fournit des données inédites pour la comparaison avec des simulations numériques.

Les auteurs remercient l'ESRF et le personnel des lignes ID19 et ID11 pour l'allocation de temps de faisceau et leur aide lors des différentes campagnes d'expériences, ainsi que les fondations Danish National Research Foundation, Engineering and Physical Sciences

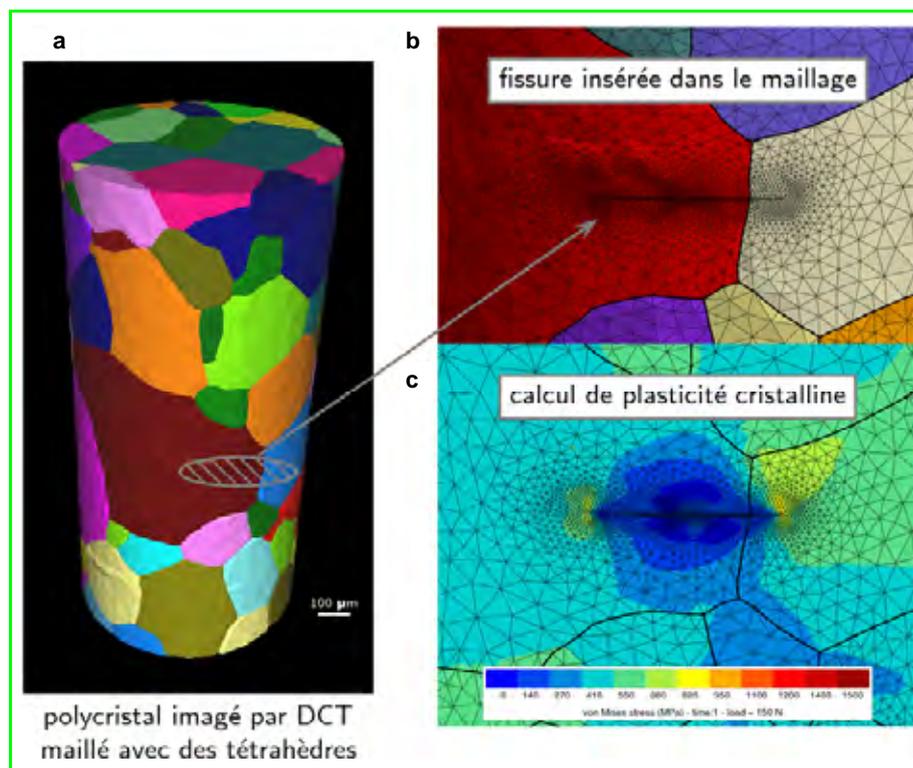


Figure 7 - a) Maillage 3D d'un polycristal à partir d'un scan DCT. b) Insertion d'une fissure semi-elliptique avec affinage du maillage en proximité de fissure. c) Distribution de contraintes (von Mises) déterminées par la méthode des éléments finis.

Research Council (UK), FP6-Marie Curie ToK-Dev, pour leur support financier.

Notes et références

- (1) À l'instar de la terminologie utilisée en microscopie électronique, on distingue le mode d'imagerie en champ plein du mode balayage utilisant une sonde focalisée de rayonnement.
- (2) *Joint de macle* : joint de grain qui est également un plan de symétrie miroir pour les réseaux des cristallites.
- [1] Kak A., Slaney M., *Principles of Computerized Imaging*, IEEE Press, 1998.
- [2] Bleuet P., Welcomme E., Dooryhee E., Susini J., Hodeau J.-L., Walter P., Probing the structure of heterogeneous diluted materials by diffraction tomography, *Nature Materials*, 2008, 7, p. 468.
- [3] Larson B.C., Yang W., Ice G.E., Budai J.D., Tischler J.Z., Three-dimensional X-ray structural microscopy with submicrometre resolution, *Nature*, 2002, 415, p. 887.
- [4] Ludwig W., Reischig P., King A., Herbig M., Lauridsen E.M., Johnson G., Marrow T.J., Buffière J.-Y., Three-dimensional grain mapping by X-ray diffraction contrast tomography and the use of Friedel pairs in diffraction data analysis, *Review of Scientific Instruments*, 2009, 80, p. 033905.
- [5] Cloetens P., Pateyron-Salomé M., Buffière J.-Y., Peix G., Baruchel J., Peyrin F., Schlenker M., Observation of microstructure and damage in materials by phase sensitive radiography and tomography, *J. Appl. Phys.*, 1997, 81, p. 5878.
- [6] Cloetens P., Ludwig W., Baruchel J., Van Dyck D., Van Landuyt J., Guigay J.P., Schlenker M., Holotomography: Quantitative phase tomography with micrometer resolution using hard synchrotron radiation X-rays, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75, p. 2912.
- [7] Guigay J.P., Langer M., Boistel R., Cloetens P., Mixed transfer function and transport of intensity approach for phase retrieval in the Fresnel region, *Opt. Lett.*, 2007, 32, p. 1617.
- [8] Stock S., *MicroComputed Tomography: Methodology and Applications*, CRC press, 2008.
- [9] Tanner B.K., *X-ray Diffraction Topography*, Pergamon Press, Oxford, 1976.
- [10] Poulsen H.F., *Three-dimensional X-ray Diffraction Microscopy*, Springer, 2004.
- [11] Herbig M., King A., Reischig P., Buffière J.-Y., Lauridsen E.M., Marrow T.J., Ludwig W., Combination of diffraction and phase contrast X-ray tomography to study 3D growth of a short fatigue crack within a polycrystalline microstructure, *Acta Mater.*, 2011, 59, p. 590.

- [12] Krupp U., Fatigue crack propagation in metals and alloys, Wiley-VCH, 2007.
- [13] King A., Johnson G., Engelberg D., Ludwig W., Marrow J., Observations of intergranular stress corrosion cracking in a grain-mapped polycrystal, *Science*, 2008, 321, p. 382.
- [14] Bruemmer S.M., Was G.S., Microstructural and microchemical mechanisms controlling intergranular stress corrosion cracking in light-water-reactor systems, *J. Nucl. Mater.*, 1994, 216, p. 348.
- [15] Scott P.M., A review of irradiation assisted stress corrosion cracking, *J. Nucl. Mater.*, 1994, 211 p. 101.
- [16] Scott P.M., Stress corrosion cracking in pressurized water reactors: Interpretation, modeling, and remedies, *Corrosion*, 2000, 56, p. 771.
- [17] Randle V., The role of the grain boundary plane in cubic polycrystals, *Acta Mater.*, 1998, 46(5), p. 1459.
- [18] Babout L., Marrow T.J., Engelberg D., Withers P.J., X-ray microtomographic observation of intergranular stress corrosion cracking in sensitised austenitic stainless steel, *Mater. Sci. Technol.*, 2006, 22, p. 1068.
- [19] Jivkov A.P., Stevens N.P.C., Marrow T.J., A three-dimensional computational model for intergranular cracking, *Comput. Mater. Sci.*, 2006, 38, p. 442.



W. Ludwig

Wolfgang Ludwig (auteur correspondant) est directeur de recherche¹⁻², **Michael Herbig**, postdoctorant, et **Jean-Yves Buffière**, professeur, à l'INSA de Lyon¹.

Andrew King est « beamline scientist » et **Peter Reischig**, postdoctorant, à l'ESRF².

James Marrow est professeur à l'Université d'Oxford³.

Laurent Babout est maître de conférences à l'Université technique de Lodz⁴.

Erik Mejdal Lauridsen est chercheur au Materials Research Department, Risø National Laboratory for Sustainable Energy, Technical University of Denmark⁵.

Henry Proudhon est chargé de recherche au Centre des Matériaux de MINES ParisTech⁶.

¹ Université de Lyon, INSA-Lyon, MATEIS, UMR 5510 CNRS, LyonTech Campus, Bât. Saint-Exupéry, 25 avenue Jean Capelle, F-69621 Villeurbanne Cedex.

Courriels : michael.herbig@insa-lyon.fr, jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr

² European Synchrotron Radiation Facility, 6 rue J. Horowitz, BP 220, F-38043 Grenoble.

Courriels : ludwig@esrf.fr, aking@esrf.fr, reischig@esrf.fr

³ University of Oxford, Department of Materials, Parks road, Oxford OX1 3PH (Royaume-Uni).

Courriel : james.marrow@materials.ox.ac.uk

⁴ Computer Engineering Department, Technical University of Lodz, ul. Stefanowskiego 18/22, PL-90-537 Łódź (Pologne).

Courriel : lbabout@kis.p.lodz.pl

⁵ Materials Research Department, Risø National Laboratory for Sustainable Energy, Technical University of Denmark (DTU), Building 228, PO Box 49, DK-4000 Roskilde (Danemark).

Courriel : erik.mejdal@risoe.dk

⁶ MINES ParisTech, Centre des Matériaux, UMR 7633 CNRS, BP 87, F-91003 Évry Cedex.

Courriel : henry.proudhon@mines-paristech.fr

**Mise à jour du catalogue
Acides boroniques**

Alfa Aesar, a Johnson Matthey Company, publie un nouveau catalogue et support technique de 188 pages qui expose les propriétés chimiques des acides boroniques et composés apparentés et met en évidence leurs principales utilisations en synthèse.

Les composés organo-borés jouent un rôle essentiel dans la chimie moderne. Les acides boroniques en ont émergé pour occuper une position de premier plan. Impliqués dans la découverte d'une profusion de nouvelles réactions chimiques, en particulier la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura, et forts de leur accessibilité et leur facilité de manipulation, les acides boroniques et les boronates sont aujourd'hui reconnus comme des intermédiaires d'une valeur et d'un potentiel d'utilisation considérables. Les applications abondent dans les domaines de la synthèse, de la catalyse, de la chimie analytique et des systèmes biologiques.

Demandez votre catalogue www.alfa.com

Alfa Aesar
A Johnson Matthey Company

Les structures du grain d'amidon

Serge Pérez et Manfred Burghammer

- Résumé** Les développements récents des techniques de microdiffraction sur des sources de rayons X de synchrotron de la troisième génération permettent de caractériser les différents niveaux d'organisation structurale de systèmes biomacromoléculaires complexes. Ces outils de caractérisation, à l'échelle nanométrique, viennent en complément des autres techniques telles que la diffusion des rayons aux petits angles. Le nanofaisceau de rayons X de la ligne de lumière ID13 à l'ESRF permet désormais d'étudier des éléments de systèmes macromoléculaires complexes à des résolutions spatiales inférieures à 100 nm. Une caractéristique commune à ces systèmes est la gamme d'échelles à laquelle ils sont ordonnés, allant du nanomètre au micromètre. L'exemple du grain d'amidon offre une illustration des applications de ces développements méthodologiques.
- Mots-clés** **Amidon, amylopectine, amylose, double hélice, céréales, tubercules, diffusion des rayons X aux petits angles, diffraction.**
- Abstract** **Study of the starch granule structure by SAXS**
Recent developments in the X-ray synchrotron radiation microdiffraction provide unique ways to characterize the different levels of structural organizations of complex biomacromolecular systems. They complement the suite of characterizations provided by small angle X-ray scattering (SAXS) experimentations. The X-ray nanobeam of the ID13 beamline at the ESRF offers such opportunities. This article exemplifies throughout the example of the starch granule how the complexity of a very complex macromolecular assembly of biomolecules can be deciphered.
- Keywords** **Starch, amylopectine, amylose, double-helix, corn, tuber, small angle X-ray scattering, diffraction.**

L'amidon : substance réserve et propriétés d'usage

Produit dans les plantes par la photosynthèse du dioxyde de carbone, l'amidon est un polysaccharide de réserve. Il est présent en quantités importantes dans les céréales (riz, maïs, blé...), les légumineuses (haricots, pois...) et les tubercules (pomme de terre, manioc, patate douce, igname...). Dans les cellules végétales, l'amidon est synthétisé dans des organites spécialisés dans le stockage des nutriments glucidiques : les chloroplastes et les amyloplast. Il s'y présente sous forme de grains microscopiques (0,1-200 μm). Les granules d'amidon sont très bien adaptés à un tel stockage à long terme du fait de leur compacité, de leur siccité* relative et de leur haute stabilité. Cette source d'énergie essentielle n'est cependant devenue accessible aux êtres humains qu'une fois qu'ils eurent maîtrisé le feu, car les granules d'amidon brut sont si compacts qu'ils se digèrent difficilement. Pour accroître leur digestibilité, il faut cuire l'amidon : une fois chauffé, il devient soluble dans l'eau (empois d'amidon) et assimilable par les enzymes du métabolisme. On appelle *gélatinisation* la transformation de l'amidon brut dans l'eau chaude : les granules gonflent et éclatent en formant une pâte. Lors du refroidissement ou d'un stockage prolongé, la viscosité de la pâte d'amidon augmente du fait d'un phénomène appelé *rétrogradation* qui correspond à un phénomène de recristallisation de l'empois d'amidon. La gélatinisation et la rétrogradation affectent le comportement des composés contenant de l'amidon.

Si l'amidon est à la base de nombreux aliments, il est aussi largement utilisé dans des domaines non alimentaires comme la papeterie, la pharmacie, ou en tant que composant de matériaux biodégradables.

L'année 1833 marque le début de son étude scientifique par la découverte du chimiste français Anselme Payen qui, après avoir découvert la diastase, première enzyme dégradant l'amidon, identifia la nature glucidique de ce dernier. Cependant, bien des aspects n'ont pas encore été élucidés, tels que la biosynthèse du grain d'amidon ou sa structure détaillée en termes d'organisation hiérarchique d'éléments constitutifs [1].

Les composants macromoléculaires

Des études de fractionnement ont montré que l'amidon est composé de deux types de macromolécules, l'amylose et l'amylopectine, qui, bien que toutes deux constituées d'unités glucidiques, sont organisées sous forme de chaînes polymères selon des structures très différentes (*figure 1*). L'amylose est un polymère essentiellement linéaire constitué d'unités glucose associées par des liaisons α -(1-4). L'amylopectine se présente sous forme d'une structure très dense formée par l'association de courtes chaînes de résidus D-glucose liés en α -(1-4) et connectées les unes aux autres par des ramifications α -(1-6), ces dernières représentant 5 à 6 % de l'ensemble des liaisons. Selon l'origine botanique, la masse moléculaire de l'amylopectine peut atteindre 10^7 - 10^8 g/mol (*i.e.* une centaine de milliers de

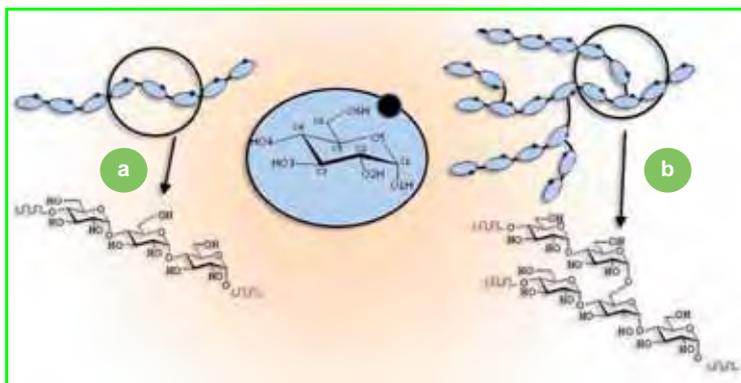


Figure 1 - Motifs structuraux de base de l'amylose (a) et de l'amylopectine (b). Le point noir symbolise la position de l'atome d'oxygène intracyclique d'une unité glucose.

résidus glucose), ce qui en fait la plus volumineuse des macromolécules biologiques connues à ce jour.

Bien que de morphologies et des tailles très différentes, les grains d'amidon possèdent une caractéristique commune : observés par microscopie en lumière polarisée, ils présentent une « croix de Malte » caractéristique (figure 2). Ceci traduit l'existence d'un certain ordre interne qui résulte de la présence de domaines cristallins disposés à l'intérieur du grain ; leur axe principal est perpendiculaire aux surfaces de croissance. Cette croix disparaît progressivement quand les granules sont chauffés dans l'eau en excès, traduisant une

perturbation de cet ordre. Les propriétés physiques de l'amidon – stabilité et transformation de phase, ou passage de l'état granulaire à l'état de gel – sont directement liées à cet ordre macromoléculaire.

Ultrastructure du grain d'amidon

L'ultrastructure du grain d'amidon a été étudiée le plus souvent après hydrolyse enzymatique ou marquage chimique. Une organisation de type « oignon » formée de couches concentriques décrites comme étant « amorphes » ou « semi-cristallines » a été mise en évidence par microscopie électronique de grains d'amidon partiellement hydrolysés. Ces couches qui ont une épaisseur variant de 100 à 400-800 nm correspondraient aux anneaux de croissance du grain. Les anneaux « semi-cristallins » ont eux-mêmes une organisation lamellaire interne qui résulterait d'une superposition de couches amorphes et cristallines formant des lamelles parallèles aux anneaux de croissance et d'une épaisseur de plusieurs centaines d'ångströms. La distance de répétition des lamelles a été évaluée par diffraction des rayons X aux petits angles à 9-10 nm. Cette épaisseur, qui est la somme des épaisseurs d'une lamelle amorphe et d'une lamelle cristalline, semble être une caractéristique universelle des grains d'amidon, quelle que soit leur origine botanique (figure 3).

À partir de données de microdiffraction de rayons X enregistrées sur grains uniques, il a été proposé que ces

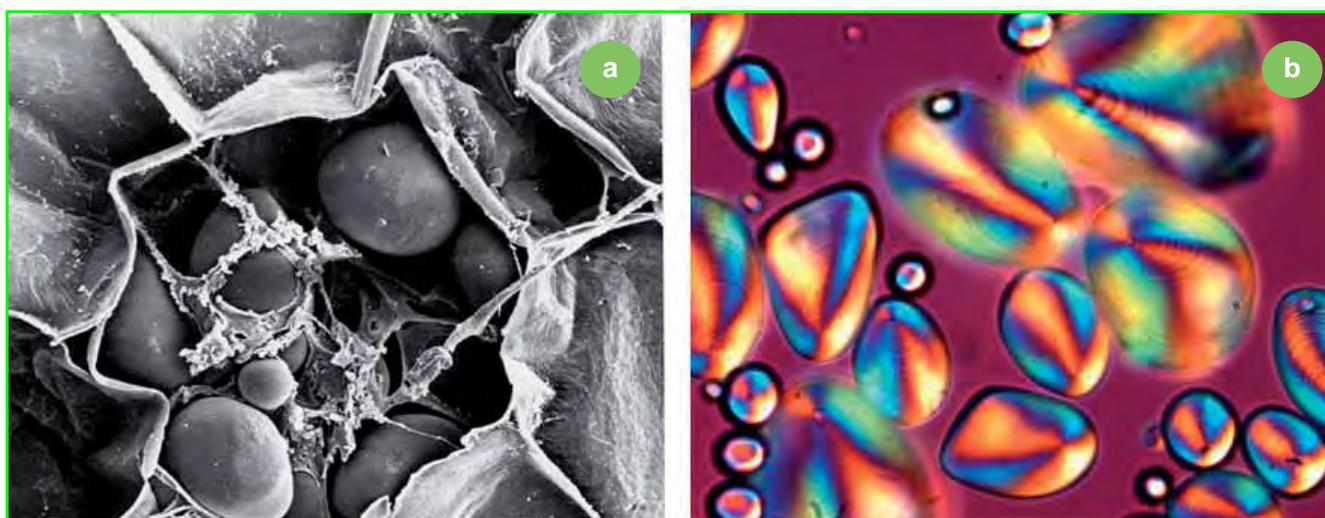


Figure 2 - Grains d'amidon de pomme de terre observés par microscopie électronique à balayage (a) et en lumière polarisée (b).

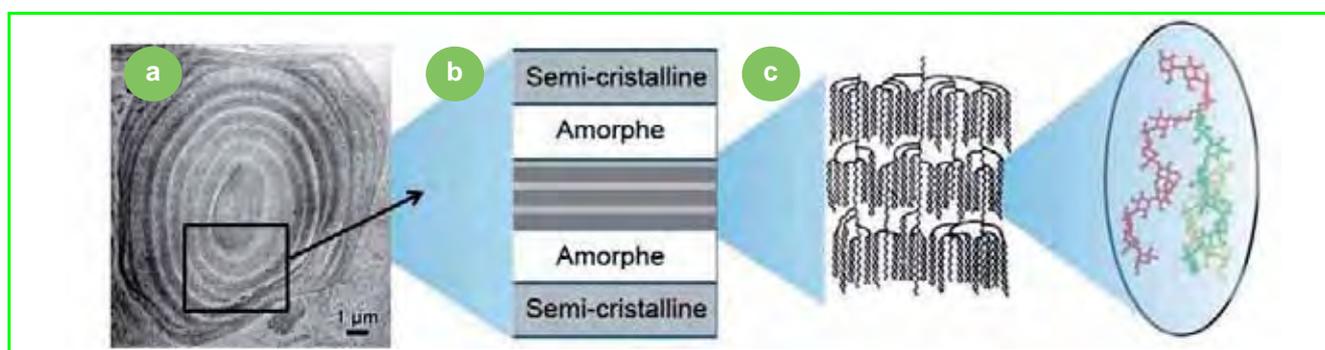


Figure 3 - Anneaux de croissance formés par une alternance de régions amorphes et semi-cristallines. Image de microscopie électronique à transmission d'une coupe de grain d'amidon de maïs (a) ; schéma de l'organisation en « oignon » constituée de strates concentriques alternativement amorphes et semi-cristallines (b), et de la structure lamellaire interne, représentant une organisation en grappe de l'amylopectine et d'un enchevêtrement possible entre une chaîne d'amylose (rouge) et des composantes en double hélice de l'amylopectine (c).

domaines semi-cristallins forment un réseau de super-hélices (de chiralité gauche).

Polymorphisme cristallin

Les amidons natifs peuvent être classés en trois groupes selon leur diagramme de diffraction des rayons X. Une forme dite de type A correspond aux amidons de céréales [2] ; celle de type B caractérise les amidons de tubercules ou riches en amylose [3]. Les amidons de légumineuses donnent un diagramme de type C, qui correspond à un mélange des deux types cristallins A et B. Les taux d'hydratation jouent un rôle important dans la cristallinité du grain d'amidon (qui varie de 15 à 45 %), l'absorption en eau dépendant de l'origine botanique, du génotype et du degré d'organisation des grains. Les amidons de type A absorbent moins d'eau que ceux de type B. On observe une augmentation de l'intensité des pics de diffraction des rayons X avec l'augmentation de la teneur en eau des grains. Ces résultats peuvent s'interpréter par un alignement des cristallites qui résulterait de l'expansion de la phase amorphe inter-cristalline [4].

Une structure en double hélice

Bien que ces structures cristallines jouent un rôle important dans ses applications, la cristallinité des grains d'amidon natifs est trop faible pour que leurs structures tridimensionnelles puissent être directement déterminées. C'est la raison pour laquelle des cristaux modèles de plusieurs micromètres ont été préparés à partir de chaînes courtes d'amylose, leur structure étant transposée à celle des cristallites présents dans les grains natifs. Ces cristaux de dimensions micrométriques (10-15 μm de longueur, 3 μm d'épaisseur) et diffractant jusqu'à une résolution de 1,3 \AA ont été étudiés sur la ligne de microdiffraction ID13 de l'ESRF (figure 4).

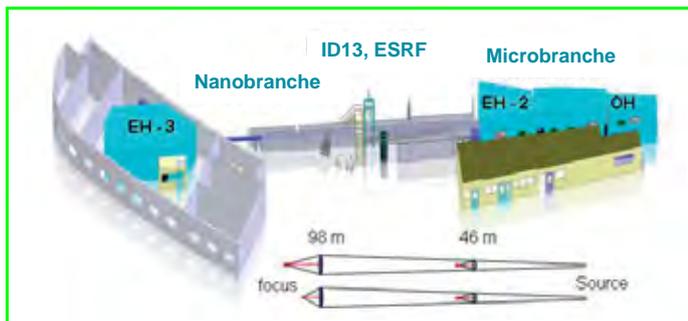


Figure 4 - La ligne de microfocuse ID13 à l'ESRF permet des études de diffraction en balayage grâce à des faisceaux de rayons X monochromatiques très focalisés.

Une première station expérimentale, située à 46 m de la source de lumière, est utilisée pour les études structurales au niveau micrométrique. Les études à l'échelle nanométrique sont réalisées au sein d'une deuxième station expérimentale située à 100 m de la source de lumière. Le fonctionnement de ces stations se fait en alternance, les tailles de faisceaux utilisées variant de 0,1 à 10 μm .

La résolution de la structure cristalline a permis de confirmer le modèle structural obtenu par analyse d'un diagramme de diffraction de fibre et par diffraction électronique sur des cristallites préparés *de novo* [5]. Les motifs structuraux sont constitués de doubles hélices, de chiralité gauche, qui s'orientent de manière parallèle au sein du cristal. La localisation précise des molécules d'eau permet

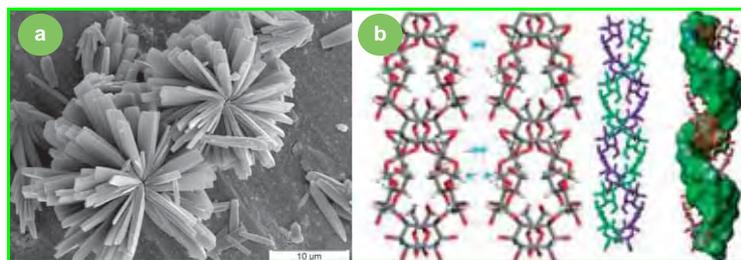


Figure 5 - a) Microcristaux d'amylose recrystallisée de type A (cliché CERMAV, microscopie électronique à balayage) ; b) structure de la double hélice. Représentation partielle du contenu de la maille cristalline.

de décrire avec précision le réseau très dense de liaisons hydrogène qui explique la densité élevée de la maille cristalline, et ce en relation avec la forte thermostabilité. C'est la première fois que la structure d'un biopolymère est résolue de cette manière et à cette résolution spatiale (figure 5).

Ces résultats représentent une avancée méthodologique importante. Ils apportent aussi de nouvelles informations sur l'orientation des extrémités réductrices des chaînes lors de la croissance cristalline, la densité de la maille cristalline, l'hydratation et le réseau de liaisons hydrogène. Ils confirment les modèles de structure en double hélices qui avaient été établis de manière indirecte pour les amidons de type A par des méthodes de simulation numérique. Ces résultats confortent également les constructions de complexes macromoléculaires qui avaient été proposées, en particulier au niveau de lamelles nanoscopiques qui peuvent être constituées de plusieurs centaines de structures en double hélices.

Des organisations structurales sur cinq ordres de grandeur

Les connaissances précises établies à l'échelle de 5 à 10 nm ne concernent pas les orientations relatives que peuvent prendre ces composantes cristallines au sein d'un grain d'amidon. Des développements récents d'une méthode de microdiffraction de rayons X à balayage permettent désormais d'établir une véritable cartographie de la nature et de l'orientation relative des domaines cristallins [6-8]. Les cartographies les plus précises indiquent l'orientation des structures en double hélice, qui ne pointent pas vers un seul endroit, mais semblent plutôt s'orienter vers la surface d'un ellipsoïde interne. L'orientation des doubles hélices est radiale, c'est-à-dire, perpendiculaire à la surface du grain, ce qui est en accord avec les conclusions tirées des données, beaucoup moins précises, des études de biréfringence. Aucune discontinuité d'orientation n'apparaît à une résolution de 10 microns, ce qui traduit un changement graduel d'orientation des éléments diffractants (figure 6). Ces études ont également permis de mettre en évidence la coexistence, au sein d'un même grain d'amidon de pois ridé, des deux allomorphes A et B et de préciser leur localisation respectivement périphérique et centrale dans le grain. À un niveau supérieur d'organisation structurale, des études menées par microscopie électronique ont conduit à émettre l'hypothèse de « blocs élémentaires » dénommés « blocklets » [9].

Alors que ce type de cartographie peut être désormais obtenu à l'aide d'un faisceau de 0,5 micron de diamètre, les progrès techniques et le contrôle de la taille du faisceau permettront bientôt de mener des explorations structurales à une résolution de 0,1 micron (figure 7).

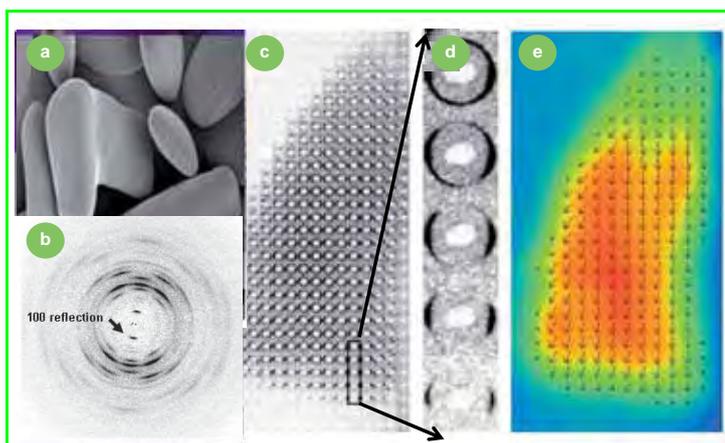


Figure 6 - Étude par microdiffraction de rayons X à balayage d'un grain d'amidon de *Phajus grandifolius* de dimensions : 50 x 200 μm [10].

Photomontage représentant sur une image de microscopie électronique à balayage (a) le diagramme de diffraction de rayons X caractéristique de la structure tridimensionnelle de l'amidon enregistré à l'aide d'un faisceau d'un micron, en périphérie d'un grain d'amidon de tubercule. La largeur azimutale de la réflexion (1 0 0) à d : 1,58 nm indique le degré élevé de l'ordre cristallin local (b) ; l'ensemble des diagrammes de diffraction qui ont été obtenus sur un même grain des domaines cristallins (c). La cartographie des domaines cristallins a été obtenue selon une grille de 4 x 4 μm , en utilisant un faisceau de rayons X de 1 μm . La surface ainsi explorée sur un seul grain d'amidon est supérieure à 5 000 μm^2 . L'analyse de cette surface permet de déterminer la nature de la cristallinité et les variations de l'orientation des domaines cristallins au sein d'un seul grain (d). Dans la cartographie de l'orientation des domaines cristallins, le sens de la flèche indique l'orientation de ces domaines (selon leur axe de fibre) et leur distribution au sein d'un même grain (e). La longueur des flèches reflète l'orientation de l'axe de fibre de l'élément diffractant. L'expérience a été réalisée à 100 °K afin de limiter la dégradation du grain dans le faisceau de rayons X.

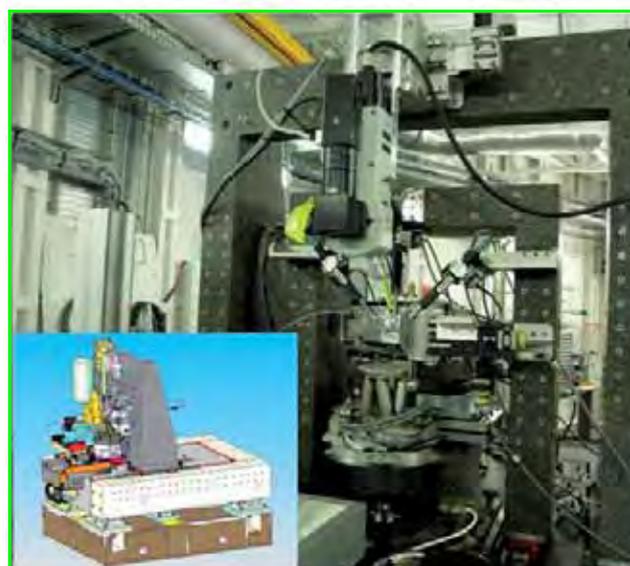


Figure 7 - Le nanogoniomètre est un diffractomètre de rayons X à balayage offrant une très grande résolution spatiale.

Installé dans la deuxième station expérimentale de la ligne ID13, le goniomètre est utilisé avec des faisceaux de rayons X de 100 à 300 nm de diamètre. Le maintien de la stabilité mécanique et le positionnement de l'échantillon requièrent une stabilité thermique au dixième de degré. Les vibrations thermiques sont minimisées par une construction de type « shell-core » du support en granit.

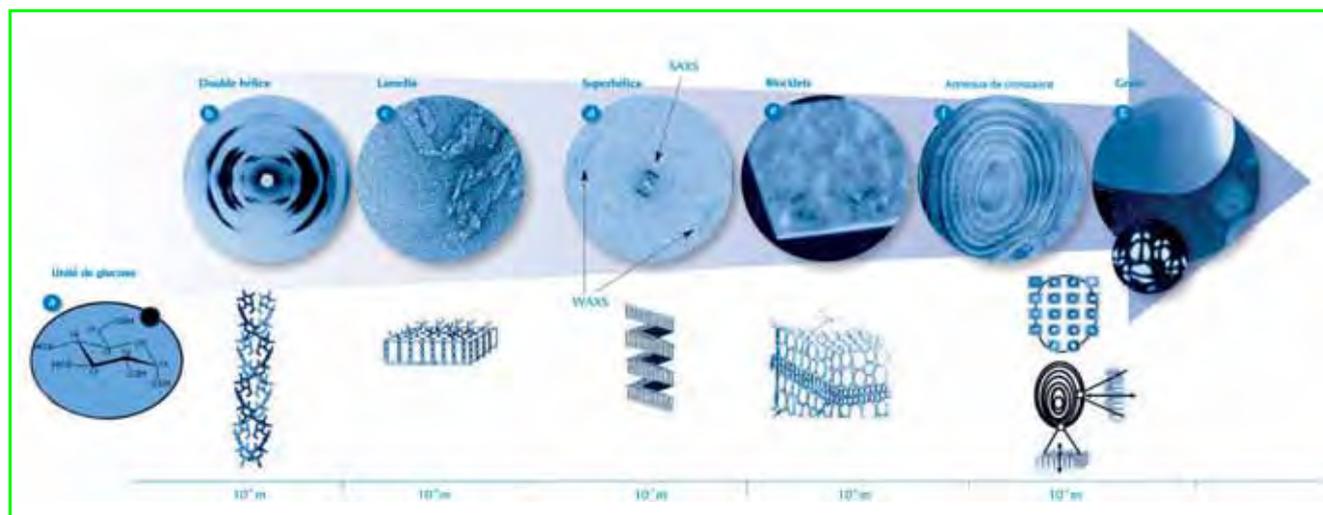


Figure 8 - Les différents niveaux d'organisation structurale couvrent cinq ordres de grandeur.

En partant de la gauche : (a) l'unité de base D-glucopyranose (0,5 nm) ; (b) double hélice à brins parallèles (5 nm) (diffraction de fibre et microdiffraction X) [2-3] ; (c) nanocristaux lamellaires (épaisseur 6 nm, surface 1 000 nm^2) (microscopie électronique) [11] ; (d) organisation supra-hélicoïdale de nanocristaux lamellaires de diamètre 18 nm, pas 10 nm (SAXS et WAXS) [8] ; (e) microgranules (20-500 nm) (microscopies électronique et à force atomique) [9] ; (f) anneaux de croissance, alternance de domaines amorphes et semi-cristallins (nm) (microscopie électronique à transmission) ; (g) orientation relative de domaines semi-cristallins (microdiffraction X), organisation sphérolitique au sein du grain et orientation radiale des lamelles cristallines (microscopie optique).

Bien avant la découverte des rayons X, le chimiste Carl Naëgeli reconnaissait en 1858 que l'étude du grain d'amidon ouvrait la voie à une nouvelle discipline : celle de la mécanique moléculaire des systèmes organisés. S'il préfigurait en cela l'émergence de la « matière molle », il serait certainement surpris de constater que plus de 150 ans plus tard, l'architecture complexe du grain d'amidon reste encore partiellement inconnue. Des données structurales ont été établies qui couvrent cinq ordres de grandeur (figure 8). Certaines d'entre elles sont fermement établies, d'autres

sont encore sujettes à caution. Une compréhension des liens hiérarchiques qui existent entre les différents niveaux d'organisations structurales est incomplète, ce qui limite d'autant les avancées dans notre compréhension des voies de biosynthèse de ces architectures de grande complexité.

Note et références

* *Siccité* : teneur en matière sèche.

- [1] Perez S., Bertoft E., The molecular structure of starch components and their contribution to the architecture of starch granule: A comprehensive review, *Starch*, 2010, 62, p. 389.

- [2] Imberty A., Chanzy H., Perez S., Buleon A., Tran V., The double-helical nature of the crystalline part of A-starch, *J. Mol. Biol.*, **1988**, 201, p. 365.
- [3] Imberty A., Perez S., A revisit to the three-dimensional structure of B-type starch, *Biopolymers*, **1988**, 27, p. 1205.
- [4] Lemke H., Burghammer M., Flot D., Rossel M., Riekkel C., Structural processes during starch granule hydration by synchrotron radiation microdiffraction, *Biomacromolecules*, **2004**, 5, p. 1316.
- [5] Popov D., Buleon A., Burghammer M., Chanzy H., Montesanti N., Putaux J.L., Potocki-Veronese G., Riekkel C., Crystal structure of A-amylose: A revisit from synchrotron micro-diffraction analysis of single crystals, *Macromolecules*, **2009**, 42, p. 1167.
- [6] Buleon A., Pontoire B., Riekkel C., Chanzy H., Helbert W., Vuong R., Crystalline ultrastructure of starch granules revealed by synchrotron radiation microdiffraction mapping, *Macromolecules*, **1997**, 30, p. 3952.
- [7] Buleon A., Gerard C., Riekkel C., Vuong R., Chanzy H., Details of the crystalline ultra-structure of C-starch granules revealed by synchrotron microfocus mapping, *Macromolecules*, **1998**, 31, p. 6605.
- [8] Waigh T.A., Donald A.M., Heidelbach F., Riekkel C., Gidley M.J., Analysis of the native structure of starch granules with small angle X-ray microfocus scattering, *Biopolymers*, **1999**, 49, p. 91.
- [9] Gallant D., Bouchet, B., Baldwin, P.M., Microscopy of starch, evidence of a new level of granule organization, *Carbohydr. Polym.*, **1997**, 32, p. 177.
- [10] Chanzy H., Putaux J.L., Dupeyre D., Davies R., Burghammer M., Montanari S., Riekkel C., Morphological and structural aspects of the giant starch granules from *Phajus grandifolius*, *J. Structural Biology*, **2006**, 154, p. 100.
- [11] Angellier-Coussy H., Putaux J.L., Molina-Boisseau S., Dufresne A., Bertoft E., Perez S., The molecular structure of waxy maize starch nanocrystals, *Carbohydr. Res.*, **2009**, 344, p. 1558.



Serge Pérez (auteur correspondant, au centre) est directeur scientifique (division des Expériences) de l'ESRF* en charge des programmes de sciences du vivant, de l'imagerie par rayons X et des sciences de la matière molle.

Manfred Burghammer (à gauche) est le scientifique responsable de la ligne de lumière ID13 à l'ESRF*.

* European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), BP 220, F-38043 Grenoble Cedex 09.
Courriels : serge.perez@esrf.fr ; burghammer@esrf.fr



FONDATION DE LA MAISON DE LA CHIMIE

Chimie et nature

25 janvier 2012

Maison de la Chimie - 28 bis rue Saint-Dominique (Paris)



Des experts scientifiques et industriels des sciences de l'atmosphère, de la terre, de l'eau et des substances naturelles débattront avec des chimistes sur l'apport de la chimie pour une meilleure compréhension de la nature, afin de la protéger, économiser ses ressources, et pour s'en inspirer au service de l'homme.

Programme

Introduction – Bernard Bigot

La chimie, un outil pour comprendre la nature – M. Rohmer

Table ronde : La chimie pour comprendre la nature, la nature pour inspirer la chimie

- La chimie atmosphérique : contexte, récents développements et applications – E. Villenave
- Biogéochimie et écologie des sols – J.-F. Soussana
- L'eau, sa purification et les micropolluants – M. Coquery et S. Martin
- La nature pour inspirer le chimiste : substances naturelles, phytochimie et chimie médicinale – F. Guéritte
- Matériaux inorganiques et hybrides bio-inspirés – C. Sanchez



Session 1 :

La chimie pour protéger les ressources naturelles

- Phytoremédiation des sols – J.-L. Morel
- De la chimie des écosystèmes et des cocktails... – E. Blin
- Le dioxyde de carbone, une matière première pour une révolution industrielle : le stockage d'énergie et les synthèses chimiques – J. Amouroux

Session 2 :

La chimie pour produire de nouvelles ressources naturelles

- Recyclage des métaux : mimer les processus naturels – B. Goffe
- Valorisation biologique des agro-ressources – P. Monsan
- Chimie du végétal, fer de lance de la chimie durable – C. Rupp-Dahle

À la frontière de la chimie et de la biologie : biocatalyse et catalyse bio-inspirée – M. Fontecave

Conclusion – D. Dron

Inscription gratuite avant le 14 janvier 2012 : http://actions.maisondelachimie.com/prochains_colloques.html

Chimie du vivant et rayonnement synchrotron

Serge Pérez

À l'interface entre les sciences du vivant, la physique et la chimie, la biologie structurale a pour objet la compréhension de la structure des macromolécules biologiques (protéines, acides nucléiques, lipides, sucres...) à l'échelle atomique et d'intégrer ces connaissances à leurs propriétés dynamiques, leurs assemblages et leurs fonctions. En lien avec les données biochimiques, enzymatiques et fonctionnelles, la biologie structurale permet des avancées déterminantes dans l'élucidation des fonctions des protéines. C'est une étape fondamentale pour la compréhension des assemblages supramoléculaires vers l'échelle cellulaire et au-delà. La résolution de ces structures, composées de plusieurs milliers d'atomes, fait appel à des méthodes physiques, la plus utilisée étant la cristallographie des rayons X.

Les cristaux macromoléculaires, libres ou complexés de leurs substrats, sont souvent de petites tailles (quelques dizaines de microns) et très fragiles. L'enregistrement de données de diffraction requiert un appareillage complexe et une source de rayons X très intense. L'utilisation de rayonnement synchrotron a été décisive dans l'avancée de la biologie structurale et est à l'origine de l'essor considérable qu'a connu cette discipline au cours des quinze dernières années. Depuis la détermination à l'échelle atomique de la structure tridimensionnelle de la myoglobine en 1958, le nombre de structures de protéines de complexité croissantes qui ont été résolues s'est considérablement enrichi.

La complexité et la taille des systèmes macromoléculaires étudiés se traduisent par l'obtention de monocristaux de plus en plus petits. Des lignes de lumière équipées de microfaisceaux ont donc été aménagées. À l'ESRF, la dimension du faisceau de la ligne de lumière ID23-2 est de $5 \times 7 \mu\text{m}$ et le faisceau de la ligne de lumière ID13 peut être ajusté entre 70 nm et $1 \mu\text{m}$. Cette réduction de dimension nécessite le développement d'outils d'observation appropriés et de micromanipulations.

Aux difficultés liées aux dimensions des monocristaux s'ajoutent celles liées à la qualité de l'organisation structurale et donc à la qualité des données de diffraction. Il faut identifier parmi un ensemble de plusieurs centaines, voire de milliers d'échantillons, celui qui apportera une réponse structurale à la question biologique posée (comme dans le cas de la structure du ribosome). **Il faut évaluer avant de mesurer.** Des développements importants ont été réalisés dans le domaine de l'automatisation – passeurs d'échantillons, robots – et du traitement informatique des données. Ils permettent d'ordonner les échantillons selon des critères de qualité et de n'enregistrer les données que sur les meilleurs échantillons. L'automatisation représente le futur de la

biologie structurale (traitement de plusieurs centaines de milliers d'échantillons par an à l'ESRF) et conforte le traitement à distance des mesures et collections de données.

La spectroscopie d'absorption X appliquée aux biomolécules donne des informations locales précises sur la structure 3D d'une macromolécule ou d'un assemblage macromoléculaire et s'applique entre autre à des échantillons en solution. Elle permet des caractérisations structurales complémentaires de celles obtenues par diffraction, mais aussi de construire à partir de la connaissance d'éléments constitutifs des assemblages macromoléculaires complexes qui ne cristallisent pas, ou mal. Les mesures de diffusion SAXS peuvent être menées sous incidence rasante (méthode GISAXS) à des fins de caractérisation d'auto-assemblages moléculaires. D'autres spectroscopies d'absorption X (XANES, EXAFS) permettent de déterminer la sphère de coordination d'ions métalliques, dont la liaison à des peptides accompagne la formation d'agrégats tels que les plaques amyloïdes.

La complémentarité des méthodes d'analyse structurale par cristallographie des rayons X et des méthodes de spectroscopies optiques (absorption de lumière UV-visible, émission de fluorescence, spectroscopie vibrationnelle Raman) ouvre la voie à la cristallographie cinétique des protéines. Elle permet de vérifier que la protéine cristallisée est dans le même état fonctionnel que la protéine en solution. La cristallographie cinétique s'applique aux protéines photosensibles. Lorsqu'une protéine n'est pas photosensible par elle-même, on peut la rendre photo-activable grâce à l'adjonction de composé « cagé » photolabile sur le substrat, ou sur la protéine elle-même.

Environ 90 % des structures de protéines résolues et déposées dans la « Protein Data Base » résultent d'expériences réalisées à l'aide du rayonnement synchrotron. Les contours d'une cristallographie macromoléculaire à haut débit sont en train d'apparaître qui, dans la complémentarité des données issues des spectroscopies et de l'imagerie synchrotron, confèrent aux sources de la 3^e génération un rôle majeur dans les programmes de biologie des systèmes et de la chimie du et pour le vivant.



Serge Pérez

est directeur scientifique de la division des expériences de l'ESRF, en charge des programmes de sciences du vivant, de l'imagerie par rayons X et des sciences de la matière molle*.

* European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), BP 220, F-38043 Grenoble Cedex 09.
Courriel : serge.perez@esrf.eu

Le rayonnement synchrotron et le ribosome

Haim Rozenberg et Ada Yonath

Résumé

Au tournant du siècle et après plusieurs décennies de progrès constants, le rayonnement synchrotron et la cristallographie du ribosome ont permis de produire des données de diffraction de haute résolution à partir de cristaux de ribosomes, complexes riboprotéiques cellulaires universels qui traduisent le code génétique en protéines. Ces structures ont révélé le mécanisme de décodage, le trajet de l'ARN messager et les positions clés des ARN de transfert dans le ribosome, et ont mis en évidence les interactions du ribosome avec les facteurs d'initiation, de dissociation et de recyclage. Elles ont également prouvé que les particules ribosomiques sont des ribozymes, qui fournissent la machinerie nécessaire pour la liaison peptidique et la polymérisation. Le rayonnement synchrotron a aussi permis la détermination de structures de ribosomes complexés à des antibiotiques, révélant les principes permettant une utilisation clinique ainsi que les mécanismes de résistance, exposant les bases de la discrimination entre cellules hôtes et pathogènes, fournissant ainsi d'importantes informations structurales pour l'amélioration des antibiotiques.

Mots-clés

Ribosomes, ARN, rayonnement synchrotron.

Abstract

The synchrotron radiation and the ribosome

After decades of steady progress, synchrotron radiation facilities and ribosomal crystallography yielded at the turn of the century high-resolution diffraction data from crystals of ribosomes, the universal cellular riboprotein assemblies that translate the genetic code into proteins. These structures revealed the decoding mechanism, localized the mRNA path and the positions of the tRNA molecules in the ribosome and illuminated the interactions of the ribosome with initiation, release and recycling factors. They also showed that the ribosomal particles are ribozymes, which provide the machinery required for peptide bond and polymerase activity. Synchrotron radiation also enabled the determination of structures of complexes of ribosomes with antibiotics targeting them, which revealed the principles allowing for their clinical use, revealed resistance mechanisms and showed the bases for discriminating pathogens from hosts, hence providing valuable structural information for antibiotics improvement.

Keywords

Ribosomes, RNA, synchrotron radiation.

C'est en 1955 que G.E. Palade, étudiant les différents organites de la cellule à l'aide du microscope électronique, réussit pour la première fois à isoler puis à observer des particules riches en acides ribonucléiques, apparemment associées au réticulum endoplasmique [1]. Les particules de Palade étaient nées, plus tard connues sous le nom de ribosomes.

Cinq décennies plus tard, grâce à l'émergence du rayonnement synchrotron et aux anneaux de stockage de deuxième et surtout de troisième génération, et grâce aux techniques, certaines révolutionnaires, développées spécifiquement pour la cristallographie des macromolécules et assemblages biologiques, la connaissance que nous avons des ribosomes, de leurs structures et de leurs fonctions a atteint le niveau atomique.

Dans cet article, après un rappel succinct des connaissances actuelles sur l'architecture et les fonctions des ribosomes, nous décrivons chronologiquement des événements choisis retraçant les progrès de la cristallographie du ribosome, les innovations techniques et le rôle crucial joué par les sources de rayonnement synchrotron (pour en savoir plus, voir [2-3]).

De la particule de Palade à la structure atomique du ribosome

Les ribosomes, complexes cellulaires universels, sont les nanomachines qui, par l'intermédiaire des acides ribonucléiques messagers (ARNm), traduisent dans le cytoplasme le code génétique en protéines. Ils fournissent le support au positionnement précis des différents participants à ce processus fondamental, permettant ainsi le décodage, la formation de la liaison peptidique et la protection de la chaîne protéique naissante. Les ribosomes travaillent rapidement et efficacement, produisant des protéines en continu au rythme de vingt liaisons peptidiques par seconde approximativement.

Ces organites géants dont la masse moléculaire varie de 2,5 MDa chez les bactéries à plus de 4 MDa chez les organismes supérieurs sont composés de différentes protéines ribosomiques (ou protéines-r) dont le nombre varie selon les espèces et de longues chaînes d'ARN ribosomique (ARNr). Ces dernières représentent les deux tiers de la masse totale des ribosomes, à l'exception des ribosomes mitochondriaux des mammifères dans lesquels protéines-r et ARNr existent en proportions quasi stœchiométriques.

Tous les ribosomes sont constitués de deux sous-unités de taille inégale. Chez les procaryotes, la petite unité (appelé 30S d'après son coefficient de sédimentation) contient une chaîne d'ARN (16S) d'environ 1 500 nucléotides et 20 ou 21 protéines différentes, alors que la grande unité (50S) possède deux chaînes d'ARN (23S et 5S) d'environ 3 000 nucléotides au total et 31 à 35 protéines différentes.

Dans tous les organismes, les deux sous-unités existent indépendamment mais s'associent pour former des ribosomes fonctionnellement actifs. Dans chacun, les protéines-r sont profondément intégrées dans la structure formée par l'ARN, maintenant une architecture remarquablement dynamique et ingénieusement conçue pour les différentes fonctions du ribosome : un décodage précis, la formation de la liaison peptidique à partir d'un substrat et une activité de polymérisation efficace.

Les autres intervenants dans ce processus sont les ARN messagers (ARNm), qui transportent le code génétique dans le cytoplasme, et les ARN de transfert (ARNt), qui apportent au ribosome les acides aminés, blocs élémentaires à partir desquels sont construites les protéines.

Dans le but d'améliorer encore l'efficacité, un grand nombre de ribosomes, formant alors un polysome, agissent simultanément, chacun synthétisant une protéine en ajoutant un acide aminé à la fois à la chaîne peptidique en formation, se déplaçant de manière coopérative le long du brin d'ARNm. Ce processus dit d'amplification permet d'accroître rapidement le nombre de protéines disponibles.

Lors de l'élongation de la chaîne polypeptidique, les deux sous-unités agissent de manière coopérative. Préalablement, la petite sous-unité fixe l'ARNm et se positionne au niveau du codon de démarrage. Puis une fois les deux sous-unités assemblées, elle fournit le centre de décodage et le mécanisme contrôlant la fidélité de la traduction. La grande sous-unité contient le site catalytique responsable de la polymérisation des acides aminés et de la formation de la liaison peptidique (dénommé « peptidyl transferase center », PTC) et le tunnel de sortie de la chaîne protéique en cours de synthèse (figure 1). Enfin, trois sites essentiels pour la traduction ont été identifiés et localisés sur les deux sous-unités : le site P (site peptidyl) est occupé par un ARNt porteur d'un acide aminé lié à la chaîne polypeptidique naissante ; le site A (site aminoacyl) est occupé quant à lui par un ARNt

porteur d'un acide aminé en attente d'être lié à la chaîne polypeptidique ; enfin le site E (site exit) permet la libération de l'ARNt désacétylé après avoir livré son acide aminé.

Longtemps sujet de débat, l'importance relative de l'ARNr dans les différentes fonctions ribosomiques est aujourd'hui prouvée. Cependant, il est maintenant clair que les protéines-r jouent un rôle crucial dans certaines de ces fonctions (figure 1). À titre d'exemple, nous citerons ici la protéine S12 de la petite sous-unité, qui est responsable du changement de conformation dans l'ARNr lors du décodage de l'ARNm et du contrôle de l'exactitude du décodage par le ribosome. Dans la grande sous-unité, il a été prouvé que des protéines-r jouent un rôle important dans les activités liées au PTC : les protéines L16 et L27 aident au positionnement correct du substrat ; la protéine L2 est quant à elle impliquée dans le processus d'élongation de la chaîne polypeptidique. Cette liste n'est bien sûr pas exhaustive et s'allonge encore régulièrement au rythme des nouvelles structures [4 et réf. citées].

C'est en fait une moisson extraordinaire de données qu'ont apportée ces dizaines de structures cristallines de ribosomes et de leurs complexes déterminées au cours des dix dernières années. Non seulement nos connaissances sur l'architecture tridimensionnelle de ces particules se sont largement approfondies, mais de plus, nombre de mécanismes impliqués dans les fonctions du ribosome ont été élucidés.

Par manque de place, nous ne ferons ici que les rappeler : le mécanisme de décodage, le mode de progression de l'ARN, les positions relatives des ARNt-A, ARNt-P et ARNt-E, la modulation des processus d'initiation et d'arrêt par les facteurs d'initiation, le relargage, les facteurs de recyclage, l'organisation des éléments architecturaux et dynamiques nécessaires à la polymérisation des acides aminés [3-4 et réf. citées].

Simultanément, plusieurs dizaines de structures de complexes de ribosomes et d'antibiotiques liés de manière spécifique ont été déterminées. Ces structures revêtent une importance particulière dans la mesure où un grand nombre des antibiotiques utilisés en thérapeutique a pour cible le ribosome bactérien. Elles ont révélé les principes permettant une utilisation clinique, ont mis en évidence les mécanismes de la résistance acquise et exposé les bases de la discrimination entre cellules hôtes et pathogènes. Ce faisant, elles ont fourni les bases structurales pour l'amélioration des antibiotiques et une conception rationnelle de nouveaux agents thérapeutiques ciblant le ribosome (pour en savoir plus, voir [5-6]).

Enfin, dans le cadre du modèle d'un monde ancestral basé sur l'ARN, les recherches sur le « proto-ribosome » s'accroissent. Cet ancêtre du ribosome actuel est nécessairement antérieur à l'apparition des protéines et n'est donc formé lui-même que d'ARN. L'identification, autour du site actif du ribosome moderne, lui-même déjà considéré comme un ribozyme, d'une région d'ARN extrêmement conservée, symétrique et rassemblant les éléments structuraux nécessaires à la formation de liaisons peptidiques et à l'activité de polymérisation, semble prouver l'existence d'une machinerie ancestrale, dimère, capable de former des liens peptidiques et de produire des polypeptides non codés. La reconstitution d'un tel proto-ribosome actif reste cependant un défi [7-8].

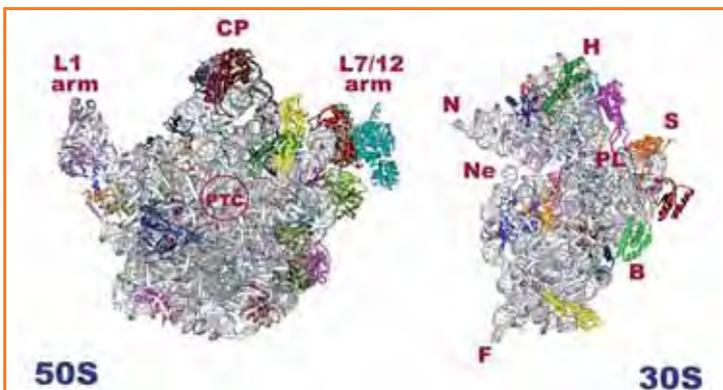


Figure 1 - Les interfaces des deux sous-unités ribosomiques des bactéries *T. thermophilus* et *D. radiodurans*.

L'ARN ribosomique est représenté en gris. Les protéines-r sont représentées chacune d'une couleur différente. On peut remarquer que cette interface est très riche en ARN. À droite : la petite sous-unité ressemble à un canard (H : la tête ; Ne : le coup ; F : la palme ; B : le corps ; S : l'épaule ; N : le bec). À gauche : la grande sous-unité. Les deux bras flexibles (ou protubérances) associés au site d'entrée de l'ARNt (L7/L12) et de sortie (L1) sont représentés ainsi que le centre catalytique PTC. CP représente la protubérance centrale.

Sans rayonnement synchrotron, pas de structure du ribosome

Pendant longtemps, les ribosomes furent considérés comme non cristallisables en raison de leur très haut degré

de mobilité interne, leur flexibilité, leur hétérogénéité fonctionnelle, leur complexité chimique, leur nature asymétrique et bien sûr leur taille. Cependant, en raison de l'importance des ribosomes dans la vie de la cellule, et après leur découverte et leur caractérisation chimique, diverses tentatives de cristallisation des particules ribosomiques ont été faites de par le monde pendant plus de deux décennies ; toutes se sont révélées infructueuses.

C'est en 1971 qu'à DESY-Hambourg eut lieu la première expérience sur du matériel biologique (des fibres musculaires) utilisant des rayons X produits par une source de rayonnement synchrotron [9]. Cinq ans plus tard, à SSRL (Stanford), Phillips *et coll.* prouvaient la faisabilité de l'application du rayonnement synchrotron à la cristallographie des protéines [10].

C'est au début des années 80 que les premiers microcristaux tridimensionnels de particules ribosomiques ont été obtenus [11]. Bien que diffractant à une résolution élevée (3,5 Å), nous étions encore bien loin d'un jeu de données exploitables.

La première percée significative fut le choix de ribosomes issus de bactéries se développant dans les milieux extrêmes. L'idée sous-jacente était que de telles particules ribosomiques, nécessairement robustes, seraient plus homogènes et mieux adaptées aux processus et aux conditions chimiques nécessaires à leur cristallisation.

C'est ainsi que les premiers cristaux de ribosomes furent obtenus en utilisant la grande sous-unité ribosomique de *Bacillus stearothermophilus* (B50S), une souche bactérienne alors considérée comme extrémophile.

Dans les années qui suivirent, des cristaux de la grande sous-unité ribosomique de *Halobacterium marismortui*, une bactérie hyperhalophile vivant dans la Mer Morte, étaient obtenus [12]. En 1987, fruits d'un effort commun, des cristaux de la petite sous-unité [13] et de la particule ribosomique complète étaient simultanément obtenus à partir de la bactérie hyperthermophile *Thermus thermophilus* [14].

À cette époque, le consensus était que la structure du ribosome ne pourrait pas être déterminée et qu'au-delà de l'amélioration de la qualité des cristaux, la cristallographie du ribosome avait un urgent besoin de développements technologiques et méthodologiques innovants. En effet, en raison du faible pouvoir de diffraction des cristaux de ribosomes bien que de grande taille (de l'ordre de 2 mm de long), même les générateurs de rayons X à anode tournante les plus avancés n'étaient pas suffisamment puissants pour produire des diagrammes de diffraction exploitables [15]. Le rayonnement synchrotron n'en était alors qu'à ses débuts (*figure 2a*).

Lorsque des sources de rayonnement synchrotron plus appropriées devinrent disponibles avec les anneaux de stockage de seconde génération, il apparut que la très grande sensibilité aux radiations des cristaux de ribosomes entraînait des dommages sévères extrêmement rapidement, ruinant les mesures. C'est le développement de la technique de refroidissement cryogénique ultra-rapide qui permit d'obtenir les premiers jeux de données interprétables et de haute résolution, même à partir de cristaux extrêmement fins (*figure 2b*) [16]. Pas moins de trois sources de rayonnement synchrotron de deuxième génération furent impliquées dans

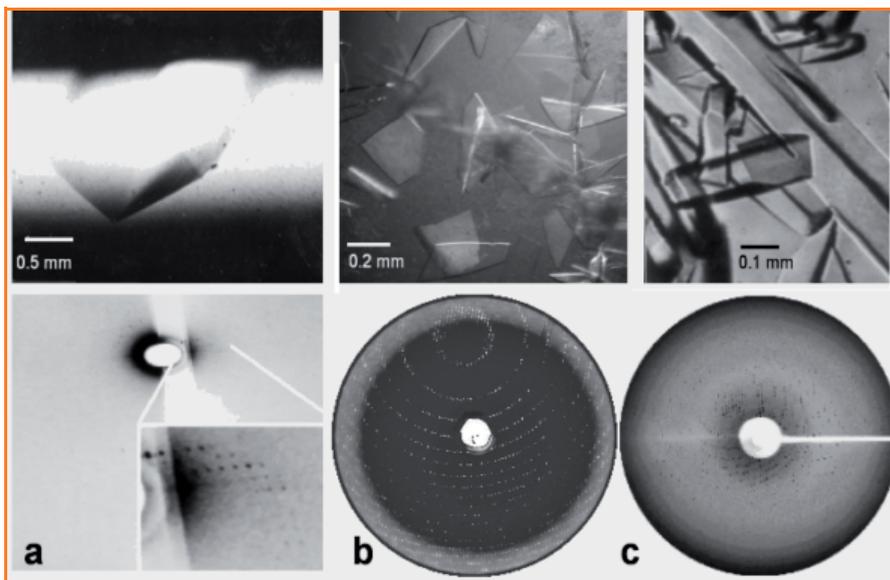


Figure 2 - De quelques taches de diffraction à un jeu de données complet.

a) La pointe d'un cristal de B50S de 2 mm de long et son diagramme de diffraction obtenu à 4 °C sur la ligne EMBL de DESY (Hambourg) en 1984. b) Cristaux de H50S et diagramme de diffraction enregistré à -180 °C sur la ligne ID13 de ESRF (Grenoble) en 1998. Des taches de diffraction sont visibles jusqu'à une résolution de 2,8 Å bien que les cristaux soient extrêmement fins. c) Diagramme de diffraction d'un cristal de T30S traité avec des clusters de tungstène obtenu à -180 °C sur la ligne 19ID de l'APS-ANL (Argonne) en 1998.

le développement de cette technique aujourd'hui utilisée par tous : SSRL (Stanford), DESY (Hambourg) et CHESS (Cornel).

Les années qui suivirent furent des années de course à la résolution, durant lesquelles petites et grandes sous-unités et ribosomes complets de différentes sources furent cristallisés et soumis aux rayons X de DESY, CHESS, SSRL, SRS (Daresbury) ou encore KEK (Tsukuba) [17].

L'étape suivante était le développement d'une méthode pour résoudre la structure, une fois des jeux de données exploitables disponibles. Pour ce faire, des clusters d'atomes lourds furent identifiés pour résoudre le problème de phase [18]. L'un de ces clusters, utilisé à l'origine pour son signal anormal, s'avéra jouer un double rôle dans la détermination de la structure de la petite sous-unité de *Thermus thermophilus* (T30S). En effet, il apparut que le traitement avec ces clusters de cristaux préalablement obtenus améliorerait la résolution de 7-9 à 3 Å (*figure 2c*), vraisemblablement en réduisant la flexibilité structurelle interne naturellement requise pour faciliter la liaison et la progression de l'ARNm à travers le ribosome.

Depuis l'arrivée des synchrotrons de troisième génération, dont l'ESRF (Grenoble) en 1994 et l'APS-ANL (Chicago) en 1996 furent les pionniers, l'utilisation systématique de la cryocristallographie, les progrès accomplis dans les domaines de la brillance et de la stabilité du faisceau, des éléments d'insertion (wigglers et onduleurs), de l'optique avec les miroirs multicouches, des détecteurs (passant du film aux plaques d'images, des capteurs CCD aux capteurs CMOS), dans la puissance de calcul disponible avec une informatique toujours plus fiable et beaucoup moins chère, et plus récemment dans le domaine de la microfocalisation, ont permis la détermination d'un nombre impressionnant de nouvelles structures de haute résolution venant continuellement enrichir nos connaissances.

Les ribosomes n'ont bien entendu pas encore livré tous leurs secrets, ni sur leur architecture, ni sur leurs fonctions, ni sur leurs origines, mais le chemin parcouru depuis le premier cristal et la première tache de diffraction est impressionnant. Nul doute que les quelques quarante

sources de rayonnement synchrotron dédiées aujourd'hui et opérationnelles de par le monde nous réservent encore de formidables découvertes.

Les auteurs remercient tous les membres du groupe, présents et passés, qui durant ces années contribuèrent à l'avancement du projet, ainsi que tous ceux et celles qui, au sein des nombreux centres de rayonnement synchrotron qu'ils ont visités, leur ont apporté leur support.

Références

- [1] Palade G.E., A small particulate component of the cytoplasm, *J. Biophys. Biochem. Cytol.* **1955**, 1, p. 59.
- [2] Gluehmann M. et al, Ribosomal crystallography: from poorly diffracting microcrystals to high-resolution structures, *Methods*, **2001**, 25, p. 292.
- [3] Yonath A., Large facilities and the evolving ribosome, the cellular machine for genetic-code translation, *J.R. Soc. Interface*, **2009**, 6, p. S575.
- [4] Wekselman I. et al., Ribosome's mode of function: myths, facts and recent results, *J. Pept. Sci.*, **2009**, 15, p. 122.
- [5] Auerbach T., Bashan A., Yonath A., Ribosomal antibiotics: structural basis for resistance, synergism and selectivity, *Trends Biotechnol.*, **2004**, 22, p. 570.
- [6] Tenson T., Mankin A., Antibiotics and the ribosome, *Mol. Microbiol.*, **2006**, 59, p. 1664.
- [7] Davidovich C. et al., The proto-ribosome: an ancient nano-machine for peptide bond formation, *Isr. J. Chem.*, **2010**, 50, p. 29.
- [8] Belousoff M.J. et al., Ancient machinery embedded in the contemporary ribosome, *Biochem. Soc. Trans.*, **2010**, 38, p. 422.
- [9] Rosenbaum G., Holmes K.C., Witz J., Synchrotron radiation as a source for X-ray diffraction, *Nature*, **1971**, 230, p. 434.
- [10] Phillips J.C., Wlodawer A., Yetitz M.M., Hodgson K.O., Applications of the synchrotron radiation to protein crystallography: preliminary results, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1976**, 73, p. 128.
- [11] Yonath A., Muessig J., Tesche B., Lorenz S., Erdmann V.A., Wittmann H.G., Crystallization of the large ribosomal subunit from *B. stearothermophilus*, *Biochem. Int.*, **1980**, 1, p. 315.
- [12] Shevack A., Gewitz H.S., Henemann B., Yonath A., Wittmann H.G., Characterization and crystallization of ribosomal particles from *Halobacterium marismortui*, *FEBS Lett.*, **1985**, 184, p. 68.
- [13] Yusupov M.M. et al., Crystallization of the 30S subunits of *Thermus thermophilus* ribosomes, *Dokl. Akad. Nauk (URSS)*, **1987**, 292, p. 1271.
- [14] Trakhanov S.D., Yusupov M.M., Agalarov S.C., Garber M.B., Ryazantsev S.N., Tischenko S.V., Shirokov V.A., Crystallization of 70S ribosome and 30S ribosomal subunits from *Thermus thermophilus*, *FEBS Lett.*, **1987**, 220, p. 319.
- [15] Yonath A., Bartunik H.D., Bartels K.S., Wittmann H.G., Some X-ray diffraction patterns from single crystals of the large ribosomal subunit from *B. stearothermophilus*, *J. Mol. Biol.*, **1984**, 177, p. 201.
- [16] Hope H. et al., Cryocrystallography of ribosomal particles, *Acta Crystallogr. B*, **1989**, 45, p. 190.
- [17] Yonath A., Approaching atomic resolution in crystallography of ribosomes, *Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, **1992**, 21, p. 77.
- [18] Thygesen J., Weinstein S., Franceschi F., Yonath A., The suitability of multi-metal clusters for phasing in crystallography of large macromolecular assemblies, *Structure*, **1996**, 4, p. 513.



H. Rozenberg

Cristallographe spécialiste des protéines et des acides nucléiques, **Haim Rozenberg** travaille dans l'équipe d'**Ada Yonath**, professeur de biologie structurale à l'Institut Weizmann des Sciences (Israël) et pionnière de la cristallographie du ribosome*. Directrice du « Helen



A. Yonath

and Milton A. Kimmelman Center for Biomolecular Structure and Assembly », membre de plusieurs Académies des sciences (Israël, Europe et États-Unis), Ada Yonath a reçu le prix Nobel de chimie en 2009 (voir *L'Act. Chim.*, **2010**, 337, p. 8).

* Department of Structural Biology, Weizmann Institute of Science, 76100 Rehovot (Israël).

Courriels : haim.rozenberg@weizmann.ac.il ;
ada.yonath@weizmann.ac.il



INSTITUT PASTEUR

Affiliée à l'URA 2185 du CNRS (directeur Muriel Delepierre) et au Département de Biologie Structurale et Chimie de l'Institut Pasteur

Les recherches de notre unité sont centrées sur la compréhension des processus biologiques via l'étude de la structure de la dynamique et des interactions des molécules biologiques. Les approches sont celles de la biophysique, la biochimie et la RMN. Nous nous intéressons plus spécifiquement aux systèmes de transport bactériens des nutriments, à la transcription virale, à l'utilisation des carbohydrates dans les approches vaccinales mais aussi pour comprendre les mécanismes de biosynthèse des parois des cellules fongiques enfin aux chemins de signalisation chez les humains.

Unité de RMN des Biomolécules (responsable Muriel Delepierre)
Institut Pasteur - 28 rue du Dr Roux - 75 724 Paris cedex 15



Coordonnées : Tél. 01 45 68 88 71 • Fax 01 45 68 89 29
muriel.delepierre@pasteur.fr

Secrétariat : Laurence Gangloff • Tél. 01 40 61 37 02

Site web : <http://www.pasteur.fr/recherche/unites/Lrmn>



Combiner cristallographie cinétique et spectroscopie optique

Application à l'étude des protéines fluorescentes

Delphine Arcizet, Virgile Adam, Philippe Carpentier, Aline Faro et Dominique Bourgeois

Résumé Chaque année, grâce au rayonnement synchrotron, les structures tridimensionnelles d'une myriade de macromolécules biologiques de plus en plus complexes sont déterminées par cristallographie aux rayons X. Malgré toute l'importance de ces structures, la seule connaissance de l'organisation spatiale d'une protéine « au repos » reste souvent insuffisante pour en comprendre la fonction biologique, celle-ci résultant fondamentalement des mouvements conformationnels exécutés lors du cycle réactionnel. Pour comprendre cette synergie structure-dynamique-fonction, il est essentiel de recourir à la cristallographie « cinétique », qui permet d'obtenir les structures de protéines dans différents états le long de leur cycle réactionnel. De plus, la caractérisation par spectroscopie optique de ces états s'avère souvent cruciale pour les identifier et en affiner la connaissance. Cet article décrit l'intérêt de ce couplage cristallographie cinétique/spectroscopie optique *in crystallo* dans le cas des protéines fluorescentes de la famille GFP, en particulier pour les protéines fluorescentes « phototransformables » dont la photophysique très complexe peut être appréhendée en corrélant les structures caractéristiques de chaque état de fluorescence avec leur signature spectroscopique électronique (absorbance et fluorescence) ou vibrationnelle (Raman). Le cas de la protéine IrisFP, particulièrement fascinant, est décrit en détail.

Mots-clés Rayonnement synchrotron, protéines fluorescentes, cristallographie cinétique, spectroscopie *in crystallo*.

Abstract **Combining kinetic crystallography and optical spectroscopy for studying fluorescent proteins**
Every year, the three-dimensional structures of numerous and increasingly complex biological macromolecules are obtained by X-ray crystallography, using synchrotron radiation. However, the knowledge of the spatial organization of a protein in the resting state is often insufficient to understand its biological function. Indeed, protein function results from the conformational changes that take place during the reaction cycle. In order to understand this structure-dynamics-function relationship, it is fundamental to resort to "kinetic" crystallography, a technique allowing the determination of protein structures in different states along their reaction cycle. Moreover, the characterization of these various states by optical spectroscopy is often crucial to correctly identify them, and to gather complementary knowledge. This article describes how fruitful the coupling between kinetic crystallography and optical spectroscopy can be for the study of fluorescent proteins of the GFP family, with a focus on phototransformable fluorescent proteins, whose complex photophysical properties can be understood through the correlation, for each fluorescent state, between the structure (obtained by X-ray crystallography) and the spectroscopic signature of the electronic and vibrational states (respectively measured by absorption/fluorescence and Raman spectroscopy). The fascinating case of the protein IrisFP is detailed.

Keywords Synchrotron radiation, fluorescent proteins, kinetic crystallography, *in crystallo* spectroscopy.

Biologie structurale et rayonnement synchrotron : structure, dynamique et fonction des protéines

Le rayonnement synchrotron permet chaque année de résoudre la structure tridimensionnelle de nombreuses macromolécules biologiques de plus en plus complexes, comme en témoigne le prix Nobel de chimie 2009 récompensant Ada Yonath, Tom Steitz et Venkatraman Ramakrishnan pour avoir élucidé la structure du ribosome. La principale technique utilisée est la cristallographie aux rayons X. Les molécules d'intérêt, protéines ou assemblages de protéines et d'acides nucléiques, sont cristallisées puis soumises à un intense faisceau de rayons X monochromatique de longueur

d'onde $\sim 1 \text{ \AA}$, c'est-à-dire la longueur caractéristique d'une liaison interatomique. Leur structure peut être reconstituée après traitement des données, à une résolution spatiale proche de la résolution atomique.

Cependant, cette représentation statique d'une protéine reste largement insuffisante pour en comprendre la fonction biologique. D'une part les fluctuations structurales (la dynamique) jouent un rôle clé dans cette fonction et d'autre part, une protéine ne peut pas être complètement décrite par sa structure cristallographique qui ne rend pas compte, par exemple, de son état redox, de son état de protonation ou de ses propriétés d'absorption de la lumière.

Il devient donc nécessaire non seulement d'obtenir les structures des différentes conformations qu'adopte une

Encadré 1**La cristallographie cinétique**

Un grand nombre de macromolécules restent biologiquement actives sous leur forme cristallisée. C'est notamment le cas lorsque les changements conformationnels nécessaires à la fonction biologique sont de faible amplitude et ne sont pas empêchés par les contacts cristallins. Il est alors possible d'induire la fonction biologique directement dans le cristal, de façon à déclencher le cycle réactionnel. Dans le cas d'une protéine photosensible, le déclenchement s'effectue par action de la lumière, typiquement avec un laser. Dans le cas d'une enzyme, on pourra tremper le cristal dans une solution contenant son substrat. On laisse alors évoluer l'échantillon et on peut piéger un état intermédiaire le long du cycle réactionnel par refroidissement rapide. La structure de cet état peut alors être résolue par cristallographie classique. Pour que l'expérience fonctionne, il faut que le déclenchement de la réaction dans le cristal, qui contient environ 10^{14} molécules, soit synchrone, c'est-à-dire beaucoup plus rapide que le temps de vie de l'état que l'on souhaite observer. Plusieurs stratégies peuvent être utilisées à cette fin, souvent basées sur un abaissement de la température pour ralentir la réaction si besoin.

protéine le long de son cycle réactionnel, en utilisant la cristallographie cinétique (encadré 1) [1], mais aussi de compléter ces structures avec une caractérisation spectroscopique *in crystallo* (figure 1 et encadré 2) [2]. Il convient aussi d'utiliser la spectroscopie *in crystallo* pour s'assurer que le comportement de la macromolécule cristallisée reste bien fidèle à celui observé dans les conditions physiologiques en solution.

De nombreuses lignes de lumière synchrotron dédiées à la cristallographie s'équipent donc actuellement d'une panoplie de « microspectrophotomètres » (absorption UV/visible, fluorescence ou Raman) permettant d'analyser l'échantillon sous toutes ses coutures.

Dans cet article, nous illustrerons ces propos par la description de nos travaux sur les protéines fluorescentes, particulièrement bien adaptées à des études couplées cristallographie/spectroscopie.

Encadré 2**La spectroscopie optique *in crystallo***

En général, les expériences de spectroscopie optique (absorbance UV/visible, fluorescence ou Raman) sont effectuées sur des échantillons dilués en solution, avec des cuvettes de volume important (typiquement $\sim 100 \mu\text{L}$ ou plus). Les cristaux de protéines imposent une autre approche du fait de leur taille (typiquement $100 \times 100 \times 100 \mu\text{m}^3$, soit $\sim 1 \text{ nL}$), de la forte concentration en matériel biologique et de leur comportement anisotrope. De plus, il convient de les étudier dans des conditions exactement identiques à celles utilisées dans les expériences de diffraction, c'est-à-dire montés sur un goniomètre et refroidis à des températures cryogéniques de l'ordre de 100 K, afin de bien pouvoir corrélérer les résultats spectroscopiques et structuraux. Il est donc nécessaire de mettre au point des « microspectrophotomètres », comme celui du laboratoire Cryobench (IBS/ESRF) représenté figure 1. Ces appareils sont constitués d'un certain nombre d'objectifs à miroirs, placés autour du cristal monté sur un goniomètre, permettant de focaliser la lumière incidente sur le cristal et de recueillir la lumière transmise ou émise par fluorescence ou diffusion Raman vers des spectromètres. Un microspectrophotomètre présente l'avantage de permettre la combinaison sur un seul appareil de plusieurs techniques de spectroscopie optique et de pouvoir en outre analyser des microvolumes de solutions protéiques concentrées en matériel biologique, le tout en fonction de la température.

Les protéines fluorescentes, au carrefour entre biologies structurale et cellulaire

C'est sur la côte de Friday Harbor, au large de l'État de Washington, qu'Osamu Shimomura a pêché et étudié, dans les années 1960, une méduse, *Aequorea victoria*, dans laquelle est produite une protéine fluorescente verte : la GFP (« green fluorescent protein »). Éclairée par de la lumière de couleur cyan, cette protéine émet de la lumière verte. S'ensuit alors la découverte d'une large famille de protéines de type GFP, aux multiples couleurs et propriétés de fluorescence, qui va révolutionner la biologie cellulaire [3].

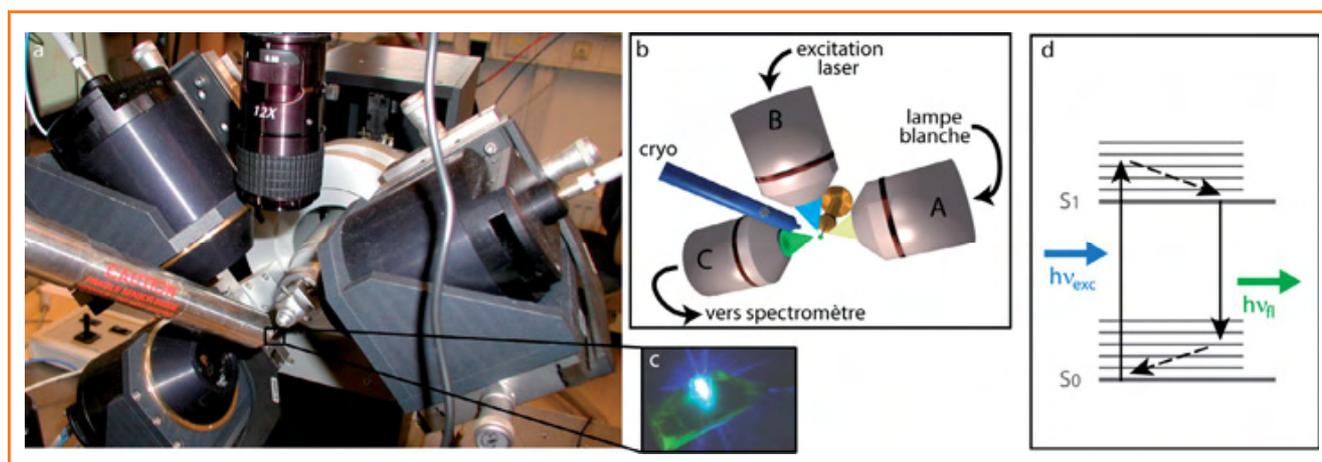


Figure 1 - Le microspectrophotomètre : principe des expériences de spectroscopie *in crystallo* sur les protéines fluorescentes.

(a) : photographie et (b) schéma du dispositif expérimental : trois objectifs identiques sont focalisés au même point d'un cristal de protéine (c). La lumière blanche à large spectre est envoyée à travers l'objectif A ; le laser excitant la fluorescence passe à travers l'objectif B et la lumière résultant de l'absorption ou de l'émission de fluorescence par le cristal est collectée par l'objectif C et envoyée vers un spectromètre. L'analyse du spectre ainsi obtenu permet de caractériser l'état photophysique de la protéine. De l'azote gazeux à température cryogénique permet de maintenir le cristal à 100 K. (c) : cristal de la protéine IrisFP, illuminé par un laser à 488 nm. La fluorescence verte est clairement visible. (d) : principe de la fluorescence selon le diagramme de Jablonski. S_0 , état fondamental ; S_1 , premier état électronique excité ; ν_{exc} , fréquence de la lumière d'excitation ; ν_{fi} , fréquence de la lumière émise par fluorescence ; flèches noires pointillées : conversions internes non radiatives.

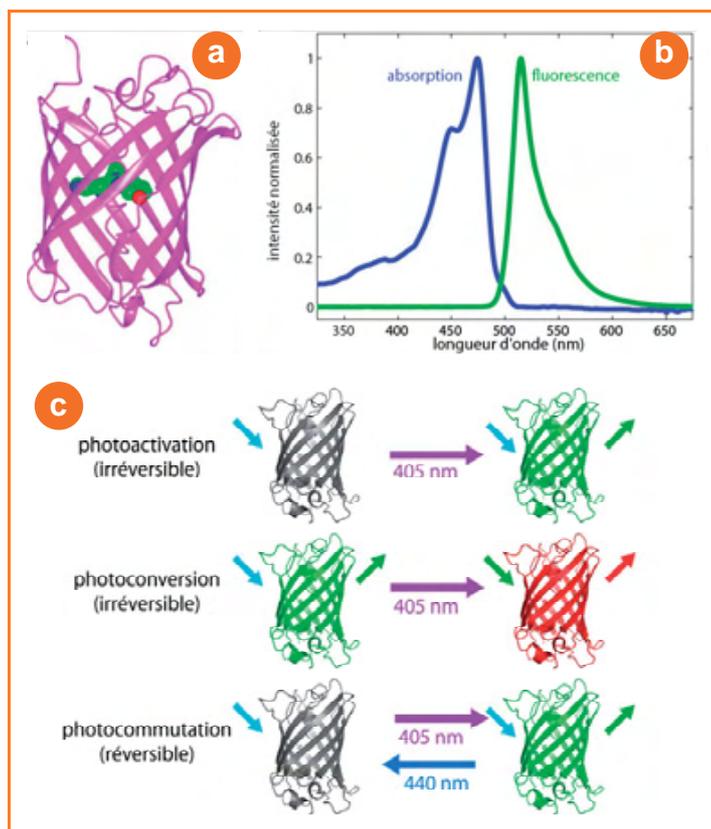


Figure 2 - Structure et propriétés des protéines fluorescentes phototransformables.

(a) : structure d'IrisFP : comme dans toutes les GFP, un « tonneau » constitué de feuillets β entoure le chromophore et le protège du milieu extérieur ; (b) spectres d'absorption et d'émission de la protéine dans son état natif (enregistrés à 100 K) : IrisFP présente un pic d'absorption à 488 nm et un pic d'émission de fluorescence à 516 nm ; (c) schéma des différents types de phototransformations observées chez les protéines fluorescentes issues de coraux ou d'anémones. Les flèches colorées indiquent les excitations laser et la fluorescence émise en réponse ; les flèches horizontales représentent les illuminations laser nécessaires aux phototransformations.

Ceci vaudra à Osamu Shimomura de partager avec Roger Tsien et Martin Chalfie le prix Nobel de chimie en 2008. En effet, en enregistrant par microscopie de fluorescence le signal provenant de la GFP après sa fusion avec une protéine d'intérêt, on peut suivre dans l'espace et dans le temps des processus intra- et intercellulaires dynamiques tels que l'expression des gènes, la division cellulaire, les voies de transport intracellulaire, les adhésions cellule-cellule, etc.

Les protéines fluorescentes ont toutes en commun une structure tridimensionnelle très particulière : leur chaîne polypeptidique, constituée de 225 à 250 acides aminés, se replie sous la forme d'un tonneau presque parfait (figure 2a). Au centre de ce tonneau, et ainsi protégé du milieu extérieur, se trouve le chromophore 4-(p-hydroxybenzylidène)-5-imidazolone, formé de trois acides aminés (pour la GFP sauvage, Ser65/Tyr66/Gly67), ayant subi une suite de réactions chimiques complexes dites « de maturation » [4]. Grâce à la présence d'une série de doubles liaisons conjuguées, le chromophore absorbe la lumière. Maintenu de manière relativement rigide au cœur de la protéine, il réémet cette lumière sous forme de fluorescence (figure 2b). Selon la nature des trois acides aminés constituant le chromophore et en fonction de l'interaction entre celui-ci et le reste de la protéine, les protéines fluorescentes émettent à des longueurs d'onde allant du bleu au rouge lointain [5]. Certaines protéines fluorescentes issues de coraux ou d'anémones de mer montrent des

propriétés remarquables de phototransformations (figure 2c) [6]. Il peut s'agir de photoactivation (la protéine ne devient fluorescente qu'après illumination avec de la lumière violette), de photoconversion (la couleur d'émission change du vert au rouge après illumination avec de la lumière violette) ou de photocommution (la protéine peut être réversiblement éteinte ou allumée par illumination à certaines longueurs d'onde). De plus, toutes les protéines fluorescentes scintillent (elles passent rapidement, de manière stochastique, d'un état éteint à un état allumé) et photoblanchissent (après avoir émis un certain nombre de photons, le chromophore est irrémédiablement détruit).

Ainsi, malgré leur structure d'apparence relativement simple, les protéines fluorescentes recèlent une très grande richesse de processus photophysiques. Des réactions acido-basiques et d'oxydo-réduction participent étroitement aux mécanismes réactionnels mis en jeu lors de l'absorption et de l'émission de photons. La compréhension des interactions lumière-matière au sein de ces protéines revêt donc un intérêt fondamental et est aussi essentielle pour interpréter correctement les expériences d'imagerie cellulaire, ou encore pour envisager une ingénierie rationnelle visant à améliorer leur comportement naturel par mutagenèse dirigée. Il devient alors essentiel de recourir à une approche couplée cristallographie cinétique/spectroscopie *in crystallo*.

Étude de cas : la protéine IrisFP

IrisFP, une protéine fluorescente fascinante

La protéine fluorescente IrisFP, issue d'un corail, *Lobophyllia hemprichii*, montre un comportement photophysique extraordinaire (figure 3) [7]. Excitée par de la lumière cyan à 488 nm, IrisFP fluoresce en vert. Mais cette lumière cyan fait aussi photocommutter IrisFP dans un état non fluorescent. Une faible illumination avec de la lumière violette, à 405 nm, restaure l'état fluorescent vert, et ce cycle peut être répété un grand nombre de fois. Cependant, une illumination intense avec cette même lumière violette photoconvertit la protéine en un état fluorescent rouge de manière non réversible. Remarquablement, cet état rouge est à nouveau photocommutable, cette fois-ci au moyen d'une illumination à 532 nm. Et en illuminant à 440 nm l'état non fluorescent obtenu, la fluorescence rouge réapparaît. Bien sûr, en plus de ces phénomènes, IrisFP scintille et photoblanchit. Ces propriétés photophysiques permettent d'envisager des applications remarquables en imagerie cellulaire ou en biotechnologie (conception de mémoires de stockage de masse biologiques) [8].

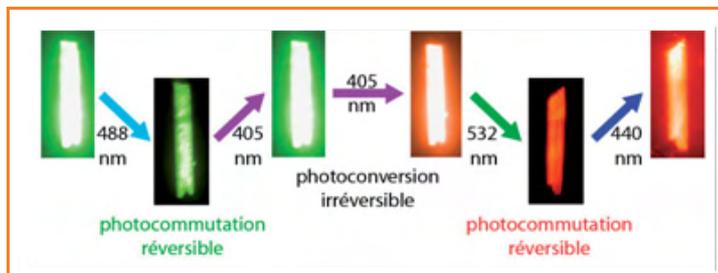


Figure 3 - Propriétés de phototransformations multiples d'IrisFP.

Par absorption de lumière cyan (488 nm), la protéine émettant initialement dans le vert commute vers un état éteint et retourne vers l'état fluorescent par absorption de lumière violette (405 nm). Cette même longueur d'onde a aussi une certaine probabilité de convertir la protéine irréversiblement vers un état fluorescent rouge. Une fois photoconvertie, la protéine peut de même passer réversiblement d'un état fluorescent à un état éteint, par absorption respective de lumière verte (532 nm) et bleue (440 nm).

Mécanismes de photoconversion et photocommutation

Mais à quoi les phototransformations d'IrisFP sont-elles dues ? Pour le savoir, il est possible de générer les différents états fluorescents et non fluorescents de la protéine *in crystallo* en illuminant les cristaux avec des lasers de longueurs d'onde bien choisies, puis, après avoir vérifié par microspectrophotométrie UV-visible la formation des états escomptés, d'en résoudre la structure. Des modifications structurales évidentes du chromophore et de son environnement protéique apparaissent alors (figure 4) [7]. La photoconversion non réversible de l'état vert à l'état rouge est associée à une rupture de la chaîne peptidique juste en amont du chromophore, au niveau de la liaison entre la phénylalanine 61 et l'histidine 62 qui fait partie du chromophore. En résulte un allongement de la chaîne de liaisons conjuguées dans ce dernier, décalant l'absorbance et l'émission de fluorescence vers le rouge. Les photocommutations réversibles, à partir de l'état vert ou de l'état rouge d'IrisFP, sont quant à elles associées à une isomérisation du chromophore, qui passe d'une configuration *cis* vers une configuration *trans* (figure 4a). Mais une question se pose alors : pourquoi la configuration *cis* du chromophore est-elle fluorescente et la configuration *trans* non fluorescente ? Pour le comprendre, il est nécessaire d'avoir recours à la spectroscopie : les spectres d'absorption UV-visible et surtout les spectres Raman (figure 4b), particulièrement sensibles aux modes de vibration du chromophore, permettent de montrer que dans la configuration *trans*, le groupement hydroxybenzylidène se trouve dans un état protoné. Or seuls les états déprotonés du chromophore sont fluorescents.

On voit donc bien que c'est la combinaison des structures cristallographiques et des signatures spectroscopiques de la protéine « dans tous ses états » qui permet de commencer à en comprendre la photophysique. Notons qu'à partir de ces résultats expérimentaux, il est possible, en utilisant une approche théorique par chimie quantique, de proposer des mécanismes encore plus précis expliquant cette photophysique. Par exemple, nos simulations suggèrent que le mécanisme de photoconversion d'IrisFP implique un état excité triplet à l'origine d'un transfert de proton très particulier entre le cycle imidazole de l'histidine 62 du chromophore et la phénylalanine 61 [9].

Mécanismes de scintillement

Si la photoconversion et les photocommutations d'IrisFP peuvent être bien contrôlées en utilisant des illuminations laser adéquates, ce n'est pas le cas du scintillement, qui est un phénomène stochastique conduisant à des états transitoires non fluorescents particulièrement instables. Il est donc en principe très difficile d'isoler de tels états et d'en élucider la structure. Cependant, en travaillant à très basse température, le problème peut être contourné : nous avons montré qu'un état transitoirement non fluorescent peut être relativement stabilisé chez IrisFP à 100 K en présence d'une illumination non pas avec de la lumière visible, mais avec une faible dose de rayons X [10]. Les modifications structurales obtenues sont beaucoup plus subtiles que celles observées dans le cas de la photoconversion ou de la photocommutation, montrant une légère distorsion du chromophore (figure 5a). Le spectre Raman associé montre une diminution

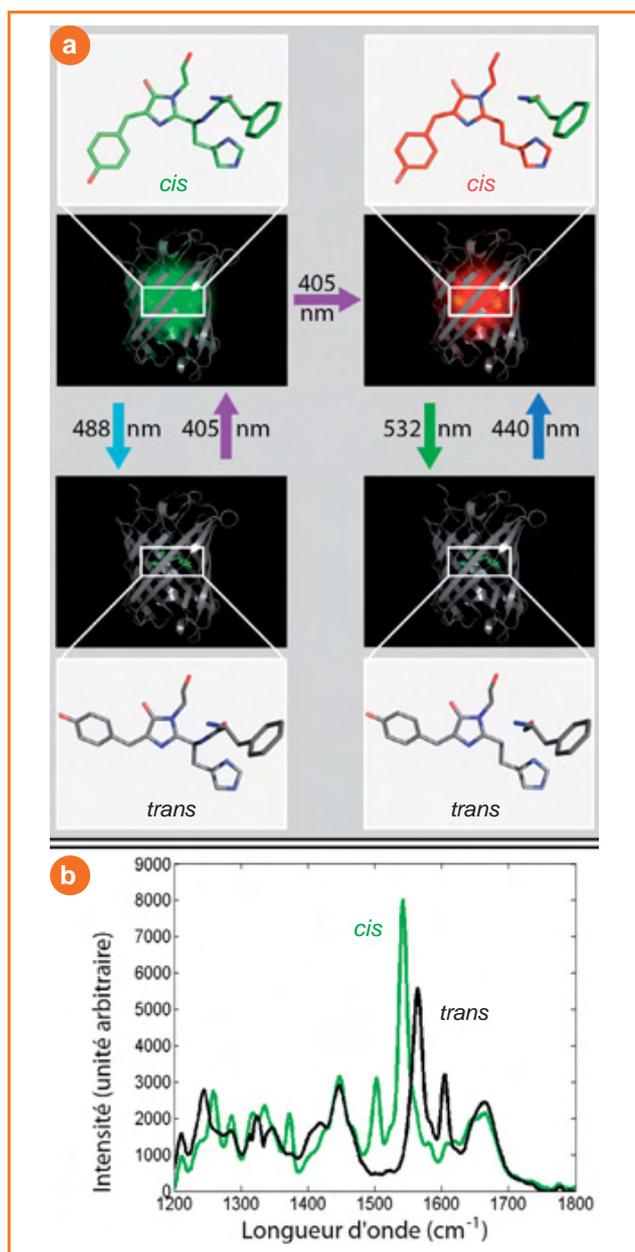


Figure 4 - Changements de conformation du chromophore à l'origine des phototransformations d'IrisFP.

(a) : représentation des différentes formes fluorescents (verte et rouge) et éteintes d'IrisFP et structure du chromophore associée à chacune de ces formes. Chaque structure a été déterminée par diffraction aux rayons X après avoir induit la phototransformation dans le cristal par illumination laser. (b) : spectres Raman de la protéine dans son état fluorescent vert (chromophore en conformation *cis*) et dans son état éteint (conformation *trans*). Le déplacement de la bande à 1545 cm^{-1} rend compte de la protonation du chromophore. Cette protonation, qui se produit simultanément avec l'isomérisation *cis/trans*, est invisible par cristallographie aux rayons X.

drastique d'une bande essentielle à 1545 cm^{-1} , suggérant une rupture de conjugaison entre les deux cycles du chromophore (figure 5b). On comprend ainsi l'absence de fluorescence dans cet état distordu. Le mécanisme peut être expliqué par un phénomène de transfert d'électron et le chromophore distordu serait alors de type radicalaire. Ces résultats permettent d'envisager une stratégie d'ingénierie des protéines fluorescentes pour tenter de minimiser ces transferts d'électrons parasites et diminuer les phénomènes de scintillement et/ou de photoblanchiment.

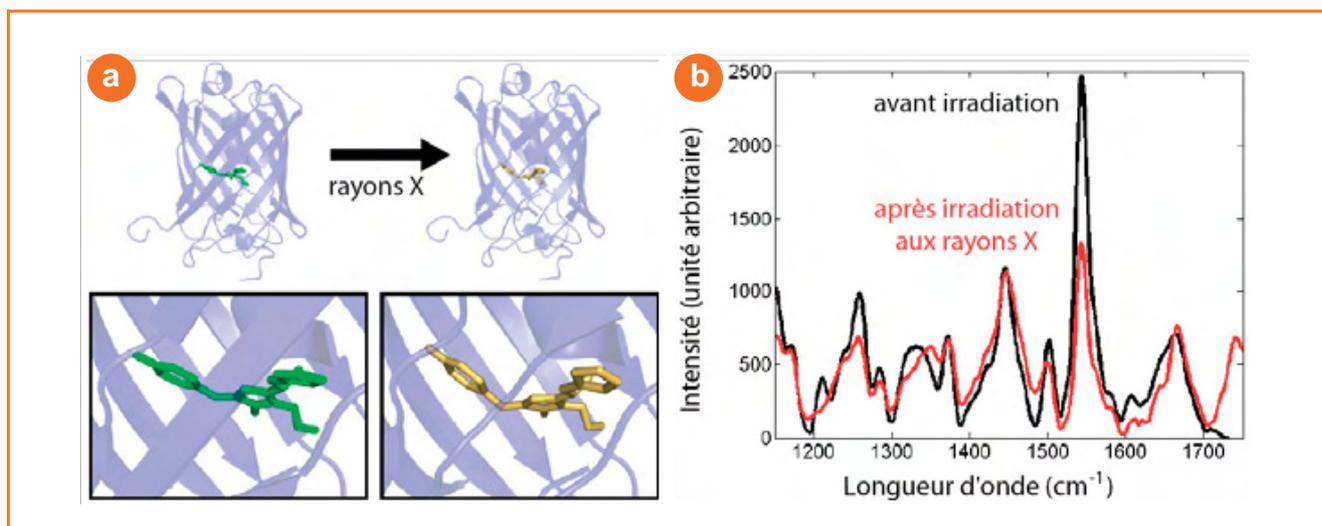


Figure 5 - Un mécanisme de scintillement chez IrisFP.

(a) : suite à une faible irradiation aux rayons X, un transfert d'électron se produit, qui induit une distorsion réversible du chromophore. Celui-ci perd transitoirement sa planéité, et donc ses propriétés de fluorescence ; (b) : spectres Raman du cristal avant et après irradiation aux rayons X. La très nette diminution de la bande à 1545 cm^{-1} est une preuve de la rupture de conjugaison du chromophore, à l'origine de la perte transitoire de fluorescence.

Conclusion et perspectives

Le cas d'IrisFP montre bien toute l'utilité d'une caractérisation croisée cristallographie cinétique/spectroscopie optique *in crystallo* pour étudier les mécanismes des protéines fluorescentes. Les comportements singuliers de bien d'autres protéines fluorescentes peuvent être appréhendés de la même manière. C'est par exemple le cas de la protéine fluorescente rouge Keima qui montre un déplacement de Stokes⁽¹⁾ d'amplitude exceptionnelle [11]. Ainsi, grâce au rayonnement synchrotron associé à la spectroscopie, le développement de sondes lumineuses de plus en plus sophistiquées peut être envisagé. Les protéines fluorescentes phototransformables en sont l'illustration : elles jouent un rôle fondamental dans certaines techniques d'imagerie de fluorescence révolutionnaires dites « super-résolution » ayant récemment vu le jour et permettant d'obtenir une résolution optique dix fois meilleure que la limite de diffraction théorique [6].

Il convient cependant de garder la tête froide : dans le cas des protéines fluorescentes, les mécanismes photophysiques mis en jeu sont extrêmement complexes, et notre capacité à les comprendre, et surtout à les prévoir, reste limitée. Ainsi, l'ingénierie rationnelle des protéines fluorescentes n'est pas souvent couronnée de succès. La plupart des nouvelles protéines fluorescentes produites artificiellement résultent de la combinaison d'une petite part d'ingénierie rationnelle et d'une grosse part de mutagenèse aléatoire [12]. Certaines sont même intégralement issues d'une approche par évolution dirigée.

La caractérisation photophysique des protéines fluorescentes ne s'arrête pas non plus au synchrotron et les techniques de spectroscopie *in crystallo* décrites ici ont leurs limites. En effet, la spectroscopie sur cristaux présente des difficultés intrinsèques, inhérentes à la très forte concentration de matériel protéique dans ce type d'échantillons (souvent plusieurs dizaines de mmol.L^{-1}). Ainsi, la densité optique (l'opacité) des cristaux est souvent très forte, ce qui pose des problèmes de pénétration de la lumière lors d'excitations lumineuses, ou induit des effets non linéaires de filtre interne ou de quenching⁽²⁾ dans le cas de la fluorescence [13]. Les

résultats obtenus sont donc difficiles à évaluer de manière quantitative. Par contre, dans le cas de la spectroscopie Raman « non résonnante », qui est une technique de très faible sensibilité intrinsèque, les cristaux constituent des échantillons idéaux, du fait même de cette très grande concentration en matériel biologique et du faible contenu en solvant [14]. Malgré tout leur apport, les études couplées cristallographie/spectroscopie *in crystallo* n'exonèrent donc pas de devoir aussi recourir à la spectroscopie en solution, et notamment à la spectroscopie ultrarapide et sur molécule unique.

Bien sûr, les protéines fluorescentes ne sont pas les seuls candidats pouvant bénéficier de la méthodologie décrite dans cet article. L'ensemble des protéines naturellement photosensibles, comme par exemple celles impliquées dans la photosynthèse ou la vision, sont bien entendu concernées. C'est aussi le cas des protéines possédant des cofacteurs « colorés », comme les flavo-enzymes. Les métalloprotéines constituent en outre une famille de protéines pour lesquelles une approche combinée cristallographie/spectroscopie optique est essentielle [15]. En effet, leur caractérisation spectroscopique permet de corréler l'état redox de leurs centres métalliques avec leur structure cristallographique, ce qui est capital pour comprendre leurs mécanismes d'action biologique. Plus généralement, un grand nombre d'enzymes, pas nécessairement colorées, peuvent bénéficier d'une approche combinée cristallographie/spectroscopie Raman *in crystallo* pour des études mécanistiques [16]. Notamment, la spectroscopie « Raman différence », où l'on compare un spectre initial aux spectres obtenus à différents temps après l'ajout de substrat, permet de suivre en temps réel l'évolution d'une réaction enzymatique. On peut alors, aux temps appropriés, congeler l'échantillon pour figer la réaction et collecter les données structurales correspondantes.

Le développement de lignes de lumière synchrotron dédiées à la biologie structurale et offrant la complémentarité entre plusieurs techniques spectroscopiques est donc amené à s'accélérer, comme on l'observe actuellement dans la plupart des synchrotrons nationaux récemment construits en Europe comme Swiss Light Source, SOLEIL ou DIAMOND [17-19]. Cette complémentarité ne se limite pas nécessairement à la spectroscopie optique et peut s'étendre à d'autres

types de spectroscopie, notamment la spectroscopie d'absorption X de type EXAFS ou XANES, particulièrement utile pour l'étude des métalloprotéines [20].

À l'avenir, il serait extrêmement intéressant de pouvoir recourir à une combinaison entre la cristallographie cinétique résolue en temps réel (utilisant la diffraction de Laue ou éventuellement le rayonnement issu des futures sources lasers X à électrons libres de quatrième génération) et la spectroscopie *in crystallo* ultrarapide comme la spectroscopie Raman stimulée femtoseconde [21]. Beaucoup plus complexes et exigeantes, ces approches permettraient sans aucun doute d'appréhender les mécanismes de nombre de protéines d'intérêt biologique, et notamment les protéines fluorescentes, avec encore plus de finesse.

Les auteurs remercient Uli Nienhaus et son équipe (Université de Karlsruhe, Allemagne) pour la collaboration sur IrisFP, ainsi que l'ANR BLAN-0107-01 (DSFP) qui finance ces travaux.

Notes et références

- (1) *Déplacement de Stokes* : différence entre la position du pic du spectre d'absorption et celle du pic du spectre de luminescence (fluorescence ou phosphorescence) de la même transition électronique. Le physicien irlandais Georges G. Stokes a décrit ce phénomène en 1852 dans la fluorescence de la fluorine (CaF₂).
- (2) *Filtre interne* : ré-absorption partielle de l'échantillon de la lumière de fluorescence, produisant en général un décalage vers le rouge du spectre de fluorescence ; *quenching* : diminution d'émission de fluorescence par une molécule excitée (la molécule *a priori* fluorescente, le fluorophore) par transfert d'énergie à une autre molécule (le quencher).
- [1] Bourgeois D., Weik M., Kinetic protein crystallography: a tool to watch proteins in action, *Crystallography Reviews*, **2009**, *15*, p. 87.
- [2] Pearson A.R., Owen R.L. Combining X-ray crystallography and single-crystal spectroscopy to probe enzyme mechanisms, *Biochem. Soc. Trans.*, **2009**, *37*, p. 378.
- [3] Tsien R.Y., The green fluorescent protein, *Ann. Rev. Biochem.*, **1998**, *67*, p. 509.
- [4] Ormo M., Cubitt A.B., Kallio K., Gross L.A., Tsien R.Y., Remington S.J., Crystal structure of the *Aequorea victoria* green fluorescent protein, *Science*, **1996**, *273*, p. 1392.
- [5] Day R.N., Davidson M.W., The fluorescent protein palette: tools for cellular imaging, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, p. 2887.
- [6] Lippincott-Schwartz J., Patterson G.H., Photoactivatable fluorescent proteins for diffraction-limited and super-resolution imaging, *Trends Cell Biol.*, **2009**, *19*, p. 555.
- [7] Adam V., Lelimosin M., Boehme S., Desfonds G., Nienhaus K., Field M.J., Wiedenmann J., McSweeney S., Nienhaus G.U., Bourgeois D., Structural characterization of IrisFP, an optical highlighter undergoing multiple photo-induced transformations, *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **2008**, *105*, p. 18343.
- [8] Adam V., Mizuno H., Grichine A., Hotta J.I., Yamagata Y., Moeyaert B., Nienhaus G.U., Miyawaki A., Bourgeois D., Hofkens J., Data storage based on photochromic and photoconvertible fluorescent proteins, *J. Biotechnol.*, **2010**, *149*, p. 289.
- [9] Lelimosin M., Adam V., Nienhaus G.U., Bourgeois D., Field M.J., Photoconversion of the fluorescent protein EosFP: a hybrid potential simulation study reveals intersystem crossings, *JACS*, **2009**, *131*, p. 16814.
- [10] Adam V., Carpentier P., Violot S., Lelimosin M., Darnault C., Nienhaus G.U., Bourgeois D., Structural basis of X-ray-induced transient photobleaching in a photoactivatable green fluorescent protein, *JACS*, **2009**, *131*, p. 18063.
- [11] Violot S., Carpentier P., Blanchoin L., Bourgeois D., Reverse pH-dependence of chromophore protonation explains the large Stokes shift of the red fluorescent protein mKeima, *JACS*, **2009**, *131*, p. 10356.
- [12] Subach F.V., Patterson G.H., Renz M., Lippincott-Schwartz J., Verkhusa V.V., Bright monomeric photoactivatable red fluorescent

protein for two-color super-resolution sptPALM of live cells, *JACS*, **2010**, *132*, p. 6481.

- [13] Barros T., Royant A., Standfuss J., Dreuw A., Kuhlbrandt W., Crystal structure of plant light-harvesting complex shows the active, energy-transmitting state, *Embo J.*, **2009**, *28*, p. 298.
- [14] McGeehan J.E., Bourgeois D., Royant A., Carpentier P., Raman-assisted crystallography of biomolecules at the synchrotron: instrumentation, methods and applications, *Biochim. Biophys. Acta*, **2011**, *1814*(4), p. 750.
- [15] Katona G., Carpentier P., Niviere V., Amara P., Adam V., Ohana J., Tsanov N., Bourgeois D., Raman-assisted crystallography reveals end-on peroxide intermediates in a nonheme iron enzyme, *Science*, **2007**, *316*, p. 449.
- [16] Carey P.R., Dong J., Following ligand binding and ligand reactions in proteins via Raman crystallography, *Biochemistry*, **2004**, *43*, p. 8885.
- [17] Owen R.L., Pearson A.R., Meents A., Boehler P., Thominet V., Schulze-Briesche C., A new on-axis multimode spectrometer for the macromolecular crystallography beamlines of the Swiss Light Source, *J. Synchrotron Radiat.*, **2009**, *16*, p. 173.
- [18] Carpentier P., Royant A., Ohana J., Bourgeois D., Advances in spectroscopic methods for biological crystals. Part 2. Raman spectroscopy, *J. Appl. Cryst.*, **2007**, *40*, p. 1113.
- [19] Royant A., Carpentier P., Ohana J., McGeehan J., Paetzold B., Noirclerc-Savoye M., Vernede X., Adam V., Bourgeois D., Advances in spectroscopic methods for biological crystals. Part 1. Fluorescence lifetime measurements, *J. Appl. Cryst.*, **2007**, *40*, p. 1105.
- [20] Yano J., Kern J., Irgang K.D., Latimer M.J., Bergmann U., Glatzel P., Pushkar Y., Biesiadka J., Loll B., Sauer K., Messinger J., Zouni A., Yachandra V.K., X-ray damage to the Mn₄Ca complex in single crystals of photosystem II: a case study for metalloprotein crystallography, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2005**, *102*, p. 12047.
- [21] Fang C., Frontiera R.R., Tran R., Mathies R.A., Mapping GFP structure evolution during proton transfer with femtosecond Raman spectroscopy, *Nature*, **2009**, *462*, p. 200.



D. Arcizet



P. Carpentier



A. Faro



V. Adam

Delphine Arcizet est post-doctorante, **Philippe Carpentier**, ingénieur de recherche CNRS en instrumentation scientifique, et **Aline Faro**, doctorante, à l'Institut de Biologie Structurale de Grenoble, équipe « Pixel »*.

Virgile Adam est post-doctorant au Laboratoire de photochimie et spectroscopie de l'Université catholique de Louvain en Belgique**.

Dominique Bourgeois (*auteur correspondant*) est directeur de recherche CNRS à l'Institut de Biologie Structurale de Grenoble et responsable de l'équipe « Pixel »*, spécialisée dans l'étude de la photophysique structurale des protéines fluorescentes et le développement de la microscopie de fluorescence super-résolution.



D. Bourgeois

* IBS, Institut de Biologie Structurale Jean-Pierre Ebel, CEA/CNRS, Université Joseph Fourier, 41 rue Jules Horowitz, F-38027 Grenoble. Courriel : dominique.bourgeois@ibs.fr

** Laboratory of Photochemistry and Spectroscopy, Department of Chemistry, Katholieke Universiteit Leuven, Celestijnenlaan 200F, B-3001 Heverlee.

Connaissez-vous bien le site de l'AC ?
www.lactualitechimique.org
 Alors vite, à votre souris !



Les alcanes semi-fluorés à la surface de l'eau

Un auto-assemblage en deux dimensions hautement organisé

Michel Goldmann et Marie Pierre Krafft

Résumé	Il a été observé par microscopie de force atomique que des diblocs (perfluoroalkyl)alkyles, amphiphiles malgré l'absence d'élément hydrophile, s'auto-assemblent en domaines quasi-circulaires lorsqu'ils sont transférés en monocouche sur un support solide. Des mesures de diffusion aux petits angles des rayons X sous incidence rasante sur la monocouche à la surface de l'eau ont permis d'établir que ces domaines sont déjà présents sur cette sous-phase et peuvent former, après compression 2D, de véritables cristaux bidimensionnels de réseau hexagonal. Cette organisation cristalline sur substrat solide a été retrouvée par dépôt d'une monocouche d'un alcane semi-fluoré par « spin-coating » sur un substrat humide.
Mots-clés	Fluorocarbure, alcane semi-fluoré, monocouche, dibloc, auto-assemblage, cristal bidimensionnel, GISAXS, microscopie à force atomique.
Abstract	It has been observed by atomic force microscopy that amphiphilic but hydrophobic (perfluoroalkyl)alkyl diblocks self-assemble in quasi-circular domains when a monolayer of these compounds is transferred on solid substrate. Grazing incidence small angle X-ray scattering (GISAXS) experiments performed directly on the monolayer on the surface of water demonstrated that these domains pre-exist on this sub-phase and, when compressed, organize into perfect hexagonal two-dimensional crystals. Such 2D crystal has been recovered by spin-coating of one semifluorinated alkane onto wetted silicon wafers.
Keywords	Fluorocarbon, semifluorinated alkane, monolayer, diblock, self-assembly, 2D crystal, GISAXS, atomic force microscopy.

La très forte électronégativité du fluor et sa faible polarisabilité induisent des propriétés physiques « extrêmes » pour les perfluorocarbures : inertie chimique, « super » hydrophobie, très forte solubilité des gaz [1-2]. En plus d'être extrêmement hydrophobes, les chaînes fluorées sont également fortement lipophobes et peuvent donc induire des nano-compartmentations en présence de chaînes hydrocarbonées aliphatiques. Des micelles compartimentées polymérisées ont été obtenues en terpolymérisant⁽¹⁾ un monomère hydrophile (acrylamide) et deux tensioactifs polymérisables, l'un hydrocarboné, l'autre fluoré [3]. Des liposomes contenant des domaines fluorés « extractibles » ont été utilisés pour simuler le processus de formation de trous qui intervient quand un macrophage attaque une cellule tumorale [4]. D'autres liposomes fluorés ont permis la polymérisation d'un acrylate en capsules grâce à la nano-compartmentation induite par les chaînes fluorées [5].

Les systèmes hautement fluorés ont un intéressant potentiel d'applications dans le domaine biomédical [6]. Par exemple, des émulsions de fluorocarbure dans l'eau ont atteint des stades avancés d'essais cliniques comme transporteurs temporaires des gaz respiratoires durant des opérations chirurgicales (substituts du sang) [7-8]. Les émulsions inverses, eau (ou huile hydrogénée) dans un fluorocarbure, sont de potentiels vecteurs de médicaments par la voie pulmonaire [9]. Des tensioactifs monocaudaux (ne comprenant qu'une seule chaîne) courts peuvent former des vésicules stables lorsqu'ils sont fluorés, alors que leurs analogues hydrocarbonés ne forment que des micelles [10] et les vésicules fluorées sont généralement plus stables et

moins perméantes⁽²⁾ que leurs analogues hydrocarbonées. Néanmoins, certains aspects fondamentaux de ces systèmes colloïdaux fluorés, et en particulier la structure de ces auto-assemblages, sont loin d'être élucidés de façon satisfaisante.

Propriétés des diblocs

Les molécules partiellement fluorées peuvent faciliter l'exploitation des propriétés des systèmes fluorés dans les milieux organiques. Elles permettent par exemple d'obtenir des propriétés tensioactives accrues, tout en améliorant la compatibilité avec les milieux biologiques (hémolyse réduite en particulier). Les alcanes semi-fluorés, $C_nF_{2n+1}C_mH_{2m+1}$ (en abrégé *F_nH_m*), sont constitués de deux blocs, l'un hydrocarboné et l'autre fluorocarboné. La chaîne fluorée, très hydrophobe, très rigide et de conformation hélicoïdale, présente une section transverse d'environ 0,28 nm². La chaîne hydrogénée, également hydrophobe, est beaucoup plus souple et peut présenter des défauts gauches. Sa section transverse moyenne ne mesure dans le cas le plus ordonné que 0,18 nm².

Le problème des monocouches d'alcane semi-fluorés

L'association covalente des deux chaînes de natures très différentes confère à la molécule des caractères amphiphile (les deux segments ont des affinités différentes), amphisté-rique (les deux segments ont des conformations, hélicoïdale ou plane, sections et exigences spatiales différentes) et

amphidynamique (l'un des segments est rigide et cristallise facilement, l'autre est souple et sujet au désordre et à des changements de conformation faciles) prononcés [2]. En phase solide, les diblocs *FnHm* forment une variété de phases smectiques [11-13]. Cependant, la structure de leurs films bidimensionnels était encore très mal connue, en particulier lorsqu'ils sont en interaction avec l'eau. G.L. Gaines Jr. avait montré que les diblocs *F8H12*, *F10H12* et *F12H18* peuvent former des films de Langmuir stables [14]. Ces monocouches sont obtenues en adsorbant des molécules amphiphiles à l'interface eau-air et sont particulièrement bien adaptées aux études fondamentales des phases bidimensionnelles (elles peuvent également représenter certains aspects de la membrane cellulaire). Elles ont l'avantage de pouvoir être étudiées à différentes échelles : macroscopique par le relevé isotherme de la pression de surface en fonction de l'aire moyenne par molécule, mésoscopique par l'observation de la surface liquide avec un microscope à l'angle de Brewster (BAM), et nanoscopique depuis le développement sur les sources synchrotron des mesures de diffusion des rayons X rasants par les surfaces liquides.

La question de la structure des films de diblocs *FnHm* s'est immédiatement posée du fait de l'absence d'élément hydrophile et du caractère lipophile du bloc fluoré. Les relevés d'isothermes, d'apparence classique, montrent que la densité maximale de la monocouche est de l'ordre de la section transverse des blocs fluorés. Comment les diblocs allaient-ils se disposer à l'interface ? Sont-ils orientés préférentiellement avec leur chaîne fluorée vers l'air ou vers l'eau ? Les premières informations structurales sur des films de diblocs déposés sur l'eau ont été obtenues *via* des expériences de diffraction sur monocouches de *FnHm* sur surface liquide réalisées par l'équipe de S. Rice aux États-Unis avec un synchrotron de première génération [15]. Ces auteurs en ont déduit un modèle de monocouche homogène où tous les blocs fluorés sont au contact de l'air et orientés perpendiculairement à l'interface, les blocs hydrocarbonés étant en contact avec l'eau. D'autres configurations furent proposées à partir de mesures similaires [16] (*figure 1*), mais aucune vision générique satisfaisante ne s'était dégagée. En particulier, tous ces modèles proposaient un étalement homogène et continu des molécules dans la monocouche dense quand la pression est non nulle.

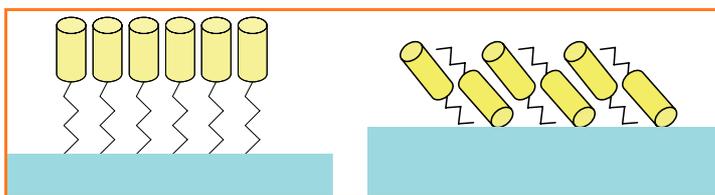


Figure 1 - Différents modèles de l'organisation moléculaire des monocouches de *FnHm* à la surface de l'eau (d'après [15] et [16]).

Cette représentation a été remise en cause par des observations de microscopie à force atomique (AFM) sur des films de Langmuir du dibloc *F8H16* transférés sur substrat de silicium (films de Langmuir-Blodgett). Ces mesures ont révélé la présence de domaines quasi-circulaires de l'ordre de 30 nm de diamètre et de 3-4 nm de hauteur, en empilement bidimensionnel compact (*figure 2*) [17]. La formation de tels domaines, toujours après dépôt sur un substrat solide, avec des morphologies diverses (spiraales ou allongées), a ensuite été établie pour d'autres diblocs [18-19]. La question s'est donc posée quant à l'origine de ces domaines, à savoir si leur

L'étude structurale des films de Langmuir par le rayonnement synchrotron

Le recours au rayonnement synchrotron pour l'étude structurale des films de Langmuir s'impose du fait que l'échantillon est une monocouche organique en configuration de poudre 2D (c'est-à-dire un ensemble de domaines 2D contenus dans un même plan mais désorientés les uns par rapport aux autres) et n'induit donc qu'un signal extrêmement faible. Afin d'obtenir un rapport signal/bruit exploitable, la stratégie utilisée consiste à éclairer la surface avec un faisceau de rayons X monochromatique rasant, d'incidence de l'ordre de 2 mrad, c'est-à-dire inférieure à l'angle critique de réflexion totale de l'interface air/monocouche. La quasi-totalité des photons est alors réfléchi de façon spéculaire. L'interaction avec l'interface produit cependant une onde évanescente dans le milieu dense. Cette dernière se propage parallèlement à l'interface, alors que son intensité décroît exponentiellement dans la direction perpendiculaire avec une longueur de pénétration de l'ordre de 4,5 nm. C'est la diffraction de cette onde par le milieu dense que l'on va mesurer. L'épaisseur du film organique étant de l'ordre de 2 nm, la majorité du signal recueilli provient bien des molécules, la diffusion induite par la sous-phase aqueuse étant relativement faible. Du point de vue expérimental, il importe de disposer d'un faisceau très faiblement divergent (pour bien définir l'angle d'incidence) tout en conservant un flux de photons important, ce que seules les sources synchrotron sont actuellement aptes à fournir.

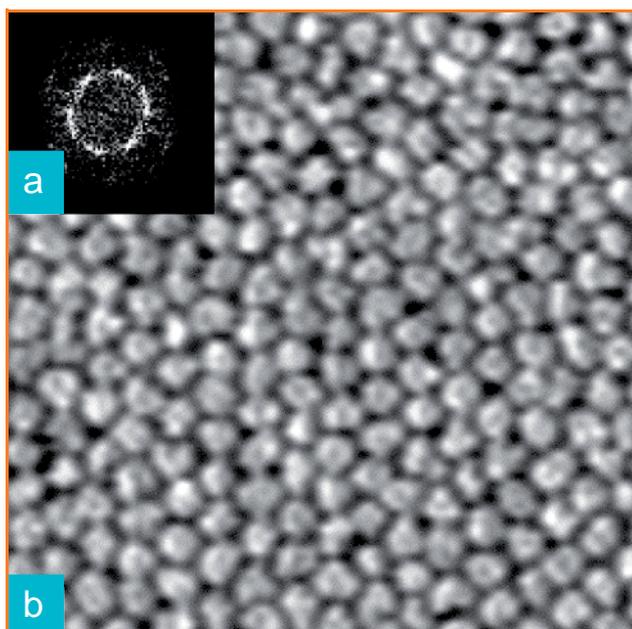


Figure 2 - a) Image AFM ($0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$) d'une monocouche de *F8H16* transférée sur un wafer de silicium par la méthode de Langmuir-Blodgett (pression : $7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) ; b) transformée de Fourier de a) montrant deux anneaux (d'après [17]).

formation résultait du processus de transfert ou encore du changement de nature du substrat, et enfin le rôle que pourrait avoir la pression bidimensionnelle, celle-ci étant peu contrôlée après transfert sur substrat solide. En effet, ces observations n'étaient *a priori* pas compatibles avec la représentation homogène proposée par les modèles déduits des expériences utilisant les rayons X.

L'apparition des synchrotrons de troisième génération nous a permis de réaliser des mesures de diffraction des rayons X à la surface de l'eau pour de très petits angles



Figure 3 - Dispositif expérimental de mesure de GISAXS sur monocouche de Langmuir (donc sur surface liquide) installé sur la ligne ID10B de l'ESRF à Grenoble.

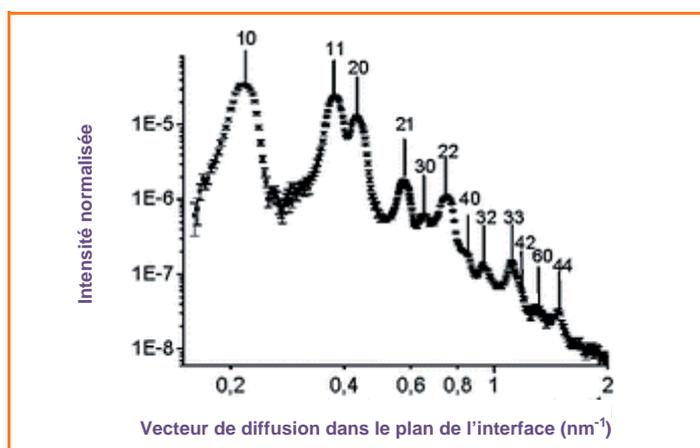


Figure 4 - Spectre de diffraction-GISAXS d'une monocouche de F8H16. L'indexation des pics est basée sur un réseau 2D hexagonal de paramètre 33,5 nm. On notera le nombre exceptionnel de pics indexables pour une monocouche organique déposée sur une surface liquide (d'après [20]).

de diffraction (GISAXS), mesures sensibles à la dimension caractéristique de ces objets (quelques dizaines de nanomètres). Ces expériences, effectuées sur la ligne ID10B de l'ESRF à Grenoble (figure 3), et bientôt réalisables sur la ligne SIRIUS de SOLEIL, nous ont permis de collecter un spectre de diffraction exceptionnellement bien fourni pour une monocouche organique déposée sur une surface liquide [20]. En effet, le spectre ne comporte pas moins de douze pics de diffraction indexables (figure 4). Ce spectre est la signature d'un réseau hexagonal de 33,5 nm de paramètre, donc en bon accord avec la présence de domaines monodisperses à cette échelle. Ce résultat démontre de façon non ambiguë que les domaines observés par AFM sont déjà présents dans le film de Langmuir déposé sur l'eau. Surtout, les résultats de GISAXS établissent également que ces domaines peuvent être parfaitement organisés et former un véritable cristal bidimensionnel de structure hexagonale, contrairement aux images obtenues par AFM qui ne montraient qu'une organisation locale des domaines une fois la monocouche transférée sur substrat solide. Nous avons donc cherché un moyen de conserver cet ordre sur substrat solide. Cet ordre a pu être effectivement retrouvé à l'aide

d'une autre méthode de dépôt, l'enduction centrifuge (plus connue sous son nom anglais de « spin coating ») sur substrat humide [21-22]. La figure 5 présente l'image AFM d'une monocouche de F8H18 où les domaines, comprenant environ 2 500 molécules chacun, sont parfaitement organisés. Qui plus est, on remarque dans ce cas que ces domaines ne sont plus circulaires mais facettés et de forme hexagonale, contrairement aux résultats précédents, ce qui souligne l'importance de la pression 2D.

Au-delà du bidimensionnel

Ceci résulte sans doute d'un autre aspect surprenant de ces systèmes. En effet, on observe que sous compression, l'organisation supramoléculaire du film est maintenue, même pour des pressions bidimensionnelles suffisamment importantes pour provoquer le « collapse » de la monocouche. Pour des pressions supérieures à ce « collapse »⁽³⁾, on a observé par AFM après transfert la formation de couches multiples de diblocs [21, 23] mais il est remarquable que la monocouche conserve la structure en domaines (figure 5). Ces diverses observations confirment que la première monocouche n'est jamais homogène à l'échelle moléculaire et que les domaines qui la constituent ne coalescent pas. Ce résultat peut surprendre dans la mesure où l'analyse détaillée des données de diffusion des rayons X indique que, bien que les blocs fluorés soient effectivement en large majorité en contact de l'air comme le suggérait S. Rice, les molécules d'un même domaine sont relativement peu ordonnées. Les domaines sont pourtant étonnamment identiques entre eux, comme le montre la figure 6.

Perspectives

D'autres mesures de GISAXS réalisées sur l'eau nous ont permis de mettre en évidence la structure en domaines pour des diblocs ayant des segments de longueurs diverses, ce

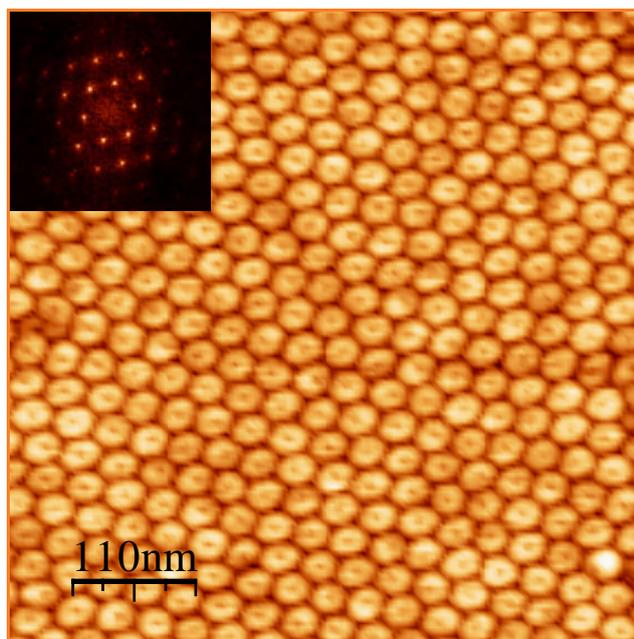


Figure 5 - Image AFM d'une monocouche de F8H18 déposée sur substrat de silicium humide par la méthode de « spin coating ». La transformée de Fourier est un vrai ensemble de points disposés sur un réseau hexagonal. On notera que les domaines sont également de forme hexagonale (d'après [22]).

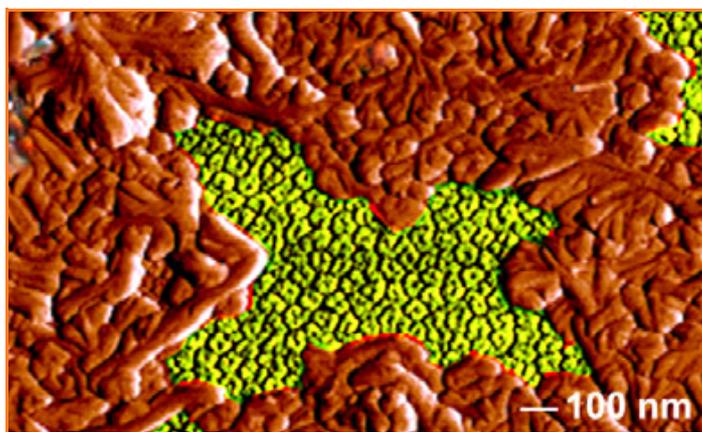


Figure 6 - Image AFM d'une monocouche de F8H20 transférée sur un wafer de silicium à 35 mN.m⁻¹.

Les domaines de la monocouche (en vert) persistent malgré l'apparition de multicouches sous l'effet de la compression du film (d'après [23]).

qui montre l'universalité de ce comportement d'auto-assemblage [24]. Elles ont également prouvé que les domaines auto-assemblés de diblocs observés par AFM sur substrats solides sont déjà présents sur l'eau avant transfert et peuvent être organisés sous l'effet de la pression 2D. Les interactions qui sont à l'origine de cet auto-assemblage 2D ne sont pas clairement identifiées à ce jour. Un premier modèle a pris en compte, non seulement la tendance des deux blocs à se ségréger ainsi que leur caractère fortement hydrophobe, mais également leur différence de section ainsi que de rigidité ou flexibilité, sans oublier le rôle possible du dipôle présent à la jonction des deux blocs [25]. Cette étude a conclu à un rôle prédominant de ce dernier. D'autres mesures devraient faire progresser notre compréhension de ces systèmes. Par exemple, nous avons récemment entamé l'étude de monocouches de mélanges de F_nH_m et les premiers résultats s'avèrent tout aussi surprenants.

Enfin, nos observations d'auto-assemblages organisés de ces molécules amphiphiles non polaires que sont les diblocs ouvrent des perspectives d'applications, en particulier comme matrices pour des dépôts métalliques. Un exemple de tel dépôt destiné à la catalyse et dont l'organisation est induite par une couche de diblocs a été publié récemment [26].

Notes et références

- [1] *Terpolymérisation* : co-polymérisation de trois monomères.
- [2] *Perméabilité* : chez les physico-chimistes, elle représente le coefficient de linéarité entre la densité de flux traversant la membrane et la force motrice induisant le déplacement (i.e. gradient de pression ou de concentration). Une membrane présente donc plusieurs perméabilités suivant les situations.
- [3] La *pression « collapse »* est définie comme la pression à partir de laquelle les molécules s'échappent de l'espace bidimensionnel défini par la monocouche. Elles acquièrent donc un degré de liberté supplémentaire qui se traduit soit par la dissolution de molécules dans la sous-phase, soit par des agrégations en surface (sous forme de domaines 3D ou de multicouches).
- [4] Riess J.G., Understanding the fundamentals of perfluorocarbons and perfluorocarbon emulsions relevant to *in vivo* oxygen delivery, *Artif. Cells, Blood Subst., Immob. Biotech.*, **2005**, 33, p. 47.
- [5] Krafft M.P., Riess J.G., Chemistry, physical chemistry and uses of molecular fluorocarbon-hydrocarbon diblocks, triblocks and related compounds-unique apolar components for self-assembled colloid and interface engineering, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, p. 1714.
- [6] Stähler K., Selb J., Candau F., Multicompartment polymeric micelles based on hydrocarbon and fluorocarbon polymerizable surfactants, *Langmuir*, **1999**, 15, p. 7565.
- [7] Elbert R., Folda T., Ringsdorf H., Saturated and polymerizable amphiphiles with fluorocarbon chains. Investigation in monolayers and liposomes, *JACS*, **1984**, 106, p. 7687.

- [8] Krafft M.P., Schieldknecht L., Marie P., Giulieri F., Schmutz M., Poulain N., Nakache E., Fluorinated vesicles allow intra-bilayer polymerization of a hydrophobic monomer, yielding polymerized microcapsules, *Langmuir*, **2001**, 17, p. 2872.
- [9] Krafft M.P., Riess J.G., Perfluorocarbons, life sciences and biomedical uses (Highlight), *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chem.*, **2007**, 45, p. 1185.
- [10] Riess J.G., Injectable oxygen carriers (blood substitutes) - Raison d'être, chemistry, and some physiology, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, p. 2797.
- [11] Krafft M.P., Chittofrati A., Riess J.G., Emulsions and microemulsions with a fluorocarbon phase, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, **2003**, 8, p. 251.
- [12] Courrier H.M., Vandamme T.F., Krafft M.P., Reverse water-in-fluorocarbon emulsions and microemulsions obtained with a fluorinated surfactant, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2004**, 244, p. 141.
- [13] Krafft M.P., Giulieri F., Riess J.G., Can single-chain perfluoroalkylated amphiphiles alone form vesicles and other organized supramolecular systems, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, p. 741.
- [14] Mahler W., Guillon D., Skoulios A., Smectic liquid crystal from (perfluorodecyl)decane, *Molec. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **1985**, 2, p. 111.
- [15] Viney C., Russel T.P., Depero L.E., Twieg R.J., Transitions to liquid crystalline phases in a semifluorinated alkane, *Molec. Cryst. Liq. Cryst.*, **1989**, 168, p. 63.
- [16] Tournilhac F.G., Bassoul P., Cortès R., Structure of the smectic B phase formed by linear and branched perfluoroalkyl-alkanes, *Molec. Cryst. Liq. Cryst.*, **2001**, 362, p. 45.
- [17] Gaines G.L., Surface activity of semifluorinated alkanes: F(CF₂)_m(CH₂)_nH, *Langmuir*, **1991**, 7, p. 3054.
- [18] Huang Z., Acero A.A., Lei N., Rice S.A., Zhang Z., Schlossman M.L., Structural studies of semifluorinated hydrocarbon monolayers at the air/water interface, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1996**, 92, p. 545.
- [19] El Abed A., Pouzet E., Fauré M.-C., Sanière M., Abillon O., Air-water interface-induced smectic bilayer, *Phys. Rev. E*, **2000**, 62, p. R5895.
- [20] Maaloum M., Muller P., Krafft M.P., Monodisperse surface micelles of nonpolar amphiphiles in Langmuir monolayers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, p. 4331.
- [21] Mourran A., Tartsch B., Gallyamov M.O., Magonov S., Lambreva D., Ostrovskii B.I., Dolbnya I.P., de Jeu W.H., Moeller M., Self-assembly of the perfluoroalkyl-alkane F14H20 in ultrathin films, *Langmuir*, **2005**, 21, p. 2308.
- [22] Zhang G.-F., Marie P., Maaloum M., Muller P., Benoit N., Krafft M.P., Occurrence, shape and dimensions of large surface hemimicelles made of semifluorinated alkanes. Elongated vs. circular hemimicelles. Pit- and tip-centered hemimicelles, *JACS*, **2005**, 127, p. 10412.
- [23] Fontaine P., Goldmann M., Muller P., Fauré M.-C., Konovalov O., Krafft M.P., Direct evidence for highly organized networks of circular surface micelles of surfactant at the air/water interface, *JACS*, **2005**, 127, p. 512.
- [24] Bardin L., Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, **2010**.
- [25] Bardin L., Fauré M.C., Filipe E.J., Fontaine P., Goldmann M., Highly Organized crystalline monolayer of a semi-fluorinated alkane on a solid substrate, *Thin Solid Film*, **2010**, 519, p. 414.
- [26] de Gracia Lux C., Gallani J.-L., Waton G., Krafft M.P., Compression of self-assembled nano-objects - 2D/3D transitions in films of (perfluoroalkyl)alkanes - Persistence of an organized array of surface micelles, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, p. 7188.
- [27] Bardin L., Fauré M.C., Limage D., Chevallard C., Konovalov O., Filipe E.J.M., Waton G., Krafft M.P., Goldmann M., Fontaine P., Long range nanometer scale organization of semi-fluorinated alkane monolayers at the air/water interface, *Langmuir*, **2011**, à paraître.
- [28] Semenov A.N., González-Pérez A., Krafft M.P., Legrand J.-F., Theory of surface micelles of semifluorinated alkanes, *Langmuir*, **2006**, 22, p. 8703.
- [29] Charrault E., He M., Muller P., Maaloum M., Petit C., Petit P., A facile route to homogeneous high density networks of metal nanoparticles, *Langmuir*, **2009**, 25, p. 11285.



M. Goldmann

Michel Goldmann

(auteur correspondant)

est professeur de physique à l'Université Paris Descartes et chercheur associé à la ligne SIRIUS. Il anime le groupe « Interfaces molles » de l'Institut des NanoSciences de Paris (UMR CNRS/UPMC)*.

Marie Pierre Krafft

est directrice de recherche au CNRS à l'Institut Charles Sadron de Strasbourg** où elle anime l'équipe « Systèmes organisés fluorés à finalités thérapeutiques (SOFFT) ».



M.P. Krafft

* Institut des NanoSciences de Paris, Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, UMR 7588 CNRS/UPMC, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05.

Courriel : michel.goldmann@insp.upmc.fr

** Équipe « Systèmes organisés fluorés à finalités thérapeutiques », Institut Charles Sadron, Université de Strasbourg, UPR 22 CNRS, 23 rue du Loess, F-67034 Strasbourg Cedex.

Courriel : marie-pierre.krafft@ics-cnrs.unistra.fr

Le rôle des ions métalliques dans la maladie d'Alzheimer

Apport de la spectroscopie d'absorption X

Peter Fallor et Christelle Hureau

Résumé Capables de se lier au peptide amyloïde- β et d'en modifier les propriétés, les ions métalliques sont impliqués dans la maladie d'Alzheimer. On les retrouve en grande quantité dans les plaques séniles, une des lésions de la maladie. Alors que le peptide amyloïde- β est présent sous forme soluble dans les cerveaux de patients sains, les plaques séniles, détectées post-mortem chez les patients atteints, contiennent une grande quantité de peptides dans un état agrégé. Les résultats présentés dans cet article montrent l'apport des spectroscopies d'absorption X (XANES et EXAFS) dans la détermination de la sphère de coordination des ions métalliques liés au peptide (en particulier les ions cuivreux et cuprique) et dans le suivi de l'environnement du centre métallique au cours du processus toxique d'agrégation qui conduit à la formation des plaques séniles.

Mots-clés Ions métalliques, peptide, coordination, agrégation, spectroscopie d'absorption X, rayonnement synchrotron.

Abstract **Impact of metallic ions in Alzheimer's disease: insights from XAS spectroscopy**
Able to bind to the amyloid- β peptide and to modify some of his properties, metallic ions are involved in Alzheimer's disease. Metallic ions are found in high concentration in the senile plaques, one of the disease hallmarks. While the amyloid- β exists on a soluble form in healthy persons' brain, amyloid plaques are detected in Alzheimer's disease patients. High concentrations of the amyloid- β peptide in aggregated states are also detected in amyloid plaques. The results shown in this article illustrate how useful the X-ray absorption spectroscopy (XANES and EXAFS) is to disentangle the coordination sphere of metallic ions (mainly cuprous and cupric ions) bound to the peptide and how this method is well-suited to monitor modification of the environment of the metallic centers during the aggregation process that leads to formation of the senile plaques.

Keywords **Metallic ions, peptide, coordination, aggregation, X-ray absorption spectroscopy, synchrotron radiation.**

De nombreux ions métalliques jouent un rôle clé dans les systèmes biologiques. Ils occupent des fonctions structurales et catalytiques essentielles au sein d'enzymes et de protéines. C'est pourquoi il existe un système complexe permettant de contrôler de manière extrêmement fine leur métabolisme : détection, transport, stockage, sélectivité... Par ailleurs, il est établi que le cerveau représente un système biologique unique. C'est en particulier le cas pour l'homéostasie des ions de métaux de transition, comme par exemple la réserve de « zinc labile » impliquée dans la neurotransmission [1]. Une approche permettant de mieux comprendre un système aussi compliqué est d'en étudier les dysfonctionnements, c'est-à-dire les maladies neurologiques. Ainsi, l'étude du rôle des ions métalliques en neurologie, et plus particulièrement leur implication dans les maladies neurodégénératives, est actuellement un champ d'intenses investigations, et comme indiqué par S.J. Lippard *et coll.* ce domaine de recherche est l'apanage des chimistes bioinorganiciens [2].

La maladie d'Alzheimer

La maladie d'Alzheimer (MA) se caractérise par un déclin des capacités mentales, cognitives et physiques. Elle est la maladie neurodégénérative la plus fréquente et, à cause d'une incidence croissante due principalement au vieillissement des populations, elle est devenue un véritable enjeu de santé publique [3]. Deux types de lésions morphologiques sont détectées chez les malades : des dégénérescences neurofibrillaires intracellulaires constituées de protéine tau et des plaques séniles extracellulaires, constituées principalement des peptides amyloïdes- β ($A\beta$) dans un état agrégé [4-5]. Ces peptides, composés majoritairement de 40 à 42 acides aminés ($A\beta_{40}$ et $A\beta_{42}$) sont issus de la dégradation d'une protéine membranaire et sont présents sous forme soluble dans les cerveaux sains [6]. Ils sont constitués d'un domaine N-terminal fortement hydrophile et d'un domaine C-terminal hydrophobe. Dans la mesure où les plaques amyloïdes se retrouvent

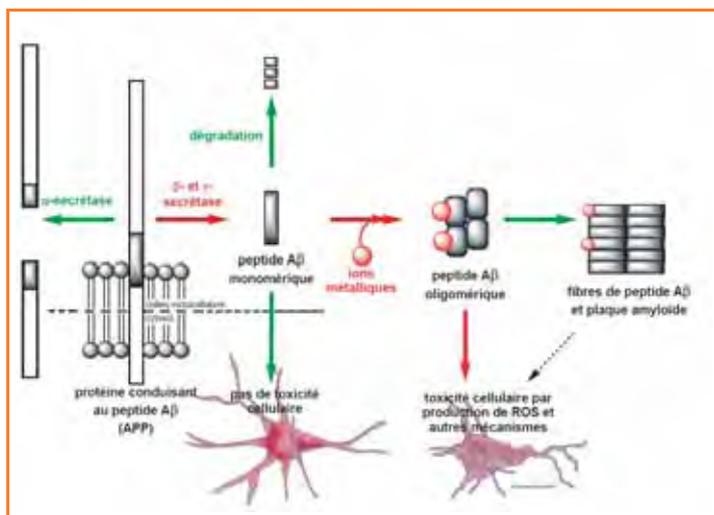


Figure 1 - Principe de la cascade amyloïde.

Le peptide amyloïde- β est obtenu par coupure de l'APP (« amyloid precursor protein ») sous forme soluble et est détecté chez les patients sains. L'interaction avec des ions métalliques (en particulier redox comme le $\text{Cu}^{+/2+}$) conduit à l'obtention de formes oligomères toxiques et *in fine* aux plaques amyloïdes détectées chez les patients atteints de la maladie d'Alzheimer. En vert : voies non toxiques ; en rouge : voies toxiques.

principalement chez les patients atteints de la MA, le passage du peptide soluble au peptide agrégé est une étape clé dans le développement de la pathologie [7], comme le propose l'hypothèse de la cascade amyloïde (figure 1).

En accord avec cette hypothèse, une augmentation du rapport $\text{A}\beta_{42}/\text{A}\beta_{40}$ est observée dans des cas de MA sporadique et familiale (mutations héréditaires affectant la coupure de l'APP), l'agrégation de la forme $\text{A}\beta_{42}$ étant plus rapide que celle de l' $\text{A}\beta_{40}$, et cette forme étant également plus toxique vis-à-vis des neurones. Les conditions influant sur ce processus d'agrégation présentent donc un intérêt majeur [7]. En particulier, un rôle prépondérant des ions métalliques ($\text{Cu}^{+/2+}$, Zn^{2+} et $\text{Fe}^{2+/3+}$) est proposé dans la littérature. En effet, des études *in vitro*, *in cellulo* et *in vivo* dans des modèles murins de la MA indiquent toutes un impact majeur des ions métalliques et des espèces réactives de l'oxygène (ROS) dans cette maladie [8]. Ceci est corroboré par le fait que les ions Zn^{2+} et Cu^{2+} sont co-extraits avec les peptides $\text{A}\beta$ des plaques séniles de patients atteints de la MA [9-10]. Des études *in vitro* ont établi que ces ions se lient à l' $\text{A}\beta$ [9] et modulent son agrégation [7]. L'implication des ions métalliques dans le mécanisme de stress oxydant provoquant la toxicité de $\text{A}\beta$ est également établie [7-11] ; les ions Cu^{2+} l'augmentent alors que les ions Zn^{2+} la diminuent. Cette différence d'activité entre les deux ions métalliques est associée au caractère redox du couple $\text{Cu}^{+/2+}-\text{A}\beta$ [12]. L'implication du Zn^{2+} dans la maladie est donc davantage reliée à son effet sur la structuration et l'agrégation des $\text{A}\beta$. Il est connu que le Zn^{2+} se fixe sur les $\text{A}\beta$ et est capable d'en changer la conformation et ainsi d'en moduler l'agrégation.

L'apport de la spectroscopie XAS dans nos études

La spectroscopie d'absorption X (XAS) est une technique de choix i) pour déterminer la coordination des ions métalliques liés aux peptides $\text{A}\beta$, en particulier celle des ions « silencieux » par d'autres techniques (la configuration d'¹⁰

des ions Zn^{2+} et Cu^{+} rend la plupart des spectroscopies inappropriées), ii) pour suivre les processus d'agrégation, puisque cette spectroscopie s'applique aussi sur des échantillons en solution (fluide ou gelée) ou solides. De plus, le XAS est approprié à l'étude d'échantillons dilués comme ceux qui nous intéressent ici. Les premières études XAS que nous avons réalisées aux synchrotrons SOLEIL et ESRF autour de la thématique « rôle des ions métalliques dans la maladie d'Alzheimer » sont illustrées ci-après par deux exemples : l'étude de la coordination des ions $\text{Cu}^{+}/\text{Cu}^{2+}$ au peptide $\text{A}\beta$ et l'étude de l'agrégation induite par le Zn^{2+} de formes tronquées du peptide $\text{A}\beta$.

Coordination des ions Cu^{+} et Cu^{2+} par l' $\text{A}\beta$

L'étude de la coordination des ions $\text{Cu}^{+/2+}$ au peptide amyloïde a été réalisée sur un peptide plus court que les peptides natifs, ne comportant que les seize acides aminés N-terminaux ($\text{A}\beta_{16}$), qui reproduit la coordination des ions métalliques au peptide complet mais qui ne s'agrège pas [13]. Elle a été effectuée à température ambiante et a ainsi complété avantageusement d'autres données obtenues principalement à basse température (solution gelée). En ce qui concerne le Cu^{2+} et en conjonction avec d'autres méthodes (principalement spectroscopies de résonance paramagnétique électronique avancées et résonance magnétique nucléaire paramagnétique), il a ainsi pu être établi que la sphère de coordination du Cu^{2+} lié au $\text{A}\beta_{16}$ dépend fortement du pH et est constituée pour les deux formes présentes à pH physiologique de quatre ligands équatoriaux et d'un ligand apical (pour davantage de détails sur la nature des ligands, voir figure 2) [14-15]. En ce qui concerne le Cu^{+} , la signature XANES est très sensible à la géométrie du complexe $\text{Cu}^{+}-\text{A}\beta$ et il a donc été montré que l'ion Cu^{+} est lié linéairement par les fonctions imidazoles de deux histidines [16], et ce indépendamment de la valeur du pH [17]. Ce résultat confronté à celui obtenu par RMN, qui montre que les trois histidines sont impliquées dans la coordination du Cu^{+} , permet de mettre en évidence un échange dynamique entre ligands histidine dans l'environnement du Cu^{+} (figure 2) [17].

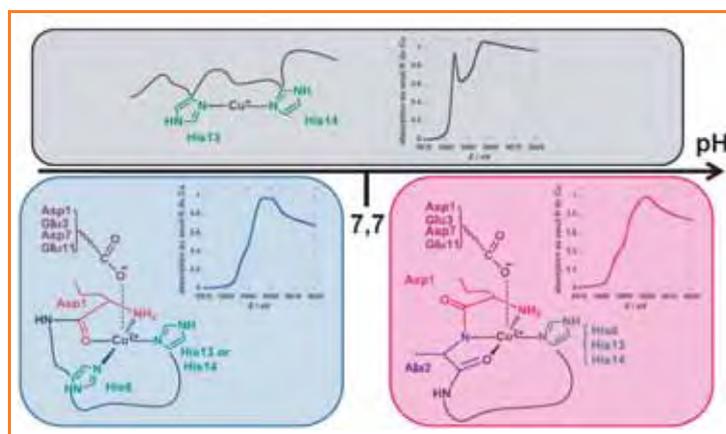


Figure 2 - Structures des complexes $\text{Cu}^{+}-\text{A}\beta$ (haut) et $\text{Cu}^{2+}-\text{A}\beta$ (bas) en fonction du pH proposées d'après plusieurs études spectroscopiques complémentaires, et en particulier XANES (absorption au seuil K du cuivre en unité arbitraire).

Deux sphères de coordination coexistent à pH physiologique pour l'ion cuivrique.

Influence de la coordination des ions Zn^{2+} sur l'agrégation de peptides modèles

L'étude de l'agrégation induite par l'ion Zn^{2+} sur des peptides modèles a été réalisée sur des peptides sous-séquence de l'A β et en particulier sur le peptide A β 11-28 plus pertinent d'un point de vue biologique, puisque la coupure entre les acides aminés en position 10 et 11 peut être réalisée par des peptidases. La cinétique d'agrégation est suivie classiquement par fluorescence de la thioflavine-T (ThT), l'état d'agrégation pouvant être visualisé par microscopie électronique à transmission. La spectroscopie XAS a montré que l'environnement du centre métallique ne varie pas au cours du processus d'agrégation, impliquant que la coordination du Zn^{2+} induit des modifications structurales du A β qui conduisent à des propriétés d'agrégation différentes (cinétique, type d'agrégats formés...) de celles de l'apo-peptide correspondant, mais que ces modifications structurales n'entraînent pas, dans un second temps, un changement de la coordination du Zn^{2+} (figure 3) [18].

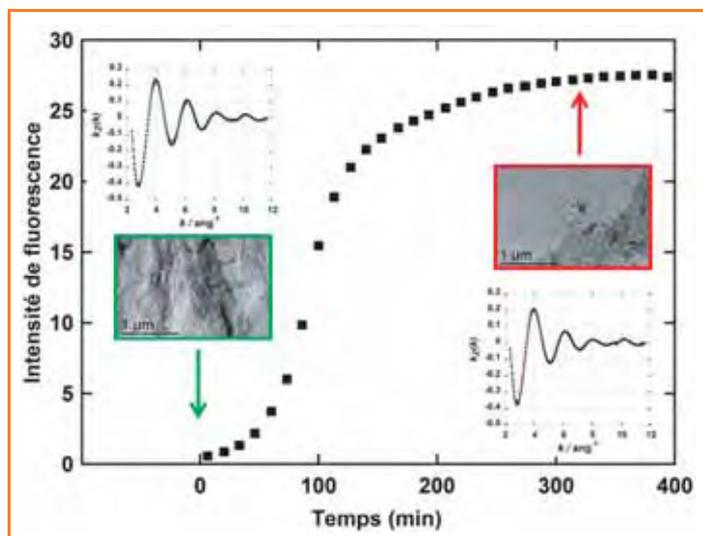


Figure 3 - Suivi cinétique du processus de fibrillogénèse par fluorescence de la ThT (molécule dont la fluorescence est spécifique de la présence de fibres amyloïdes) en unité arbitraire, pH = 7,6 ; $[Zn-A\beta_{11-28}] = 300 \mu M$. À $t=0$, aucune fibre n'est encore formée, comme le montre la microscopie électronique à transmission (TEM) et l'absence de fluorescence de la ThT ; à t très long, la formation de fibres est observée par fluorescence de la ThT et par TEM. Au cours du processus d'agrégation, l'environnement du centre métallique est peu modifié comme attesté par les données EXAFS (points : données expérimentales ; lignes fines : simulations).

Perspectives

D'autres études non présentées ici se sont axées sur une large série de mutants de l'A β 16 afin de déterminer quels sont les acides aminés impliqués dans la coordination du Zn^{2+} par les A β , coordination qui reste encore largement sujette à controverses. L'apport de la spectroscopie XAS dans plusieurs autres études en cours sera également essentielle : la caractérisation du site de coordination de l'ion Fe^{2+} , ion pour lequel la spectroscopie XAS et le Mössbauer sont les deux techniques les plus appropriées ; l'étude du transfert métallique entre des chélateurs et les A β (en particulier pour les ions d^{10} qui ne peuvent être facilement caractérisés par d'autres techniques). En effet, la thérapie par chélation est actuellement envisagée pour la maladie d'Alzheimer.

Les auteurs remercient leurs collaborateurs impliqués dans ce projet : Emmanuel Guillon et Stéphanie Sayen (Université de Reims-Champagne Ardenne) et Pier Lorenzo Solari (SOLEIL), ainsi que les responsables des lignes SAMBA, FAME et MARS : Valérie Briois, Jean-Louis Hazemann et Bruno Sitaud et leurs « contacts locaux » : Emiliano Fonda, Isabelle Alliot et Olivier Proux. Bruno Alies est remercié pour sa participation au projet sur l'agrégation des peptides modèles. Ces travaux ont bénéficié du soutien des synchrotrons SOLEIL (projets 20080324 et 20090686) et ESRF (projet CH-3015) et du support financier de l'Agence Nationale de la Recherche (Programme blanc NT09-488591, « NEUROMETALS »).

Références

- [1] Cuajungco M.P., Faget K.Y., Zinc takes the center stage: its paradoxical role in Alzheimer's disease, *Brain Res. Rev.*, **2003**, *41*, p. 44.
- [2] Burdette S.C., Lippard S.J., Meeting of the minds: metalloneurochemistry, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2003**, *100*, p. 3605.
- [3] www.alz.org
- [4] Selkoe D.J., Alzheimer's disease is a synaptic failure, *Science*, **2002**, *298*, p. 789.
- [5] Glenner G.G., Wong C.W., Alzheimer's disease: initial report of the purification and characterization of a novel cerebrovascular amyloid protein, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **1984**, *120*, p. 885.
- [6] Haass C., Schlossmacher M.G., Hung A.Y., Vigo-Pelfrey C., Mellon A., Ostaszewski B.L., Lieberburg I., Koo E.H., Schenk D., Teplow D.B., Selkoe D.J., Amyloid- β peptide is produced by cultured cells during normal metabolism, *Nature*, **1992**, *359*, p. 322.
- [7] Roychaudhuri R., Yang M., Hoshi M.M., Teplow D.B., Amyloid beta-protein assembly and Alzheimer disease, *J. Biol. Chem.*, **2009**, *284*, p. 4749.
- [8] Bush A.I., The metallobiology of Alzheimer's disease, *Trends Neurosci.*, **2003**, *26*, p. 207.
- [9] Opazo C., Huang X., Cherny R.A., Moir R.D., Roher A.E., White A.R., Cappai R., Masters C.L., Tanzi R.E., Inestrosa N.C., Bush A.I., Metalloenzyme-like activity of Alzheimer's disease β -amyloid, *J. Biol. Chem.*, **2002**, *277*, p. 40302.
- [10] Miller L.M., Wang Q., Telivala T.P., Smith R.J., Lanzitotti A., Miklosy J., Synchrotron-based infrared and X-ray imaging shows focalized accumulation of Cu and Zn co-localized with β -amyloid deposits in Alzheimer's disease, *J. Struct. Biol.*, **2006**, *155*, p. 30.
- [11] Hureau C., Faller P., A β -mediated ROS production by the Cu ions: structural insights, mechanisms and relevance to Alzheimer's disease, *Biochimie*, **2009**, *91*, p. 1212.
- [12] Balland V., Hureau C., Savéant J.-M., Electrochemical and homogeneous electron transfers to the Alzheimer amyloid- β copper complex follow a preorganization mechanism, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2010**, *107*, p. 17113.
- [13] Minicozzi V., Stellato F., Comai M., Dalla Serra M., Potrich C., Meyer-Klaucke W., Morante S., Identifying the minimal Cu and Zn binding site sequence in amyloid- β peptides, *J. Biol. Chem.*, **2008**, *283*, p. 10784.
- [14] Hureau C., Coppel Y., Dorlet P., Solari P.L., Sayen S., Guillon E., Sabater L., Faller P., Deprotonation of the Asp1-Ala2 peptide bond induces modification of the dynamic copper(II) environment in the amyloid- β peptide near physiological pH, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, p. 9522.
- [15] Dorlet P., Gambarelli S., Faller P., Hureau C., Pulse EPR spectroscopy reveals the coordination sphere of copper(II) ions in the 1-16 amyloid- β peptide: a key role of the first two N-terminus residues, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, p. 9273.
- [16] Shearer J., Szalai V.A., The amyloid- β peptide of Alzheimer's disease binds Cu(I) in a linear bis-his coordination environment: insight into a possible neuroprotective mechanism for the amyloid- β peptide, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, p. 17826.
- [17] Hureau C., Balland V., Coppel Y., Solari P.L., Fonda E., Faller P., Importance of dynamical processes in the coordination chemistry and redox conversion of copper amyloid- β complexes, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2009**, p. 995.
- [18] Alies B., Pradines V., Alliot I., Sayen S., Guillon E., Hureau C., Faller P., Zn(II) modulates specifically amyloid formation and structure in model peptides, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2011**, *16*, p. 333.



P. Faller

Peter Faller est professeur et Christelle Hureau (auteure correspondante) chargée de recherche CNRS au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) de Toulouse*.



C. Hureau

* Université de Toulouse, UPS, INPT, Laboratoire de Chimie de Coordination, 205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex. Courriels : peter.faller@lcc-toulouse.fr, christelle.hureau@lcc-toulouse.fr

Déchets et nanomatériaux

Valorisation, dépollution, impacts environnementaux et toxicologiques

Emmanuel Doelsch, Mélanie Auffan, Jean-Yves Bottero, Perrine Chaurand, Samuel Legros, Clément Levard, Armand Masion et Jérôme Rose

Résumé Les modes de vie, de consommation, de production industrielle et agricole de nos sociétés impactent les environnements de surface (eau, sol, atmosphère). Parmi ces impacts, nous nous intéressons à la dissémination de polluants métalliques, la production sans cesse croissante de déchets et l'utilisation industrielle récente et croissante de nouveaux matériaux : les nanoparticules. Pour relever ce défi scientifique, il est indispensable de comprendre et d'expliquer le comportement des polluants dans les environnements de surface, notamment en contexte de recyclage de déchets, de décrire les interactions entre organismes vivants et nanoparticules, et de proposer des solutions originales de traitement des pollutions en utilisant notamment les propriétés de surface des nanomatériaux. Le rayonnement synchrotron permet d'accéder à des informations à l'échelle moléculaire et ainsi de décrypter la spéciation des contaminants souvent présents à l'état de trace dans des échantillons hétérogènes.

Mots-clés Spéciation, contaminant, nanomatériaux, toxicité, dépollution, environnement, spectroscopie, rayonnement synchrotron.

Abstract **Waste, pollutants and nanomaterials: recovery, depollution, environmental and toxicological impacts**

The lifestyles, consumption patterns and industrial and agricultural methods of our societies have an impact on surface environments (water, soil, atmosphere). Of those impacts, we focus on studying the dissemination of metallic pollutants, the ever-increasing waste production, and the recent and growing industrial use of new materials: nanoparticles. In order to take up this scientific challenge, it is essential to understand and explain the behaviour of pollutants in surface environments, notably in a context of waste recycling, to describe interactions between living organisms and nanoparticles and to propose novel solutions for pollution treatments, using for example the surface properties of nanoparticles. Synchrotron radiation is a major and essential tool to unlock the knowledge we are lacking. It allows to access to information on a molecular scale and thereby decipher the speciation of contaminants.

Keywords Speciation, contaminant, nanomaterials, toxicity, depollution, environment, spectroscopy, synchrotron radiation.

Les modes de vie, de production industrielle et agricole, de consommation de nos sociétés, au Nord comme au Sud, impactent durablement les environnements de surface (eau, sol, atmosphère) comme en témoigne le récent rapport du Programme des Nations unies pour l'environnement (GEO₄). Ces pressions anthropiques se traduisent, entre autres, par la dissémination de polluants (métaux, aérosols, radionucléides, contaminants organiques...), la production sans cesse croissante de déchets (urbains, agricoles, industriels, nucléaires...), et l'utilisation industrielle récente et croissante de nouveaux matériaux issus des nanotechnologies et utilisant des nanomatériaux, dont le cycle de vie et la toxicité doivent être évalués.

L'altération de l'environnement à l'échelle de la planète est donc une préoccupation majeure que nous étudions à travers différents axes de recherche. Pour tenter d'évaluer les impacts de ces matériaux, déchets et polluants et limiter leurs effets, nous proposons d'étudier (i) les mécanismes de dispersion dans les différents compartiments de surface (eau, sol, atmosphère) et (ii) la réactivité des polluants au contact du vivant. Nous cherchons également à développer

des procédés innovants pour minimiser l'impact des déchets sur l'homme et l'environnement, traiter les pollutions et contribuer ainsi à la protection des milieux fragiles.

Pour cela, nous nous appuyons sur l'étude des propriétés physico-chimiques et cristallographiques des déchets, polluants et nanomatériaux. En développant une approche pluridisciplinaire (physico-chimie, géochimie, toxicologie...), nous étudions les mécanismes bio-physico-chimiques à différentes échelles spatiotemporelles : de la molécule au bassin versant, et de la seconde à l'année.

Cet article de synthèse de travaux récents conduits au sein du groupe aborde successivement la valorisation et la gestion des déchets, l'exposition et la réactivité des nanomatériaux au contact du vivant, et enfin les applications environnementales et le comportement d'un analogue naturel des nanomatériaux.

L'un des points communs des travaux décrits dans les paragraphes suivants concerne l'étude de la spéciation des éléments traces métalliques (ETM) ou des nanomatériaux. Pour étudier la spéciation, plus de 200 techniques sont actuellement disponibles. Les extractions chimiques

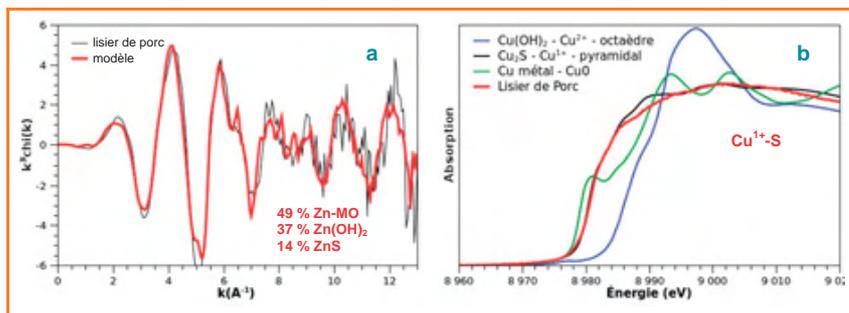


Figure 2 - a) Comparaison du spectre EXAFS au seuil K-Zn d'un lisier de porc (trait noir) avec le signal calculé obtenu par combinaison linéaire de spectres EXAFS de composés de référence (Zn-MO, Zn(OH)₂, ZnS) (trait rouge) (échelle arbitraire). Zn-MO : Zn lié à de la matière organique. b) Comparaison des spectres XANES au seuil K-Cu de trois références et du lisier de porc.

séquentielles sont, par exemple, communément utilisées pour étudier la spéciation des ETM dans les sols, les sédiments ou les déchets. Ces méthodes peu onéreuses sont faciles à mettre en œuvre et offrent une bonne reproductibilité. Toutefois, des problèmes de non-sélectivité des réactifs ou de réadsorption des éléments après leur extraction sont fréquemment reportés et limitent donc les conclusions de telles approches.

À l'opposé, les méthodes spectroscopiques basées sur l'utilisation du rayonnement synchrotron sont actuellement les techniques les plus puissantes et les plus précises pour décrire la spéciation des éléments présents à l'état de trace dans des matrices complexes. Nous montrerons dans les exemples suivants que les techniques d'absorption des rayons X permettent de décrire l'environnement chimique local d'un atome cible, et ainsi de mieux appréhender le comportement des polluants et ses interactions avec les différents compartiments de la géosphère.

Valorisation et gestion des déchets

Recyclage agricole des déchets

D'après l'Organisation de l'alimentation et de l'agriculture des Nations unies (FAO), la production annuelle de porcs est passée de 831 millions d'animaux en 1997 à 990 millions en 2007. Cette augmentation de 19 % est corrélée avec une très forte augmentation de la production des lisiers de porc. À titre

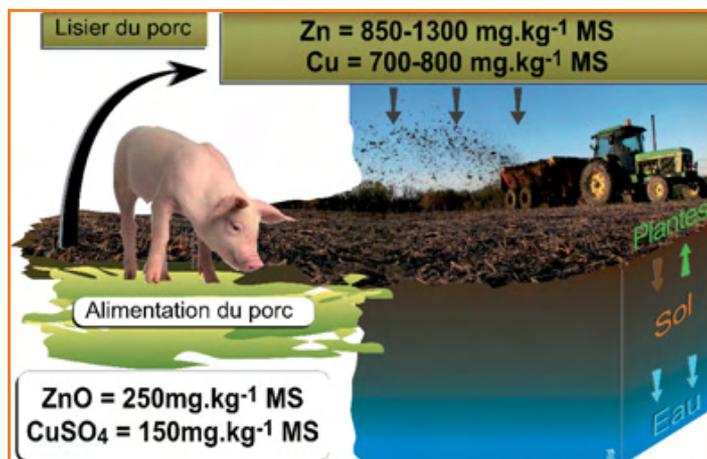


Figure 1 - Concentrations moyennes en cuivre et zinc de l'alimentation des porcs (stade engraissement) et des lisiers de porc épandus en France (MS : matière sèche).

d'exemple, l'élevage porcin français (14 millions d'animaux/an) génère environ 24 millions de tonnes de lisiers de porc par an. Afin d'assurer à notre société un développement durable, il est donc impératif de trouver des solutions de gestion des déchets organiques tels que les lisiers. Parmi les solutions disponibles actuellement, le recyclage agricole permet de valoriser ces déchets en bénéficiant de leur valeur fertilisante (les lisiers de porc sont riches en azote, phosphore et potassium qui sont des éléments indispensables au développement des cultures). Mais ces lisiers contiennent également des éléments traces métalliques et plusieurs auteurs ont mis en évidence une contamination des sols cultivés en cuivre et zinc suite à l'apport de ces lisiers. Ces deux éléments sont en effet présents en quantité importante dans les lisiers car ils sont ajoutés à la nourriture des animaux pour leurs propriétés d'amélioration de la croissance (Cu) et antibiotiques (Zn) (figure 1).

Afin de déterminer précisément l'impact de l'épandage des lisiers de porc, il est donc essentiel d'étudier la spéciation des ETM présents (phase porteuse, coordination, état d'oxydation) afin d'évaluer leur mobilité potentielle et de prédire leur comportement dans l'environnement. Cette spéciation a été déterminée à l'échelle moléculaire grâce à la combinaison de plusieurs techniques de séparation (fractionnement granulométrique) et de caractérisation (spectroscopie d'absorption des rayons X : EXAFS et XANES).

Dans le cas du zinc, l'EXAFS, sensible à la nature et au nombre d'atomes voisins, a permis d'identifier la présence de voisins S et O dans la première sphère de coordination. La spéciation du zinc a pu être décrite par un mélange de 49 % de Zn lié à la matière organique, 37 % sous forme d'hydroxyde de Zn (Zn(OH)₂) et 17 % sous forme de sulfure de Zn (ZnS) (figure 2a) [1]. Dans le cas du cuivre, c'est le XANES qui a été utilisé car il est plus sensible au degré d'oxydation de l'élément étudié. L'étude des spectres confirme que le cuivre se présente très majoritairement sous la forme de sulfure de cuivre (Cu₂S) et qu'il a un degré d'oxydation +1 (figure 2b) [2].

La présence de ces formes minérales inorganiques peut s'expliquer par leur précipitation en raison des conditions anoxiques (milieu pauvre en oxygène) qui règnent dans une fosse à lisier (potentiel d'oxydoréduction Eh = -150 à -500 mV, pH = 8) et/ou par l'intervention de bactéries sulfato-réductrices qui ont la propriété de faire précipiter notamment des sulfures de zinc. La solubilité des sulfures de cuivre est très faible et principalement gouvernée par le pH du milieu et non par les conditions d'oxydoréduction. Ainsi, l'accumulation de cuivre qui a été observée sur des sols cultivés suite à l'épandage de lisier de porc peut s'expliquer par la très faible solubilité de la phase porteuse du cuivre (Cu₂S). Aussi à court terme, les risques de lessivage de cuivre vers la nappe phréatique sont faibles. Mais à plus long terme, son accumulation dans les premiers centimètres du sol pourrait affecter la production agricole en raison de problèmes liés à la phytotoxicité des ETM. Les trois formes de zinc décrites dans le lisier de porc (Zn lié à la matière organique, sphalérite et hydroxyde de Zn) sont toutes solubles dans un environnement de surface (milieu aérobie et pH compris entre 5 et 8) et sont donc susceptibles d'affecter la ressource en eau ou les cultures. Afin d'éviter ces éventuels problèmes, une réglementation sur l'épandage des lisiers de porc (qui pourrait être proche de celle qui régit l'épandage des boues d'épuration) semble nécessaire.

Valorisation de déchets minéraux en génie civil

La réutilisation des déchets industriels comme matières premières secondaires (en substitution de granulats naturels par ex.) ou comme nouveaux matériaux (après transformation) présente un enjeu économique important. La nouvelle réglementation, de plus en plus étendue et contraignante, rend prioritaires les actions de recyclage et de valorisation des déchets afin de limiter leur stockage.

Dans les aciéries, la conversion de la fonte en acier est une opération qui génère des quantités très importantes de résidus : les laitiers d'aciérie de conversion (LAC), qui sont en partie valorisés en tant que granulats artificiels en génie civil. La construction routière en particulier constitue un débouché intéressant pour la réutilisation de ces matériaux – la construction d'un kilomètre d'autoroute et de route utilise respectivement 30 000 et 12 000 t de granulats. Néanmoins, ils contiennent certains éléments dont il faut déterminer le comportement à long terme en fonction des conditions de leur réutilisation (notamment les métaux chrome et vanadium, présents en traces dans les LAC et potentiellement mobiles et toxiques). En effet, le vieillissement et l'altération des matériaux valorisés peuvent s'accompagner du relargage des métaux traces qu'ils contiennent. L'identification, par des techniques de caractérisation multi-échelles, des mécanismes physico-chimiques qui régissent la mobilité et le transfert des éléments au sein de la matrice solide constitue une étape indispensable avant de pouvoir prétendre à une prédiction du comportement à long terme par une approche de modélisation géochimique [3].

Dans le cas des LAC, les expériences d'altération à moyen terme ont montré que le chrome était très peu relargué alors que le vanadium pouvait présenter une certaine mobilité dans des conditions spécifiques d'altération. Ces résultats sont couplés à des mesures de spectroscopie et de microspectroscopie d'absorption X (XAS et μ -XANES) aux seuils K-Cr et K-V (le seuil K d'un élément chimique fait référence à l'orbitale 1 s qu'occupait l'électron), et à une approche statistique des microanalyses chimiques réalisées en laboratoire par micro-XRF. Cette approche a permis d'identifier l'évolution de la spéciation du chrome et du vanadium au cours de l'altération des grains de LAC [4-5]. Dans le cas du chrome, les résultats de μ -XANES ont montré la formation d'une phase de type spinelle (chromite) dans la zone altérée des grains qui concentre le métal (figure 3). Il s'agit d'une phase très stable dans laquelle le chrome se trouve sous sa forme réduite Cr^{3+} , la moins toxique, et n'est pas soumis dans le temps à une oxydation en Cr^{6+} (sa forme la plus toxique).

Dans le cas du vanadium, le scénario est différent. En effet, les résultats de XANES et de μ -XANES indiquent une oxydation partielle du V^{3+} (initialement présent dans les LAC) en V^{5+} , plus soluble et plus toxique. Même si certaines phases minérales peuvent fixer le V^{5+} , cette évolution de la spéciation du vanadium est dans certaines conditions le moteur de son relargage.

Exposition et réactivité des nanomatériaux au contact du vivant

Le nombre croissant de produits commercialisés incorporant des nanoparticules (NP) est un fait économique indéniable. Les nanotechnologies touchent des secteurs aussi différents que les communications, l'énergie, l'environnement ou la santé. L'engouement pour les NP manufacturées vient

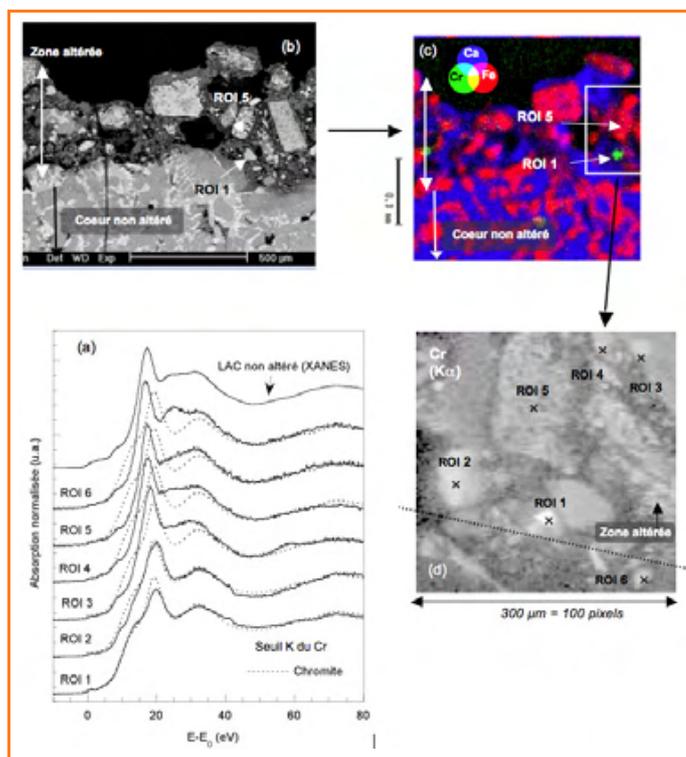


Figure 3 - Microanalyses réalisées sur une section de grain de laitier LAC vieilli 640 jours en lysimètre.

(a) Spectres μ -XANES au seuil K-Cr. Les positions du faisceau incident pour chaque spectre (ROI) sont indiquées sur l'image MEB-BSE (b), la carte tricolore (RGB) enregistrée au laboratoire par μ -XRF (faisceau de 10 μm , 30 kV, 8 000 s) (c) et la carte de répartition élémentaire (Cr K α) enregistrée par μ -SXRF (6,09 eV, 100 ms/pixel) (d). Ces spectres sont comparés au spectre XANES au seuil K du Cr de la chromite (pointillés) et du laitier LAC non altéré (analyse globale).

du fait qu'elles possèdent des propriétés uniques par rapport aux matériaux macroscopiques. La principale cause de ce changement de propriétés est le rapport surface/volume très élevé. Plus la taille d'une particule diminue, plus le nombre d'atomes se trouvant en surface augmente, et plus l'énergie en surface de ces particules sera élevée. Ce changement de propriétés est au cœur des grandes questions scientifiques actuelles. En effet, il est impossible de faire un simple transfert des connaissances (thermodynamique, physico-chimique...) des réactions se produisant à l'interface microparticules/solution vers celles se produisant à l'interface nanomatériaux/solution. Mais avec des propriétés qui diffèrent des matériaux de plus grande taille, la question autour d'une probable « nouvelle toxicité » des NP devient centrale. Il est indéniable que les nanoparticules ou les résidus de dégradation des matériaux incorporant des NP seront dispersés dans l'environnement (de manière volontaire ou accidentelle) [6]. C'est pourquoi la prise en compte à la fois des bénéfices et des risques liés à ces nouvelles technologies est incontournable.

Même si la littérature autour de cette inquiétude croît rapidement, les paramètres physico-chimiques qui contrôlent les effets biologiques néfastes font débat. Les contradictions proviennent principalement d'un manque flagrant de caractérisation physico-chimique des nanomatériaux lors des tests biologiques. De plus, la plupart des études portant sur le risque environnemental des NP ne concernent que les dangers et rarement l'exposition.

Une des questions qu'il faut résoudre lorsque l'on s'intéresse aux effets toxiques des nanomatériaux concerne leur stabilité dans les milieux biologiques ou les environnements

naturels, et donc les conditions d'exposition des organismes. La forte réactivité de la surface des nanoparticules d'oxydes pour les molécules et ions en solution [7-8], associée au pH environnemental ou physiologique (pH 6-8) proche du point de charge nulle (où la molécule est électriquement neutre) de certaines nanoparticules, va fortement perturber la stabilité colloïdale et les propriétés physico-chimiques de la surface des nanoparticules. Les propriétés colloïdales peuvent être modifiées par des évolutions des propriétés de surface, ce qui aboutit à des variations de la toxicité de nanoparticules vis-à-vis de bactéries notamment. Ainsi, même si la surface de nanoparticules d'oxyde de cérium (CeO_2) subit une réduction (Ce^{4+} en Ce^{3+}) comme le montrent les résultats XANES au seuil (LIII) de Ce [9-10], les effets cytotoxiques dépendent des propriétés d'adhésion et d'interaction avec les parois cellulaires. Lorsque le contact est direct (*E. coli*), la réduction induit une mortalité importante des bactéries. En revanche, lorsque le contact est diminué par la présence d'exopolysaccharides (la cyanobactérie *Synechocystis* PCC6803), cette réduction n'induit pas de toxicité directe. Ces phénomènes en surface des nanoparticules de CeO_2 peuvent aussi être à l'origine d'altération du patrimoine génétique de cellules humaines sans pour autant induire une mortalité à court terme. En effet, la réduction de $21 \pm 4\%$ de cérium (résultats obtenus par XAS) localisée en surface des nanoparticules induit des transferts électroniques et ioniques à l'origine de cassures simples brins de l'ADN (pour 6×10^{-2} g/L) et des mutations chromosomiques (pour 6×10^{-5} g/L) [11].

Mais des phénomènes d'oxydation de nanoparticules (et non de réduction) peuvent aussi être à l'origine de phénomènes toxiques. Par exemple, pour des nanoparticules de fer dont le degré d'oxydation varie (nano-Fe (Fe^0), nanomagnétite ($\text{Fe}^{2+/3+}$), nanomaghémite (Fe^{3+})), la toxicité vis-à-vis d'*E. coli* est fortement modifiée [12]. Les résultats d'absorption des rayons X et de diffraction des rayons X montrent que les nano-Fe (stables pour des Eh < -0,65 V à pH 7) sont totalement oxydées en lépidocrocite (Fe^{3+}) et magnétite ($\text{Fe}^{2+/3+}$) au contact d'*E. coli*. Cette oxydation fait suite à un processus de dissolution/recristallisation en un hydroxyde de Fe^{2+} et Fe^{3+} , la rouille verte. 70 % de cytotoxicité apparaît en présence de 0,07 g/L de Fe^0 . Les nanomagnétites (instables dans ces conditions de Eh-pH) ont leur surface qui s'oxyde entièrement en maghémite (Fe^{3+}) au contact d'*E. coli*. Ce changement de phase s'effectue *via* la désorption du Fe^{2+} de la structure et la création de lacunes en surface [13]. Une cytotoxicité apparaît à partir de 0,7 g/L de Fe_3O_4 . Enfin, les nano- $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ (stables dans ces conditions de Eh-pH) ne sont pas structurellement modifiées au contact de *E. coli* et n'induisent aucune toxicité significative.

Que ce soit dans le cas de nanoparticules bio-oxydées ou bioréduites, les effets redox à la surface des nanoparticules semblent être le mécanisme initial induisant directement ou indirectement les effets toxiques. Les nanoparticules ayant un pouvoir oxydant ou réducteur sur les molécules actives dans le métabolisme cellulaire seront d'autant plus toxiques que la valeur absolue du potentiel d'oxydoréduction Eh est éloignée des conditions redox standard de l'activité biologique (~ -0,40 à 0,40 V). La différence majeure concerne la teneur à laquelle une toxicité apparaît. À taille et forme équivalentes, les particules bioréduites (CeO_2) induisent des effets cytotoxiques pour des doses dix à cent fois moins importantes que pour les particules bio-oxydées (Fe^0 et magnétites). Ces résultats nous ont permis de proposer une première classification de la toxicité des nanoparticules métalliques basée sur la valeur des Eh les caractérisant (figure 4) [8].

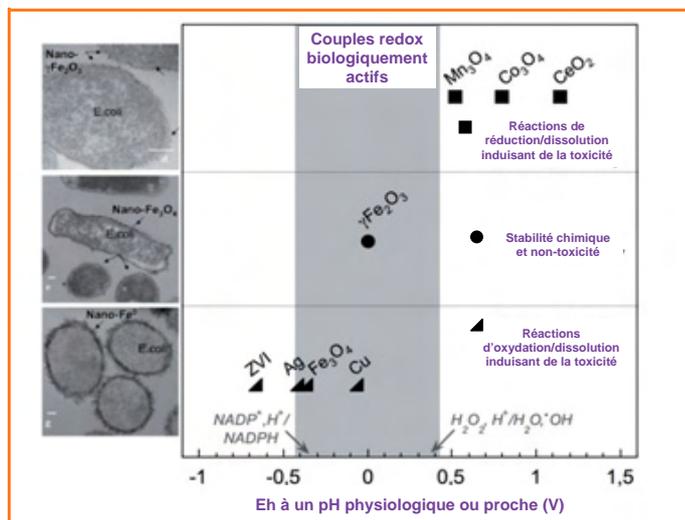


Figure 4 - À gauche : images MET illustrant la forte affinité des nanoparticules à base de fer pour la membrane d'*E. coli* (flèches). De haut en bas : nanoparticules de maghémite ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, 6 nm de diamètre), nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4 , 6 nm de diamètre), nanoparticules de fer métal (Fe^0 , 20-100 nm de diamètre). À droite : relation entre la toxicité de nanoparticules métalliques et d'oxydes métalliques et les potentiels d'oxydoréduction (Eh) représentant les couples redox caractéristiques de leur surface. Les Eh représentant des milieux biologiques sont bornés par les Eh($\text{NADP}^+, \text{H}^+/\text{NADPH}$) et Eh($\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}, \text{OH}$) [8].

Applications environnementales et analogue naturel de nanoparticules

Mécanismes d'adsorption des contaminants par les nanoparticules

La réactivité de surface des minéraux est utilisée pour adsorber des polluants et traiter des effluents. Parmi les nombreux adsorbants, les oxydes et oxyhydroxydes de fer retiennent particulièrement l'attention grâce à leurs faibles coûts de production et leur forte affinité vis-à-vis de métaux et métalloïdes. La réactivité des particules nanométriques peut être utilisée pour améliorer les procédés basés sur ces réactions de surface (traitement des eaux, traitement de sols...). Par exemple, en normalisant par la masse de particule, nous observons évidemment une augmentation de l'efficacité d'adsorption en fonction de la diminution de la taille. Mais de manière surprenante, en normalisant par rapport à la surface spécifique, la capacité d'adsorption de l'arsenic par des oxydes de fer se révèle trois fois plus forte pour des particules de 11 nm (~ $18 \mu\text{mol}/\text{m}^2$) que pour des particules de 300 et de 20 nm [14].

Dans ce contexte, les mécanismes d'adsorption de l'arsenic (As^{3+}) ont été étudiés par spectroscopie d'absorption et diffraction des RX. Nous avons mis en évidence qu'il était très réducteur d'expliquer la forte capacité d'adsorption des particules fines par la simple augmentation de leur surface spécifique. Il y a deux origines à cet effet « nano » : une origine structurale liée à la création de nouveaux sites d'adsorption en surface des nanoparticules et une origine thermodynamique en étroite relation avec les mécanismes de croissance cristalline. Alors que les micromaghémites ont une surface composée d'octaèdres et de tétraèdres de fer, celle des nanomaghémites est préférentiellement composée d'octaèdres [15]. Il existe alors en surface des sites tétraédriques vacants

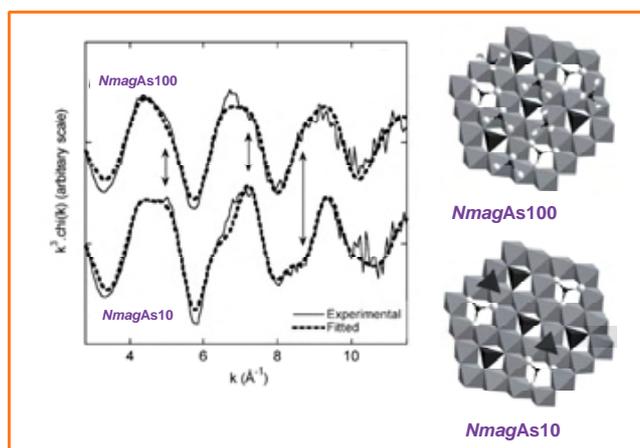


Figure 5 - Spectres EXAFS (seuil K-As) d'arsenic adsorbé à la surface de nano- $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ avec un taux de saturation de la surface de 10 % (NmagAs10) et 100 % (NmagAs 100), et schéma représentant les mécanismes d'adsorption de l' As^{3+} sur la face (111) des nano- $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ basé sur les informations structurales obtenues par DRX et EXAFS [16].

pouvant être des sites d'adsorption potentiels. Nous avons montré que huit $\text{As}^{3+}/\text{nm}^2$ saturaient la surface des nanomagnétites. L' As^{3+} s'adsorbe dans ces sites tétraédriques vacants en position cristallographique [16] (figure 5).

Ce mécanisme d'adsorption en position cristallographique est bien connu en croissance cristalline puisque les nucléi croissent par adsorption d'ions sur ces sites réactifs, ce qui diminue l'énergie du système et stabilise thermodynamiquement les cristallites. À partir de la méthode développée par J.-P. Jolivet *et coll.* [13], nous avons estimé que l'adsorption d'une monocouche d'arsenic à la surface de particules de 6, 20 et 300 nm entraîne une diminution de l'énergie de surface de $\sim 0,3$, $\sim 0,003$ et $\sim 0,0005$ J/m^2 respectivement. Ainsi l'adsorption d'une couche dense d'arsenic sur des nanoparticules de 6 nm diminue l'énergie du système plus fortement que l'adsorption en surface de particules de 20 ou 300 nm (ΔG (6 nm) $\gg \gg \Delta G$ (20 nm) $> \Delta G$ (300 nm)). À la différence d'une adsorption sur des macroparticules qui est gouvernée par l'affinité chimique ou les attractions électro-statiques, il existe donc pour de très petites nanoparticules une « force » supplémentaire permettant d'intensifier la rétention d'ions en surface : la diminution significative de l'énergie de surface.

Comportement des nanoparticules naturelles

Comme indiqué précédemment, le comportement physico-chimique des nanoparticules manufacturées est un paramètre clé qui contrôle le niveau d'exposition et ainsi le risque lié aux nanotechnologies. L'évaluation du comportement des nanoparticules dans les systèmes naturels est généralement basée sur des expérimentations de laboratoire qui se focalisent sur des particules synthétiques et sur un nombre restreint de mécanismes. Une autre alternative vise à étudier des analogues naturels. Dans les andosols, qui résultent de l'altération rapide de roches volcaniques, le relargage de quantités importantes d'aluminium, de fer et de silicium aboutit à la formation de nanoparticules naturelles : les allophanes et les imogolites. Ces aluminosilicates organisés à courte période possèdent des surfaces spécifiques élevées (> 200 m^2/g) et une grande réactivité de surface. Il a été montré qu'ils jouaient un rôle important dans le stockage de carbone organique et leur réactivité vis-à-vis des métaux est for-

tement suspectée [17] mais n'a jamais été mise en évidence en milieu naturel. Des adsorptions de nickel ont été réalisées sur des nanoparticules de synthèse analogues aux imogolites naturelles. Puis la spéciation du nickel a été caractérisée par spectroscopie d'absorption des RX sur ces échantillons préparés en laboratoire et sur des échantillons naturels riches en aluminosilicates organisés à courte période ainsi qu'en nickel. Les résultats indiquent que le nickel possède le même environnement atomique à la surface des nanoparticules naturelles et de synthèse. Il est adsorbé chimiquement à la surface des nanoparticules. Même si aucun mécanisme d'adsorption univoque ne peut être proposé, les résultats d'EXAFS combinés aux données d'analyses chimiques suggèrent que le nickel s'adsorbe dans les sites vacants de la couche di-octaédrique d'aluminium en l'absence de silicium (figure 6). Ces lacunes structurales ont été observées principalement pour les précurseurs de ces aluminosilicates [18], espèce majoritaire dans ces andosols. Ce complexe de surface représente 82 % du nickel dans les sols étudiés et révèle le rôle majeur des nanoparticules naturelles dans le contrôle de la disponibilité des métaux dans les sols [19].

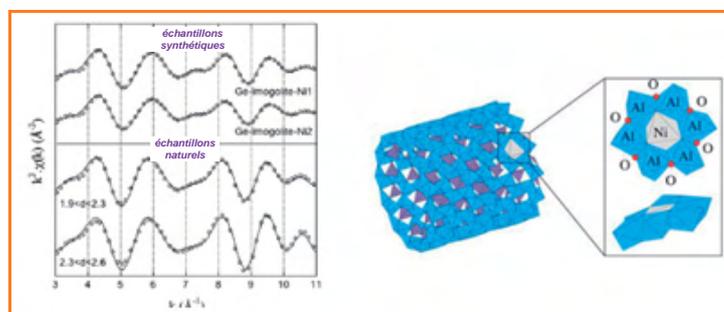


Figure 6 - Spectres partiels EXAFS (seuil K-Ni) expérimentaux et calculés (échelle arbitraire), et mécanisme proposé d'adsorption de nickel sur les nanotubes d'imogolite [19].

Conclusion

L'ensemble de nos travaux s'attachent à mieux appréhender les pressions anthropiques que nous imposons à la surface terrestre et que les Anglo-Saxons nomment la « Earth's critical zone ». Au sein de cette enveloppe superficielle, la dissémination des polluants, l'accumulation de déchets et l'utilisation de nouveaux matériaux tels que les nanoparticules nous imposent d'être vigilants et d'anticiper autant que possible toute pollution irréversible.

Face à ce défi scientifique, le rayonnement synchrotron est un outil majeur et indispensable à la levée des verrous de connaissance auxquels nous sommes confrontés. Grâce à cet outil, nous pouvons accéder à des informations à l'échelle moléculaire et ainsi décrypter la spéciation des contaminants. Cette information capitale permet de comprendre et d'expliquer le comportement des polluants dans les environnements de surface, notamment en contexte de recyclage de déchets, de décrire les interactions entre organismes vivants et nanoparticules, et de proposer des solutions originales de traitement des pollutions en utilisant notamment les propriétés de surface des nanoparticules.

Références

- [1] Legros S., Doelsch E., Masion A., Rose J., Borschneck D. *et al.*, Combining size fractionation, scanning electron microscopy, and X-ray absorption spectroscopy to probe zinc speciation in pig slurry, *J. Environ. Qual.*, 2010, 39, p. 531.

[2] Legros S., Chaurand P., Rose J., Masion A., Briois V. *et al.*, Investigation of copper speciation in pig slurry by a multitechnique approach, *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, *44*, p. 6926.

[3] De Windt L., Chaurand P., Rose J., Kinetics of steel slag leaching: batch tests and modeling, *Waste Manage.*, **2011**, *31*, p. 225.

[4] Chaurand P., Rose J., Briois V., Salome M., Proux O. *et al.*, New methodological approach for the vanadium K-edge X-ray absorption near-edge structure interpretation: application to the speciation of vanadium in oxide phases from steel slag, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, p. 5101.

[5] Chaurand P., Rose J., Briois V., Olivi L., Hazemann J. *et al.*, Environmental impacts of steel slag reused in road construction: a crystallographic and molecular (XANES) approach, *J. Hazard. Mater.*, **2007**, *139*, p. 537.

[6] Mueller N.C., Nowack B., Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment, *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, *42*, p. 4447.

[7] Auffan M., Decome L., Rose J., Orsiere T., De Meo M. *et al.*, *In vitro* interactions between DMSA-coated maghemite nanoparticles and human fibroblasts: a physicochemical and cyto-genotoxic study, *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, *40*, p. 4367.

[8] Auffan M., Rose J., Wiesner M.R., Bottero J.-Y., Chemical stability of metallic nanoparticles: a parameter controlling their potential cellular toxicity *in vitro*, *Environ. Pollut.*, **2009**, *157*, p. 1127.

[9] Thill A., Zeyons O., Spalla O., Chauvat F., Rose J. *et al.*, Cytotoxicity of CeO₂ nanoparticles for *Escherichia coli*. Physico-chemical insight of the cytotoxicity mechanism, *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, *40*, p. 6151.

[10] Zeyons O., Thill A., Chauvat F., Menguy N., Cassier-Chauvat C. *et al.*, Direct and indirect CeO₂ nanoparticles toxicity for *Escherichia coli* and *synechocystis*, *Nanotoxicology*, **2009**, *3*, p. 284.

[11] Auffan M., Rose J., Orsiere T., De Meo M., Thill A. *et al.*, CeO₂ nanoparticles induce DNA damage towards human dermal fibroblasts *in vitro*, *Nanotoxicology*, **2009**, *3*, p. 161.

[12] Auffan M., Achouak W., Rose J., Roncato M.A., Chaneac C. *et al.*, Relation between the redox state of iron-based nanoparticles and their cytotoxicity toward *Escherichia coli*, *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, *42*, p. 6730.

[13] Jolivet J.-P., Froidefond C., Pottier A., Chaneac C., Cassaignon S. *et al.*, Size tailoring of oxide nanoparticles by precipitation in aqueous medium. A semi-quantitative modelling, *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, p. 3281.

[14] Yean S., Cong L., Yavuz C.T., Mayo J.T., Yu W.W. *et al.*, Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate, *J. of Mater. Res.*, **2005**, *20*, p. 3255.

[15] Brice-Profeta S., Arrio M.A., Tronc E., Menguy N., Letard I. *et al.*, Magnetic order in gamma-Fe₂O₃ nanoparticles: a XMCD study, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2005**, *288*, p. 354.

[16] Auffan M., Rose J., Proux O., Borschneck D., Masion A. *et al.*, Enhanced adsorption of arsenic onto maghemite nanoparticles: As(III) as a probe of the surface structure and heterogeneity, *Langmuir*, **2008**, *24*, p. 3215.

[17] Doelsch E., Basile-Doelsch I., Rose J., Masion A., Borschneck D. *et al.*, New combination of EXAFS spectroscopy and density fractionation for the speciation of chromium within an andosol, *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, *40*, p. 7602.

[18] Levard C., Rose J., Thill A., Masion A., Doelsch E. *et al.*, Formation and growth mechanisms of imogolite-like aluminogermanate nanotubes, *Chemistry of Materials*, **2010**, *22*, p. 2466.

[19] Levard C., Doelsch E., Rose J., Masion A., Basile-Doelsch I. *et al.*, Role of natural nanoparticles on the speciation of Ni in andosols of la Reunion, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2009**, *73*, p. 4750.



E. Doelsch



M. Auffan



A. Masion



J.-Y. Bottero



J. Rose



P. Chaurand



S. Legros



C. Levard

Emmanuel Doelsch (*auteur correspondant*) est chargé de recherche dans l'unité Recyclage et Risque du CIRAD¹, **Mélanie Auffan** et **Armand Masion** sont chargés de recherche au CNRS et travaillent au CEREGE¹, **Jean-Yves Bottero** et **Jérôme Rose** y sont directeurs de recherche au CNRS, et **Perrine Chaurand** y est ingénieur de recherche UPCAM. **Samuel Legros** est chercheur au Department of Environmental Geosciences du Center of Earth Sciences à l'Université de Vienne² et **Clément Levard**, chercheur dans le département Geological & Environmental Sciences à l'Université de Stanford³.

¹ CIRAD et CEREGE (UMR 6635 CNRS/UPCAM), Europole de l'Arbois, BP 80, F-13545 Aix-en-Provence Cedex 4.

Courriels : doelsch@cirad.fr, auffan@cerge.fr, bottero@cerge.fr, chaurand@cerge.fr, masion@cerge.fr, rose@cerge.fr

² Department of Environmental Geosciences, Center of Earth Sciences, Université de Vienne, Althanstrasse 14, A-1090 Vienne.

Courriel : samuel.legros@univie.ac.at

³ Geological & Environmental Sciences, Green Earth Sciences, 367 Panama Street, room 305, Stanford University, Stanford, CA 94305-2115 (États-Unis).
Courriel : clevard@stanford.edu

Système SNMS/SIMS INA-X

SPECTROMÉTRIE DE MASSE POUR NEUTRES
Quantification fiable et résolution ultime en profondur



SPECS™

www.specs.com | +49 30 46 78 24-0 | support@specs.com

Le spectre infrarouge lointain du méthane dans l'atmosphère de Titan

Vincent Boudon, Tony Gabard, Olivier Pirali, Pascale Roy, Jean-Blaise Brubach, Laurent Manceron, Jean Vander Auwera, Athena Coustenis et Emmanuel Lellouch

Résumé

Le spectre infrarouge lointain du méthane est observé en émission dans la stratosphère de Titan, le principal satellite de Saturne. Il permet de déterminer la concentration de méthane dans cet environnement. Or ce spectre, d'intensité très faible car uniquement induit par la distorsion centrifuge de la molécule, était très mal connu jusqu'à présent. Pour la première fois, il a pu être enregistré, en absorption et à haute résolution, sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL. Des mesures ont été effectuées à la fois pour le méthane pur et pour des mélanges méthane-azote. L'analyse a permis une détermination précise des intensités des raies du méthane, ainsi que des coefficients caractérisant l'élargissement de ces raies induit par les collisions avec l'azote. Ces nouvelles données spectroscopiques, indispensables à l'interprétation des mesures en planétologie, vont très probablement améliorer notre compréhension de la physico-chimie des atmosphères planétaires où le méthane est souvent présent.

Mots-clés

Méthane, Titan, infrarouge lointain, spectroscopie, atmosphère, rayonnement synchrotron.

Abstract

The far infrared spectrum of methane in the Titan's atmosphere

The far infrared spectrum of methane is observed in emission in the stratosphere of Titan, Saturn's main satellite, allowing to determine its concentration in this environment. However this spectrum, which has a very low intensity because it is induced by the centrifugal distortion of the molecule only, was poorly characterized up to now. For the first time, it has been recorded, in absorption and at high resolution, at the AILES beamline of the SOLEIL synchrotron. Measurements have been performed for both pure methane and methane-nitrogen mixtures. The intensities of methane lines and coefficients characterizing the broadening of these lines induced by collisions with nitrogen have been accurately determined. These new spectroscopic data, essential to analyze measurements in planetology, will most probably improve our understanding of physico-chemical processes in planetary atmospheres where methane is often present.

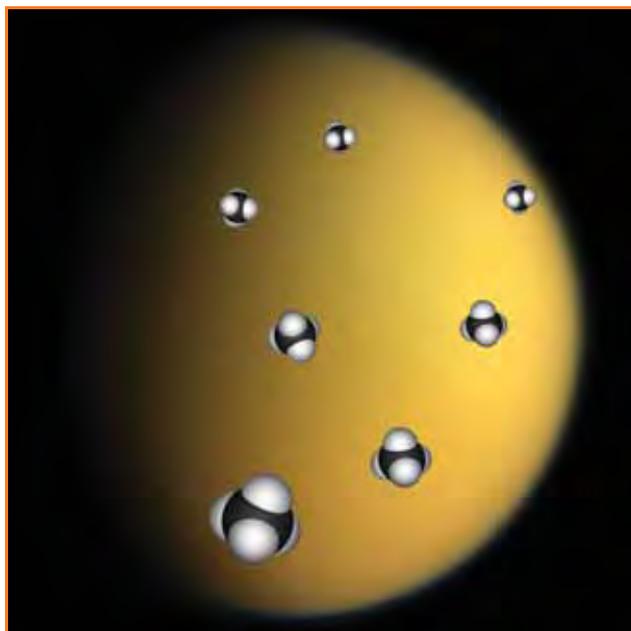
Keywords

Methane, Titan, far infrared, spectroscopy, atmosphere, synchrotron radiation.

La molécule de méthane (CH_4) est relativement abondante dans l'Univers. Sur Terre, c'est le composant principal du gaz naturel et le second gaz à effet de serre d'origine anthropique après le gaz carbonique. Elle est également présente dans l'atmosphère d'un certain nombre d'objets extraterrestres : les planètes géantes du système solaire – Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune –, mais aussi Titan (satellite de Saturne), Triton (satellite de Neptune), Pluton et, plus loin, les naines brunes, certaines étoiles « froides » et les exoplanètes géantes.

Nous nous intéressons plus particulièrement ici à Titan, la plus grosse lune de Saturne (diamètre : 5 150 km). Elle possède une épaisse atmosphère, composée principalement de diazote (98 % en moyenne) qui n'absorbe pas la lumière, mais aussi d'une quantité importante de méthane, et d'un grand nombre d'autres molécules organiques, signe d'une activité chimique intense et complexe. La température de surface y est de seulement -179 °C en moyenne et l'eau n'existe essentiellement que sous forme de glace. Le méthane joue sur Titan un rôle semblable à celui de l'eau sur Terre. Il est présent sous forme de gaz dans l'atmosphère, forme des nuages et il existe de toute évidence des pluies de méthane

Illustration : M.-T. Dinh-Audouin/SCF.



comme témoignent les rivières et des lacs de méthane mélangé à de l'éthane observés par Cassini-Huygens (NASA/ESA/ASI) qui, depuis juillet 2004, a révolutionné notre connaissance du système de Saturne et en particulier de Titan.

La méthode privilégiée pour déterminer la composition chimique et les conditions physiques des atmosphères planétaires est la spectroscopie. Cette technique de diagnostic optique permet d'identifier les espèces chimiques d'après la lumière qu'elles absorbent ou émettent aux différentes longueurs d'onde. La molécule de méthane elle-même possède de nombreuses bandes d'absorption intenses, de l'infrarouge moyen au visible en passant par l'infrarouge proche. Ces bandes sont actuellement abondamment étudiées au laboratoire, tant sur le plan expérimental que théorique [1], pour aboutir à une modélisation précise du spectre d'absorption du méthane [2]. Les calculs de transfert radiatif s'en trouvent améliorés, facilitant l'identification d'espèces gazeuses minoritaires (dont le spectre est masqué par celui du méthane) et l'étude des propriétés de surface de Titan une fois la contribution de l'atmosphère basse (troposphère) connue.

L'étude de la plus haute atmosphère (stratosphère) est tout aussi importante. Plusieurs molécules y sont observées, cette fois en émission. Il s'agit en particulier, là encore, du méthane (*figure 1*) et de plusieurs de ses dérivés. Le méthane possède une série de raies dans le domaine de l'infrarouge lointain (THz⁽¹⁾), utilisées pour mesurer sa concentration dans la stratosphère de Titan et ses éventuelles variations en latitude. Toutefois, ce spectre était jusqu'à présent mal caractérisé. Nous avons entrepris d'y remédier grâce à des mesures effectuées au synchrotron SOLEIL.

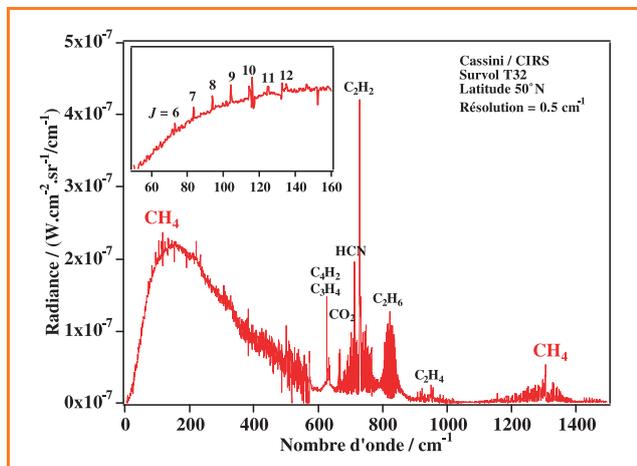


Figure 1 - Spectre de la stratosphère de Titan enregistré par l'instrument CIRS à bord de la sonde Cassini.

L'insert montre les raies du méthane dans l'infrarouge lointain, observées en émission.

Mesures à SOLEIL

Du fait de sa grande symétrie, la molécule CH₄ ne possède pas de moment dipolaire électrique permanent et ne devrait donc pas posséder de spectre de rotation dans la région THz. Cependant, la distorsion de la molécule par effet centrifuge induit un très petit moment dipolaire électrique qui conduit à un tel spectre. Ce moment magnétique est

cependant extrêmement faible et le mesurer précisément en laboratoire est donc un défi. Jusqu'à présent, seules des études à haute pression et à faible résolution spectrale ont permis de l'observer [3]. Cependant, les intensités individuelles des raies, nécessaires à une modélisation correcte du spectre en vue des applications planétologiques, restaient inaccessibles. Afin d'obtenir un rapport signal sur bruit compatible avec des mesures précises à haute résolution dans un spectre d'aussi faible intensité, il faut disposer d'une source très brillante dans cette région spectrale. Le rayonnement synchrotron s'est donc avéré la source idéale pour cette étude.

Nous avons utilisé la ligne AILES de SOLEIL [4]. Elle est munie d'un spectromètre à transformation de Fourier Bruker IFS 125HR et d'une cuve à multiples passages, de type White, permettant un très long parcours optique dans le gaz étudié, qui augmentent encore la sensibilité de l'expérience.

Dans un premier temps, nous avons enregistré différents spectres du méthane pur pour différentes pressions (10 à 100 mbar) et des résolutions adaptées (variant de 0,0007 à 0,007 cm⁻¹). Le trajet d'absorption dans la cuve multipassage a été ajusté à 151 m. Dans un second temps, et afin de se rapprocher du cas de l'atmosphère de Titan, nous avons enregistré des spectres dans des conditions de pression similaires, mais cette fois pour des mélanges contenant 5 % de méthane dans N₂ et pour des pressions totales de 100 à 800 mbar.

Analyse des données

Les données recueillies ont pu être analysées grâce aux modèles développés par le groupe de Dijon, d'une part pour la modélisation du spectre de la molécule isolée (positions et intensités des raies), et d'autre part pour les profils spectraux (élargissement des raies par collisions avec l'azote).

Les spectres du méthane pur ont permis une détermination précise du moment dipolaire électrique induit par la distorsion centrifuge [5]. Les paramètres ainsi obtenus autorisent une modélisation fiable du spectre du méthane dans cette région, tant en absorption (*figure 2*) qu'en émission. Il est à noter que ces résultats ont déjà été appliqués aux mesures du satellite Herschel dans l'atmosphère de Neptune [6].

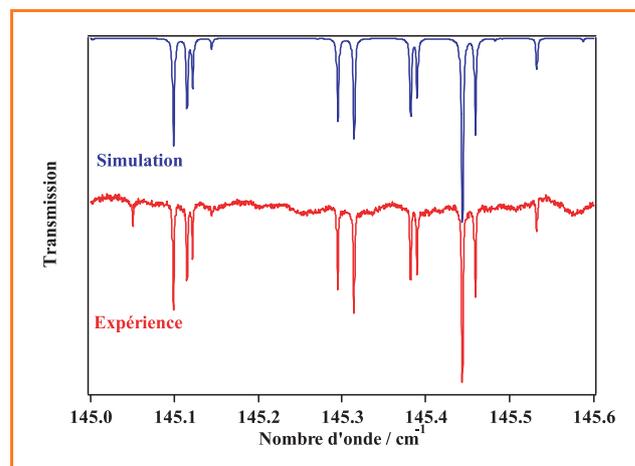


Figure 2 - Détail de la région R(13) du spectre d'absorption THz du méthane enregistré à SOLEIL (en rouge), comparée à la simulation (en bleu).

La raie supplémentaire apparaissant à gauche sur le spectre expérimental est due à la vapeur d'eau.

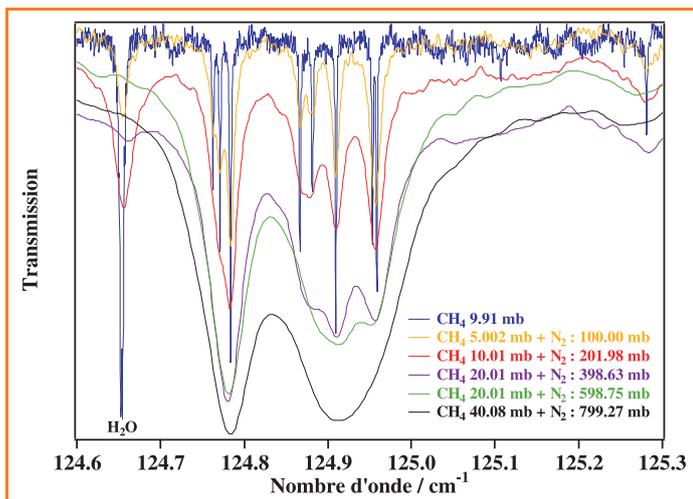


Figure 3 - Détail de la région R(11) du spectre d'absorption THz du méthane enregistrée à SOLEIL pour du méthane pur et dans différents mélanges avec de l'azote.

Les spectres des mélanges méthane-azote (figure 3) ont quant à eux permis une première détermination des coefficients caractérisant l'élargissement des raies de CH₄ par collisions avec N₂. Ce point est extrêmement important pour la modélisation réaliste de spectres d'atmosphères planétaires. Cette partie de l'analyse est toutefois toujours en cours.

Conclusion et perspectives

La combinaison du rayonnement synchrotron et de la spectroscopie à haute résolution a permis l'étude détaillée du spectre infrarouge lointain de la molécule de méthane. Cette étude devrait contribuer à améliorer les modèles d'atmosphères planétaires. Dans le cas de Titan, il reste toutefois du travail à accomplir. En particulier, l'étude des coefficients d'élargissement des raies par collisions avec l'azote devrait être reprise à basse température (moins de 100 K) afin de se rapprocher des conditions réelles. En effet, ces coefficients s'extrapolent très mal en température. Les applications planétologiques en général et concernant Titan plus particulièrement sont nombreuses [7] et permettent entre autres de déterminer les effets saisonniers sur le climat du satellite, une étude d'intérêt très proche de celui de notre planète.

Ce travail a été réalisé dans le cadre du contrat ANR « CH₄@Titan » (BLAN08-2_321467). Jean Vander Auwera remercie le Fonds de la Recherche Scientifique (FRS-FNRS, Belgique, contrats FRFC et IISN) et l'Action de Recherches Concertées de la Communauté française de Belgique pour le soutien financier reçu.

Note et références

(1) Domaine situé entre 100 GHz et 10 THz, soit en longueur d'onde entre 3 mm et 30 μm.
 [1] Albert S., Bauerecker S., Boudon V., Brown L.R., Champion J.-P., Loëte M., Nikitin A., Quack M., Global analysis of ¹²CH₄ lines in the 0-4800 cm⁻¹ region, *Chemical Physics*, **2009**, 356, p. 131.
 [2] Boudon V., Champion J.-P., Gabard T., Loëte M., Coustenis A., De Bergh C., Bézard B., Lellouch E., Drossart P., Hirtzig M., Negrão A., Griffith C.A., Methane in Titan's atmosphere: from fundamental spectroscopy to planetology, *Europhysics News*, **2009**, 40, p. 17.
 [3] Wishnow E.H., Orton G.S., Ozier I., Gush H.P., The distortion dipole rotational spectrum of CH₄: a low temperature far-infrared study, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, **2007**, 103, p. 102.

[4] Roy P., Rouzières M., Qi Z., Chubar O., The AILES infrared beamline on the third generation synchrotron radiation facility SOLEIL, *Infrared Physics and Technology*, **2006**, 49, p. 139.
 [5] Boudon V., Pirali O., Roy P., Brubach J.-B., Manceron L., Vander Auwera J., The high-resolution far-infrared spectrum of methane at the SOLEIL synchrotron, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **2010**, 111, p. 1117.
 [6] Lellouch E., Hartogh P., Feuchtgruber H., Vandenbussche B. et al., First results of Herschel/PACS observations of Neptune, *Astronomy & Astrophysics*, **2010**, 518, p. L152.
 [7] De Bergh C., Courtin R., Bézard B., Coustenis A., Lellouch E., Hirtzig M., Drossart P., Campargue A., Kassi S., Wang L., Boudon V., Tyuterev V., Nikitin A., Applications of a new methane linelist to modeling of Titan's spectrum in the 1.58 micron window, *Planetary and Space Sciences*, sous presse.



Vincent Boudon (auteur correspondant) est chargé de recherche CNRS et **Tony Gabard** maître de conférences et au Laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne à Dijon¹. **Olivier Pirali** est chercheur CNRS au Laboratoire de Photophysique moléculaire de l'Université Paris-Sud² et au synchrotron SOLEIL (Ligne AILES)³. **Pascale Roy**, chercheur CNRS, est responsable et coordinatrice de la ligne AILES³. **Jean-Blaise Brubach** est chercheur au synchrotron SOLEIL³. **Laurent Manceron** est chercheur CNRS au LADIR, Université Pierre et Marie Curie⁴. **Jean Vander Auwera** est maître de recherche FRS-FNRS au Service de Chimie Quantique et Photophysique, Université Libre de Bruxelles⁵. **Athena Coustenis** est chercheur CNRS (photo © O. Daudet/C&EP) et **Emmanuel Lellouch**, astronome, au LESIA, Observatoire de Paris à Meudon⁶.

¹ Laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 5209 CNRS/Université de Bourgogne, 9 avenue A. Savary, BP 47870, F-21078 Dijon Cedex.
 Courriels : Vincent.Boudon@u-bourgogne.fr ; Tony.Gabard@u-bourgogne.fr
² Laboratoire de Photophysique moléculaire, CNRS, Bât. 210, Université Paris-Sud, F-91405 Orsay Cedex.
³ Ligne AILES - Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex.
 Courriels : Olivier.Pirali@synchrotron-soleil.fr ; Pascale.Roy@synchrotron-soleil.fr ; Jean-Blaise.Brubach@synchrotron-soleil.fr
⁴ LADIR, UMR 7075 CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Case 49, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex.
 Courriel : Laurent.Manceron@upmc.fr
⁵ Service de Chimie Quantique et Photophysique, CP 160/09, Université Libre de Bruxelles, 50 avenue F.D. Roosevelt, B-1050 Bruxelles.
 Courriel : jauwera@ulb.ac.be
⁶ LESIA, Observatoire de Paris - Section de Meudon, 5 place Jules Janssen, F-92195 Meudon Cedex.
 Courriels : Athena.Coustenis@obspm.fr ; emmanuel.lellouch@obspm.fr

Le rayonnement synchrotron et l'asymétrie du vivant

André Brack, Uwe Meierhenrich et Laurent Nahon

Résumé Les systèmes vivants sont asymétriques, non seulement au niveau macroscopique mais surtout au niveau moléculaire. Les constituants élémentaires des polymères biologiques existent sous deux formes spéculaires, mais seule l'une des deux est utilisée pour aboutir à des systèmes moléculaires organisés homochiraux. Les excès énantiomériques mesurés sur des acides aminés météoritiques ouvrent une perspective séduisante quant à l'origine de cette homochiralité. Dans ce contexte, des films solides de D,L-leucine ont été soumis au rayonnement ultraviolet polarisé circulairement de la ligne de lumière SU5 du synchrotron du LURE à Orsay. Un enrichissement énantiomérique de l'ordre de 2,6 % a été obtenu. Dans une autre série d'expériences, seize acides aminés ont été synthétisés sous rayonnement UV lointain non polarisé. Ces expériences se prolongent aujourd'hui sur la ligne de lumière à polarisation variable DESIRS de SOLEIL.

Mots-clés Homochiralité biologique, excès énantiomérique, chondrite carbonée, énantiosélectivité, photolyse, photosynthèse, rayonnement synchrotron.

Abstract **Synchrotron radiation and the asymmetry of life**
Living systems are asymmetric at the macroscopic level, and even more importantly, at the molecular level. The building blocks of the biological polymers exist as two mirror-image forms but only one form is used to finally generate homochiral systems. The enantiomeric excesses measured for amino acids present in some carbonaceous chondrites open an interesting approach. In this context, solid films of racemic leucine were exposed to the UV circularly polarised synchrotron radiation of LURE in Orsay. An enantiomeric enrichment of 2.6% has been induced. In another run of experiments, sixteen amino acids were obtained when irradiating ices of simple molecules under non-polarised vacuum ultraviolet light. These experiments are presently extended by using the circularly polarised synchrotron radiation of the DESIRS beamline at SOLEIL.

Keywords **Biological homochirality, enantiomeric excess, carbonaceous chondrite, enantioselectivity, photolysis, photosynthesis, synchrotron radiation.**

« Celui qui n'éclate pas de rire, lorsqu'il se penche pour regarder ses pieds nus, celui-là n'a soit aucun sens de l'humour, soit aucun sens de la symétrie » (Descartes). L'asymétrie biologique n'est pas seulement macroscopique mais surtout moléculaire : les systèmes vivants n'utilisent qu'une seule des deux formes spéculaires des constituants élémentaires. C'est ainsi que les protéines ne renferment que la forme L des acides aminés.

Origine de l'homochiralité* biologique

Au titre des forces physiques chirales* susceptibles d'induire des dégradations ou des synthèses asymétriques et de conduire ainsi à des excès énantiomériques* (e.e), le rayonnement polarisé circulairement est particulièrement prometteur avec le nouvel éclairage apporté par l'analyse des météorites. Les chondrites carbonées sont des roches qui renferment entre 1,5 et 4 % de carbone, essentiellement organique [1-2]. Au nombre des milliers de molécules organiques identifiées dans la météorite de Murchison [3], il y a plus de 90 acides aminés dont huit font partie des vingt acides aminés protéiques. Bien que la plupart des acides aminés météoritiques soient sous forme racémique*, des e.e d'énantiomères L* ont été trouvés dans les météorites de Murchison (e.e 2,8-9,2 %) et Murray (e.e 1,0-6,0 %) pour six acides aminés α -méthyles. Ces acides aminés sont inconnus ou très rares dans la biosphère terrestre, de sorte que les e.e observés ne peuvent pas être attribués à une éventuelle contamination terrestre.

Les excès énantiomériques observés dans les météorites pourraient provenir d'une polarisation circulaire similaire à celle observée dans l'infrarouge dans un nuage moléculaire d'Orion [4]. Un tel rayonnement, sans doute aussi présent à courte longueur d'onde, pourrait induire dans l'UV des e.e d'acides aminés déposés ultérieurement sur la Terre primitive [5].

Glossaire

Les termes suivis d'un astérisque* dans le texte sont définis ci-dessous.

Chiralité : propriété des molécules non superposables à leur image dans un miroir plan.

Dichroïsme circulaire : différence d'absorption entre les polarisations circulaires droite et gauche pour un énantiomère donné.

Énantiomères : paire de molécules chirales, images l'une de l'autre dans un miroir plan.

Énantiosélectivité : propriété d'une réaction qui produit sélectivement un des deux énantiomères.

Excès énantiomérique : pourcentage de l'énantiomère dominant diminué du pourcentage de l'énantiomère minoritaire.

Homochiralité : propriété d'un système qui ne contient qu'un seul des deux énantiomères d'une molécule chirale.

Racémique : mélange en égale abondance des deux énantiomères d'une molécule chirale.

Le rayonnement synchrotron : un outil de choix

Afin de simuler le rayonnement UV proche et lointain (dit VUV) très présent dans l'espace interstellaire et susceptible d'induire une riche photochimie, le rayonnement synchrotron est un outil précieux. En effet, ce rayonnement obtenu en faisant circuler des électrons ultra-relativistes dans un anneau de stockage permet, sur les installations modernes pourvues d'onduleurs « exotiques », de contrôler la polarisation du rayonnement émis et d'obtenir dans certains cas une parfaite polarisation circulaire [6]. Conjugué à la forte intensité de l'émission et à son accordabilité spectrale aisée sur toute la gamme du VUV, on obtient avec les lignes de lumière telles que SU5 au Lure [7] et aujourd'hui DESIRS [8] à SOLEIL des outils uniques permettant notamment d'induire des processus photo-induits asymétriques sur des systèmes chiraux [9].

Photodécomposition d'acides aminés sous rayonnement synchrotron polarisé

Des films solides de leucine contenant des proportions équivalentes des formes L et D ont été soumis au rayonnement dans l'UV lointain polarisé circulairement de la ligne de lumière SU5 du LURE (figure). Au préalable, nous avons enregistré le spectre de dichroïsme circulaire* [10] pour pouvoir sélectionner la longueur d'onde d'irradiation la plus efficace. Un enrichissement en l'un des énantiomères de l'ordre de 2,6 % a été obtenu en irradiant à 182 nm [11], traduisant une photolyse asymétrique à cette longueur d'onde. Ces expériences se prolongent aujourd'hui sur DESIRS à SOLEIL avec l'induction d'excès énantiomériques plus importants et la généralisation du phénomène à d'autres acides aminés.



Dispositif utilisé pour exposer des films de leucine au rayonnement synchrotron polarisé de la ligne SU5 du LURE (Orsay).

Irradiation d'analogues de glaces interstellaires

Pour conforter l'hypothèse d'une synthèse d'acides aminés dans l'espace interstellaire, des mélanges de glaces d'eau, d'ammoniac, de méthanol, de monoxyde et de dioxyde de carbone ont été irradiés sous UV lointain non polarisé dans des conditions mimant celles du milieu interstellaire. Nous avons identifié seize acides aminés dont six font partie des vingt acides aminés protéiques [12-13].

L'extension en cours de ce travail consiste, en collaboration avec l'équipe de Louis d'Hendecourt (Institut d'Astrophysique Spatiale à Orsay), à réaliser des irradiations d'analogues de glaces interstellaires présentes dans les nuages moléculaires,

glaces dont la composition chimique commence à être très bien établie. Ces glaces, composées de CH₃OH, NH₃ et H₂O, sont irradiées par le rayonnement synchrotron polarisé circulairement de la ligne DESIRS de SOLEIL. Elles évoluent chimiquement vers la constitution d'un résidu organique réfractaire où l'on cherche à détecter en aval une possible synthèse asymétrique d'acides aminés. L'analyse multidimensionnelle et énantiosélective* par GCxGC/TOF-MS indique un excès énantiomérique significatif et supérieur de 1,3 % pour l'acide aminé alanine [14]. Cet excès est comparable à celui mesuré dans les météorites primitives.

Références

- [1] Pizzarello S., Shock E., The organic composition of carbonaceous meteorites: the evolutionary story ahead of biochemistry, *Cold Spring Harb. Perspect. Biol.*, **2010**, 2:a002105.
- [2] Pizzarello S., The chemistry that preceded life's origin: a study guide from meteorites, *Chem. Biodiv.*, **2007**, 4, p. 680.
- [3] Schmitt-Kopplin P., Gabelica Z., Gougeon R.D., Fekete A., Kanawati B., Harir M., Gebefuegi I., Eckel G., Hertkorn N., High molecular diversity of extraterrestrial organic matter in Murchison meteorite revealed 40 years after its fall, *Natl. Acad. Sci. USA*, **2010**, 107, p. 2763.
- [4] Fukue T., Tamura M., Kandori R., Kusakabe N., Hough J.H., Bailey J., Whittett D.C.B., Lucas P.W., Nakajima Y., Hashimoto J., Extended high circular polarization in the Orion massive star forming region: implications for the origin of homochirality in the solar system, *Orig. Life Evol. Biosph.*, **2010**, 40, p. 335.
- [5] Meinert C., Filippi J.-J., Nahon L., Hoffmann S.V., d'Hendecourt L., de Marcellus P., Bredehöft J.H., Thiemann W.H.P., Meierhenrich U.J., Photochirogenesis: photochemical models on the origin of biomolecular homochirality, *Symmetry*, **2010**, 2, p. 1055.
- [6] Nahon L., Corlier M., Peaupardin P., Marteau F., Marcouille O., Brunelle P., Alcaraz C., Thiry P., A versatile electromagnetic planar/helical crossed undulator optimized for the SU5 low energy high resolution beamline at Super-ACO, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **1997**, 396, p. 237.
- [7] Nahon L., Alcaraz C., SU5: a calibrated variable-polarization synchrotron radiation beam line in the vacuum-ultraviolet range, *Applied Optics*, **2004**, 43, p. 1024.
- [8] www.synchrotron-soleil.fr/portal/page/portal/Recherche/LignesLumiere/DESIRS
- [9] Nahon L., Garcia G., Powis I., Meierhenrich U., Brack A., Advanced search for the origin of life's homochirality: asymmetric photon induced processes on chiral compounds with far UV circularly polarized synchrotron radiation, *SPIE Proceedings: Instruments, Methods and Missions for Astrobiology X*, **2007**, 6694, p. 69403.
- [10] Meierhenrich U.J., Filippi J.-J., Meinert C., Bredehöft J.H., Takahashi J., Nahon L., Jones N.C., Hoffmann S.V., Circular dichroism of amino acids in the vacuum-ultraviolet region, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, p. 7799.
- [11] Meierhenrich U.J., Nahon L., Alcaraz C., Bredehöft J.H., Hoffmann S.V., Barbier B., Brack A., Asymmetric vacuum UV photolysis of the amino acid leucine in the solid state, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, p. 5630.
- [12] Muñoz Caro G.M., Meierhenrich U.J., Schutte W.A., Barbier B., Arcones Segovia A., Rosenbauer H., Thiemann W.H.-P., Brack A., Greenberg J.M., Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues, *Nature*, **2002**, 416, p. 403.
- [13] Meierhenrich U.J., *Amino Acids and the Asymmetry of Life – Caught in the Act of Formation*, Springer, **2008**.
- [14] De Marcellus P., Meinert C., Nuevo M., Filippi J.-J., Danger G., Deboffe D., Nahon L., Le Sergeant d'Hendecourt L., Meierhenrich U.J., Non-racemic amino acid production by ultraviolet irradiation of achiral interstellar ice analogs with circularly polarized light, *The Astrophysical Journal Letters*, **2011**, 727, p. L27.



A. Brack



U. Meierhenrich



L. Nahon

André Brack (auteur correspondant)

est directeur de recherche honoraire CNRS, Centre de Biophysique moléculaire, Orléans¹.

Uwe Meierhenrich

est professeur à l'Université de Nice-Sophia Antipolis, Laboratoire de Chimie des Molécules Bioactives et des Arômes².

Laurent Nahon

est responsable de la ligne DESIRS du synchrotron SOLEIL³.

¹ Centre de Biophysique moléculaire, CNRS, Rue Charles Sadron, F-45071 Orléans Cedex 2.

Courriel : brack@cns-orleans.fr

² Université de Nice-Sophia Antipolis, Laboratoire de Chimie des Molécules Bioactives et des Arômes, UMR 6001 CNRS, 28 avenue Valrose, F-06108 Nice Cedex 2.

Courriel : Uwe.Meierhenrich@unice.fr

³ Ligne DESIRS, Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP 48, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex.

Courriel : laurent.nahon@synchrotron-soleil.fr

Comment certaines bactéries oxydent le fer en l'absence de dioxygène

Implications pour l'environnement et la recherche de traces de vie ancienne

Karim Benzerara, Jennyfer Miot et Guillaume Morin

Résumé Les micro-organismes jouent depuis plusieurs milliards d'années un rôle majeur dans le fonctionnement chimique de la surface de la Terre en catalysant de nombreuses réactions chimiques. Cet article présente une synthèse d'études réalisées sur des bactéries capables d'oxyder du fer(II) en l'absence de dioxygène et à pH neutre. Un tel processus peut avoir des implications environnementales *via* le piégeage de métaux lourds polluants et/ou pour l'étude du fonctionnement de la biosphère ancienne, notamment lorsque l'atmosphère et les océans n'étaient pas encore oxygénés. La formation de fer(III) induite par cette oxydation bactérienne conduit à la précipitation de phases minérales qui encroûtent les cellules. Le rayonnement synchrotron et en particulier l'utilisation de la microscopie des rayons X, en offrant la possibilité de mesurer et de cartographier le degré d'oxydation du fer et la spéciation du carbone, permet de progresser de manière significative dans la compréhension des mécanismes impliqués et de discuter l'impact de ces réactions biominéralisatrices sur la vie de ces micro-organismes grâce à la caractérisation des produits finaux.

Mots-clés Microscopie, rayonnement synchrotron, bactéries, état d'oxydation du fer, biominéralisation.

Abstract **How some bacteria can oxidize iron in the absence of dioxygen: implications for environmental science and the search of ancient traces of life**

Microorganisms have significantly impacted global chemical cycles on the Earth for several billions of years by catalyzing numerous chemical reactions. This article presents a review of studies performed on bacteria that can oxidize Fe(II) in the absence of dioxygen and at neutral pH. Such a process might have major environmental implications such as trapping of pollutant heavy metals and/or implications for the study of the ancient biosphere, when oceans and atmosphere were not oxygenated yet. The formation of Fe(III) induced by this bacterial oxidation leads to the precipitation of mineral phases that encrust cells. The use of synchrotron radiation, and in particular X-ray microscopy, by offering the capability to measure and map iron redox state and carbon speciation allows significant progress on the understanding of the mechanisms involved. The characterization of final products finally questions the impact of these biomineralizing reactions on the survival of microorganisms.

Keywords Microscopy, synchrotron radiation, bacteria, iron redox state, biomineralization.

Les micro-organismes jouent un rôle majeur dans le fonctionnement chimique de la surface de la Terre : ils peuvent catalyser de nombreuses réactions impliquant la quasi-totalité des éléments chimiques du tableau périodique et représentent une biomasse importante et diversifiée partout à la surface de la Terre, même dans les environnements les plus hostiles [1-2]. Enfin, ils sont présents sur Terre depuis peut-être plus de 3,8 milliards d'années (Ga). Le rôle du vivant a été rapidement admis pour des transformations chimiques d'ampleur globale comme l'oxygénation des océans et de l'atmosphère par la photosynthèse oxygénique il y a environ 2,3 Ga [3-4]. Cette transformation a conduit à une modification profonde de la spéciation et de la mobilité de nombreux éléments chimiques et a induit un tournant décisif dans le cours de l'histoire de la vie.

L'implication du vivant dans d'autres processus géochimiques a été en revanche plus longue à découvrir, notamment du fait de notre connaissance trop limitée de l'extraordinaire biodiversité des micro-organismes. Par exemple, l'existence de métabolismes bactériens catalysant l'oxydation du fer en conditions anoxiques (absence de dioxygène) et en milieu neutrophile (pH = 7) n'a été découverte qu'il y a quinze ans [5]. Certaines bactéries sont ainsi capables d'utiliser la lumière pour oxyder le Fe(II) en Fe(III) et réduire le CO₂ en carbone organique selon une photosynthèse qui ne produit pas d'O₂ [5]. D'autres catalysent l'oxydation de Fe(II) couplée à la réduction de nitrates [6]. Cette dernière réaction, thermodynamiquement favorable dans les conditions de l'environnement, est très lente en l'absence de bactéries. L'existence de tels métabolismes a plusieurs implications majeures [7] : ces micro-organismes

offrent un premier potentiel de dépollution en réduisant les nitrates en N_2 . Le Fe(III) étant très insoluble à pH neutre, ces métabolismes conduisent de plus à la formation d'oxydes et d'oxyhydroxydes de fer qui piègent par adsorption divers métaux lourds polluants dans les sols et cours d'eau, offrant ainsi un potentiel de dépollution supplémentaire [8-10]. Enfin, l'étude de tels métabolismes bactériens ouvre une fenêtre sur le fonctionnement de la biosphère d'il y a plusieurs milliards d'années lorsque l'atmosphère terrestre ne contenait pas de dioxygène et que les océans étaient riches en Fe(II) dissous.

Pourtant notre compréhension du fonctionnement de ces organismes reste très imparfaite. Où l'oxydation se produit-elle par rapport aux structures cellulaires ? Les cellules accommodent-elles ou non la production de composés hautement insolubles, et si oui, comment ? C'est grâce à l'apport unique du rayonnement synchrotron couplé à des études en microscopie électronique et des approches de microbiologie que nous avons pu apporter des réponses à ces questions.

Méthodologie et résultats

Nous avons utilisé une souche bactérienne isolée à partir de sédiments lacustres anoxiques, cultivée dans un milieu contenant des nitrates (10 mM) et du Fe(II) dissous (5,4 mM). Ces bactéries dites Gram- ont une paroi composée de deux membranes phospholipidiques. Un échantillon témoin du même milieu non inoculé montre qu'il n'y a pas d'oxydation du Fe(II). En revanche, en présence de bactéries, le Fe(II) est oxydé entièrement en trois jours environ et précipite sous la forme d'un dépôt minéral orangé. Les analyses à l'échelle macroscopique montrent que la diminution de la concentration de Fe(II) en solution est anti-corrélée à l'augmentation de biomasse. Bien qu'intéressante, cette approche macroscopique ne fournit cependant que peu d'informations sur les mécanismes impliqués. Pour aller plus loin, nous avons donc cartographié à l'échelle submicrométrique le Fe(II) et le Fe(III) et observé les relations spatiales avec les cellules.

Le défi méthodologique était important. Une seule technique permettait de le relever : la microscopie X qui utilise la lumière produite par le rayonnement synchrotron dans le domaine spectral des rayons X de basse énergie [11]. Il s'agit d'une microscopie en transmission avec une résolution spatiale de 25 nm qui permet de résoudre facilement les structures cellulaires (une cellule mesure environ 500 nm x 1-2 μ m). Elle permet de plus d'obtenir, pour chaque pixel d'une image, un spectre d'absorption des rayons X qui renseigne sur la spéciation des éléments présents. Il est possible de sonder le seuil K du carbone (280-320 eV) et d'obtenir ainsi la distribution de différents polymères bactériens. Sur les mêmes zones, il est aussi possible de sonder les seuils $L_{2,3}$ du fer (700-740 eV) et de cartographier le Fe(II) et le Fe(III). Enfin ces échantillons, extrêmement sensibles à l'oxydation par le dioxygène de l'air, peuvent être étudiés dans des conditions anoxiques et avec peu de dégâts dus à l'irradiation.

Les analyses réalisées à différents temps d'incubation ont montré plusieurs choses [12-13] : premièrement, une partie du fer est oxydée au niveau des cellules et conduit à la précipitation dans les parois bactériennes de phases riches en fer avec une valence mixte (Fe(II) et Fe(III)) dans un premier temps, puis entièrement oxydé (figure 1). Ceci est en accord avec les travaux des généticiens qui pensent que l'oxydation du fer est catalysée par des enzymes situées sur la membrane interne de ces bactéries. De manière plus étonnante, nous

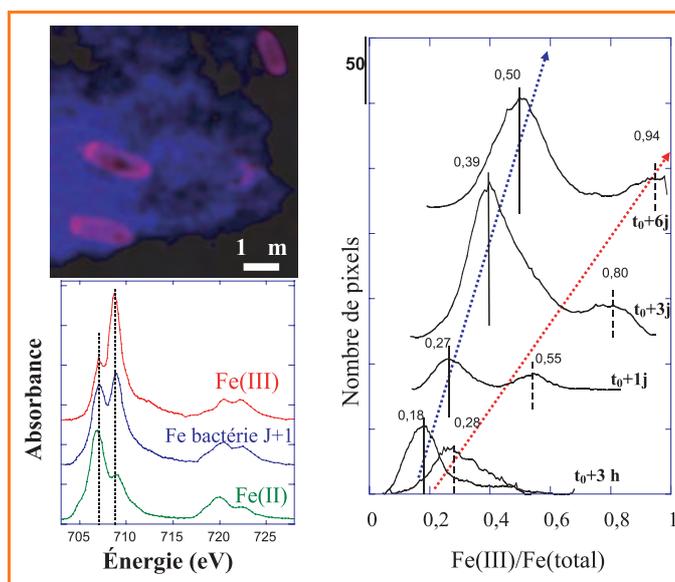


Figure 1 - Analyses en « scanning transmission X-ray microscopy » (STXM) aux seuils $L_{2,3}$ du fer de cultures de bactéries ferroxydantes.

En haut à gauche : cartographie du Fe(II) en bleu et du Fe(III) en rouge. Trois cellules sont visibles dans un précipité diffus. En bas à gauche : spectres XANES aux seuils $L_{2,3}$ du fer. Les spectres de composés de référence contenant 100 % de Fe(II) et 100 % de Fe(III) apparaissent respectivement en vert et en rouge et sont normalisés à la même quantité de fer. Un spectre pris pour exemple sur une cellule après un jour de culture est montré en bleu. On peut le modéliser par une combinaison linéaire des deux spectres de référence et obtenir ainsi la proportion de Fe(II) et de Fe(III). La cartographie en haut à gauche est obtenue par une telle modélisation faite sur chaque pixel de l'image.

À droite : évolution au cours du temps (3 h, 1 j, 3 j, 6 j) de la distribution sur les images des valeurs de l'état d'oxydation du fer. En abscisse sont reportées les valeurs de l'état d'oxydation du fer et en ordonnées le nombre de pixels pour une valeur d'oxydation donnée. À chaque temps, on observe deux pics : le premier correspond aux pixels des précipités de fer extracellulaires et le second aux pixels des précipités de fer sur les bactéries. Les droites en bleu et en rouge représentent les évolutions moyennes des états d'oxydation du fer au cours du temps pour le fer des précipités extracellulaires et le fer des précipités sur les cellules, respectivement.

avons montré que du Fe(III) apparaissait aussi à une vitesse plus lente en dehors des cellules malgré la très faible solubilité du Fe(III) à pH neutre [13]. Trois hypothèses ont été proposées : 1) les cellules exportent du Fe(III) de leur paroi vers l'extérieur grâce à des molécules complexant le Fe(III) ; 2) le Fe(III) du milieu extérieur provient de la lyse de cellules préalablement encroûtées ; enfin, 3) les cellules produisent un oxydant diffusible qui oxyde le Fe(II) loin des cellules. Les nitrites par exemple, produits par réduction partielle des nitrates, peuvent oxyder le Fe(II) très rapidement.

Nous avons enfin pu montrer en couplant microscopie X et microscopie électronique en transmission que les cellules encroûtées contiennent des protéines sous forme de globules encapsulés par les phases minérales riches en fer (figure 2). La cryomicroscopie électronique en transmission (observation des échantillons congelés dans la glace amorphe) ainsi mise en œuvre s'est révélée très complémentaire de la microscopie X en offrant des images avec une très forte résolution spatiale permettant de visualiser les protéines individuellement et une excellente préservation de ces structures. En retour, la microscopie X permet d'identifier la nature protéique de ces structures. Au final, cette observation suggère que les structures bactériennes ainsi protégées très finement à nanoéchelle par des minéraux pourraient résister à la dégradation pendant un long intervalle de temps et fournir un cas de fossilisation très précoce. De tels objets offrent ainsi une opportunité unique de mieux comprendre l'origine et la nature des fossiles de micro-organismes [14].

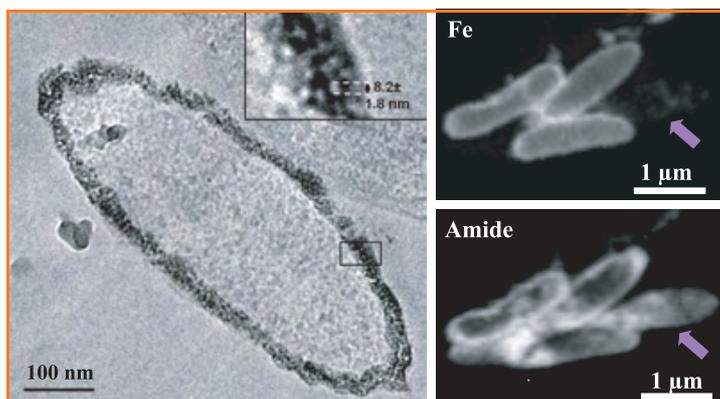


Figure 2 - À gauche : image en cryomicroscopie électronique en transmission d'une coupe de cellule encroûtée par les phases riches en fer. Celles-ci se forment initialement au niveau de la paroi et apparaissent denses aux électrons. L'agrandissement d'une portion de la paroi montre la présence de globules d'environ 8,2 nm de diamètre, qui sont peu denses aux électrons et qui par comparaison avec les données de microscopie X sont interprétés comme des globules de protéines.

À droite, en haut : cartographie STXM du fer, trois cellules sont visibles ; en bas : cartographie STXM du carbone présent dans les fonctions amides, c'est-à-dire au premier ordre les protéines. Une quatrième cellule apparaît, ce qui suggère qu'elle n'est pas encroûtée par le fer. On remarque que la distribution des protéines est relativement homogène dans la cellule non encroûtée alors que les protéines sont concentrées sur le pourtour des cellules encroûtées. En comparant les données STXM et MET, on déduit que les protéines sont concentrées dans la paroi encroûtée des cellules sous la forme de globules nanométriques.

Conclusions

L'analyse par microscopie X de la bio-oxydation du fer apporte des résultats sans précédents qui complètent et alimentent les études effectuées par des approches de génétique et de biochimie. Ces résultats montrent qu'il n'est pas facile de diagnostiquer l'intervention du vivant par de simples observations de microscopie « classique ». En effet, seule une partie du fer oxydé par les bactéries est au final liée spatialement aux structures cellulaires.

Le recours à la microscopie X synchrotron est indispensable pour déterminer que l'oxydation du Fe(II) intracellulaire et celle du Fe(II) extracellulaire se font à des vitesses différentes. Le rayonnement synchrotron par sa très grande brillance permet d'obtenir un faisceau fin, focalisable et monochromatique, apportant une contribution essentielle à ce sujet et à bien d'autres que nous n'avons pu discuter ici [15]. Bien sûr, une technique ne peut tout résoudre et nous avons évoqué la très intéressante complémentarité avec d'autres outils comme la microscopie électronique en transmission.

Plusieurs questions restent ouvertes : les cellules sont-elles tuées par cette précipitation ? Si oui, le recours à ces organismes pour dépolluer pourrait alors n'avoir qu'une efficacité réduite du fait de la durée de vie limitée du système. Nous avons constaté que d'autres micro-organismes capables de catalyser l'oxydation du Fe(II) dans les mêmes conditions ne s'encroûtent pas et forment uniquement des précipités extracellulaires [16]. L'aventure scientifique conduisant à comprendre les différences génétiques entre ces espèces reste donc complètement ouverte.

Références

- [1] Whitman W.B., Coleman D.C., Wiebe W.J., Prokaryotes: the unseen majority, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **1998**, 95, p. 6578.
- [2] Williams J.P., Hallsworth J.E., Limits of life in hostile environments: no barriers to biosphere function?, *Environmental Microbiology*, **2009**, 11, p. 3292.
- [3] Schidlowski M., A 3,800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary-rocks, *Nature*, **1988**, 333, p. 313.
- [4] Blank C.E., Sanchez-Baracaldo P., Timing of morphological and ecological innovations in the cyanobacteria: A key to understanding the rise in atmospheric oxygen, *Geobiology*, **2010**, 8, p. 1.
- [5] Ehrenreich A., Widdel F., Anaerobic oxidation of ferrous iron by purple bacteria, a new-type of phototrophic metabolism, *Applied and Environmental Microbiology*, **1994**, 60, p. 4517.
- [6] Straub K.L., Benz M., Schink B., Widdel F., Anaerobic, nitrate-dependent microbial oxidation of ferrous iron, *Applied and Environmental Microbiology*, **1996**, 62, p. 1458.
- [7] Benzerara K., Miot J., Morin G., Ona-Nguema G., Skouri-Panet F., Férard C., Significance, mechanisms and environmental implications of microbial biomineralization, *C.R. Geoscience*, **2011**, 343, p. 160.
- [8] Morin G., Calas G., Arsenic in soils, mine tailings, and former industrial sites, *Elements*, **2006**, 2, p. 97.
- [9] Hohmann C., Winkler E., Morin G., Kappler A., Anaerobic Fe(II)-oxidizing bacteria show As resistance and immobilize As during Fe(III) mineral precipitation, *Environmental Science and Technology*, **2010**, 44, p. 94.
- [10] Hohmann C., Morin G., Ona-Nguema G., Guigner J.M., Brown Jr. G.E., Kappler A., Molecular-level modes of As binding to Fe(III) (oxyhydr)oxides precipitated by the anaerobic nitrate-reducing Fe(II)-oxidizing *Acidovorax* sp. strain BoFeN1, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2011**, 75, p. 4699.
- [11] Benzerara K., Yoon T.H., Tylliszczak T., Constantz B., Spormann A.M., Brown Jr. G.E., Scanning transmission X-ray microscopy study of microbial calcification, *Geobiology*, **2004**, 2, p. 249.
- [12] Miot J., Benzerara K., Morin G., Kappler A., Bernard S., Obst M., Férard C., Skouri-Panet F., Guigner J.M., Posth N., Galvez M., Brown Jr. G.E., Guyot F., Iron biomineralization by neutrophilic iron-oxidizing bacteria, *Geochimica Cosmochimica Acta*, **2009**, 73, p. 696.
- [13] Miot J., Benzerara K., Morin G., Bernard S., Beyssac O., Larquet E., Ona-Nguema G., Kappler A., Guyot F., Transformation of vivianite by anaerobic nitrate-reducing iron-oxidizing bacteria, *Geobiology*, **2009**, 7, p. 373.
- [14] Benzerara K., Miot J., Biomineralisation mechanisms, *Origins and Evolution of Life: An Astrobiological Perspective*, M. Gargaud, P. López-Garci, H. Martin (eds), Cambridge University Press, **2010**.
- [15] Benzerara K., Tylliszczak T., Brown Jr. G.E., Study of interactions between microbes and minerals by scanning transmission X-ray microscopy (STXM), *Proceedings XAFS13, AIP Conf. Proc.*, **2007**, p. 726.
- [16] Miot J., Benzerara K., Obst M., Kappler A., Hegler F., Bouchez C., Guyot F., Morin G., Extracellular iron biomineralization by photoautotrophic iron-oxidizing bacteria, *Applied and Environmental Microbiology*, **2009**, 75, p. 5586.



K. Benzerara



G. Morin



J. Miot

Karim Benzerara (auteur correspondant) est chargé de recherche CNRS et **Guillaume Morin**, directeur de recherche CNRS, à l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC)*.

Jennyfer Miot est post-doctorante au Laboratoire de réactivité et chimie des solides (LRCS) à Amiens**.

* Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés, Tour 22-23, 4^e étage, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05.

Courriels : karim.benzerara@impmc.jussieu.fr ;

guillaume.morin@impmc.upmc.fr

** Courriel : jennyfermiot@yahoo.fr

Le synchrotron pour la connaissance et la préservation du patrimoine culturel

Philippe Walter

Le rayonnement synchrotron joue un rôle de plus en plus important dans les études scientifiques relatives aux matériaux du patrimoine culturel. Il permet d'associer différents types d'analyses dans un même dispositif expérimental pour fournir des informations décisives au sujet des transformations artificielles ou naturelles des matériaux anciens ; on peut ainsi identifier leur nature, les techniques de fabrication, l'origine des matières premières et comprendre l'altération des ingrédients. Ces analyses aident aussi à définir des protocoles de restauration, les conditions optimales pour la préservation des œuvres et des monuments ou leur protection sur le long terme grâce à l'application de revêtements organiques formant des couches de passivation. Des approches analytiques croisées et multi-échelles sont nécessaires ici dans la mesure où ces matériaux anciens ont été élaborés à un moment donné par un artiste ou un artisan, avec des matières souvent hétérogènes et impures. Ces matériaux sont donc complexes et variables ; ils nécessitent une description précise de l'état final de la matière (celle qui est entre nos mains) pour comprendre son état original.

Les trois articles qui suivent illustrent ce propos sur des cas très différents car ils concernent le bois, les métaux et les pigments minéraux. Aujourd'hui, c'est une très vaste gamme de matériaux anciens qui sont étudiés grâce aux analyses par rayonnement synchrotron. La variété et la qualité des données accessibles par les rayonnements X, UV et infrarouge, ainsi que les résolutions spatiales variables – submicro-métrique pour l'étude de prélèvements ou plus large lorsqu'on aborde l'analyse d'une œuvre entière – ont fortement amélioré nos capacités d'étude. L'usage du rayonnement synchrotron ne se limite pas à l'emploi des techniques de caractérisation par rayons X. Il a été bien montré que la microscopie infrarouge offre des possibilités très intéressantes de caractérisation moléculaire de matières organiques ou hybrides organique-minéral [1]. Des échantillons minuscules et très hétérogènes de la peau et des cheveux des momies, de peintures à l'huile ou de vernis des violons de Stradivarius sont étudiés ainsi pour identifier les matières principales, leurs organisations moléculaires et supramoléculaires, ainsi que leur vieillissement. Les techniques de fluorescence sous UV ou de dichroïsme circulaire commencent à compléter ces approches pour les études de substances naturelles organiques.

L'attractivité du rayonnement synchrotron est aussi très liée à la possibilité de créer des cartes de répartition chimique – élémentaire, structurale ou moléculaire – des matériaux afin d'aborder la complexité de la matière. La première réalisation de l'image chimique élémentaire complète d'un tableau que Vincent van Gogh a peint sur une de ses œuvres antérieures marque une révolution dans la perception scientifique des œuvres d'art [2]. La qualité des données et la richesse de l'information surpassent ce qui pouvait être obtenu précédemment avec des techniques conventionnelles de

radiographie par rayons X ou de réflectométrie infrarouge. Il ne faudra certainement pas attendre beaucoup de temps avant de voir se réaliser des images d'une telle précision que chaque trace de pinceau et chaque grain de pigment pourront être visibles et témoigneront des gestes de l'artiste au cours de la création de l'œuvre. D'autres approches permettent d'appréhender la complexité de la matière à partir de données de spéciation ou cristallographiques. L'intensité et la qualité du faisceau de rayons X permet des mesures précises de composition minéralogique et l'analyse de la microstructure des cristaux, indice par exemple des techniques de préparation des pigments par broyage ou synthèse chimique. Nous sommes là aussi passés en quelques années d'analyse globale d'échantillons hétérogènes à des mesures résolues spatialement en deux ou trois dimensions, en adaptant notamment les techniques de tomographie à la diffraction des rayons X [3].

Cet apport du synchrotron à l'étude et à la conservation de notre patrimoine a fortement évolué en France depuis une dizaine d'années grâce à une importante structuration des activités sous l'impulsion d'un groupement de recherche CNRS (GdR 2762 « Matériaux du patrimoine et synchrotron SOLEIL », 2004-2007), puis de la création d'une unité CNRS auprès du synchrotron SOLEIL (IPANEMA). Ces actions ont permis d'ouvrir l'accès des lignes de faisceau de l'ESRF, de SOLEIL et des autres installations européennes et américaines à un plus grand nombre d'utilisateurs et de faire comprendre toute leur complémentarité avec les instruments portables d'analyse qui permettent de travailler dans les musées et les sites archéologiques, les méthodes analytiques classiques et les outils semi-lourds de laboratoire comme l'accélérateur de particules AGLAE installé au Palais du Louvre.

- [1] Cotte M., Dumas P., Taniguchi Y., Checroun E., Walter P., Susini J., Recent applications and current trends in cultural heritage science using synchrotron-based Fourier transform infrared microspectroscopy, *C.R. Phys.*, **2009**, 10(7), p. 590.
- [2] Dik J., Janssens K., Van Der Snickt G., van der Loeff L., Rickers K., Cotte M., Visualization of a lost painting by Vincent van Gogh using synchrotron radiation based X-ray fluorescence elemental mapping, *Anal. Chem.*, **2008**, 80, p. 6436.
- [3] Bleuet P., Welcomme E., Dooryhee E., Susini J., Hodeau J.L., Walter P., Probing the structure of heterogeneous diluted materials by diffraction tomography, *Nature Materials*, **2008**, 7(6), p. 468.



Philippe Walter

est directeur de recherche au CNRS, co-directeur du Laboratoire du Centre de recherche et de restauration des musées de France*.

* Laboratoire du Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF), CNRS-UMR 171, 14 quai François Mitterrand, F-75001 Paris.
Courriel : philippe.walter@culture.gouv.fr

How X-rays are helping defeat the effects of micro-organisms in the preservation of *Mary Rose*

Alan V. Chadwick, Aaron Berko, Eleanor J. Schofield, A. Mark Jones, J. Frederick W. Mosselmans and Andrew D. Smith

Abstract This article presents a brief overview of the role synchrotron-based X-ray techniques are playing in the preservation of the *Mary Rose*, a 16th century English warship. The particular problem facing the conservators is the effects of sulfuric acid in the wood formed from sulfur compounds which originate from microbial activity.

Keywords Cultural heritage, wreck, micro-organisms, sulphur compounds, preservation, synchrotron radiation.

Résumé Comment les rayons X aident à lutter contre les effets des micro-organismes pour préserver le *Mary Rose*

Cet article montre le bénéfice de l'utilisation des rayonnements synchrotrons dans la préservation du *Marie Rose*, un navire de guerre anglais datant du XVI^e siècle, notamment pour le problème particulier que sont pour le bois les effets des composés soufrés induits par des micro-organismes, problème auquel sont confrontés les conservateurs.

Mots-clés Patrimoine culturel, épave, micro-organismes, composés soufrés, préservation, rayonnement synchrotron.



The recovered hull of the *Mary Rose* on display in Portsmouth (England). The model of the archer (on the weather deck) provides an impression of the ship's size.

The *Mary Rose* was the flagship of the English fleet and a favourite of King Henry VIII. In 1516, the year of her launch, she represented the state-of-the art in naval ships as she was fitted with gun-ports and newly developed heavy guns [1]. She was involved in wars with France, Scotland and Brittany and on 17th July 1545 she sank, losing some 500 men, in an engagement with the French invasion fleet in the estuary of the River Solent, just outside Portsmouth Harbour. The reason for the sinking is a mystery, although there is no evidence that it was due to French gun fire.

The wreck remained partially covered in silt on the seabed until it was re-discovered in 1971. The silt protected the

timbers from wood-boring sea-life and the anoxic conditions prevented oxidation of the wood. In a complex engineering operation, the wreck was successfully raised in 1982 and moved to a preservation site in the Historic Dockyard at Portsmouth. Almost the whole starboard side of the original ship (length 32 m and breadth 12 m) with nearly half the decks,



A recovered Tudor knife handle.

The picture on the left shows mineral accretions due to the sulfur problem. The accretions are concentrated around the position of the steel blade, which has corroded away. The picture on the right is the same handle after treatment with an iron chelating agent.

cabins and ancillary structures were recovered. Along with the wreck, some 20,000 artefacts have also been recovered which represent a unique perspective of life at sea in Tudor England. The wreck is currently in the process of conservation, which involves spraying with aqueous solutions of polyethylene glycol, a waxy polymer, which impregnates the wood and provides mechanical integrity. The ship will then be dried and exhibited in a newly built museum in 2012. During the conservation, some of the timbers and wooden artefacts were found to develop surface discolouration and mineral deposits which were evidence of the “sulfur problem”, a known effect in water-logged archaeological timbers.

The sulfur problem

The sulfur problem was first observed on timbers of the *Vasa*, a 16th century Swedish warship raised from Stockholm Harbour and currently on display in a Stockholm museum. It results from the formation of sulfuric acid from reduced sulfur compounds in the timbers which then attacks the wood and can lead to mechanical breakdown. There are a range of reduced sulfur compounds in the timbers (elemental sulfur, thiols, cystine, cysteine, etc.) originating from the actions of micro-organisms. In the anoxic conditions of the sea-bed, the micro-organisms metabolise sulfur compounds in the polluted harbour waters to produce hydrogen sulfide which can react with organic matter. The hydrogen sulfide also reacts with corroding iron artefacts in the wreck (nails, bolts, knives, arrow heads, etc.) to form iron sulfides. It has been estimated that the *Mary Rose* hull contains about two tonnes of sulfur in various forms. Once a wreck is raised the moist, oxygen-rich conditions of the atmosphere lead to the oxidation of the reduced sulfur compounds to form sulfuric acid. The reaction pathways are complex and can be both abiotic and biotic as sulfur-oxidising micro-organisms will also produce sulfuric acid. The problem is exacerbated in iron rich regions as iron is believed to catalyse the production of sulfuric acid. For the conservator the challenges are firstly to understand the underlying processes and secondly to develop a remediation strategy which has to provide long-term protection for the timbers.

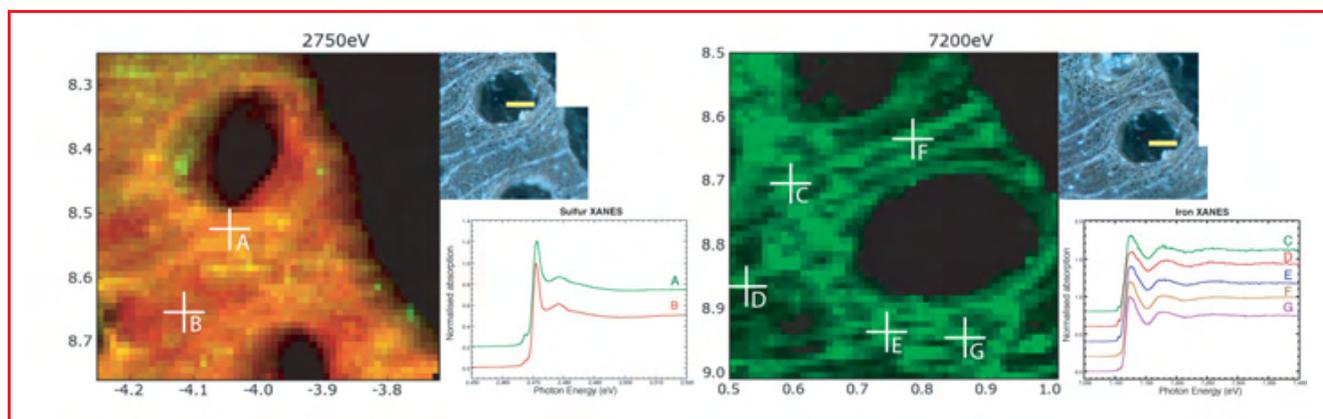
The role of synchrotron techniques

Since the early 1990's, synchrotron based experiments have increasingly been used in the investigation of problems

related to art, archaeology and cultural heritage [2]. The range of advanced synchrotron-based analytical techniques is playing a major role in combating the sulfur problem and we have been using them in studies of the *Mary Rose*. The work has involved experiments at a number of synchrotrons including Daresbury SRS, Diamond Light Source, ESRF, Swiss Light Source, Stanford Synchrotron Radiation Light Source and SOLEIL, using instruments that are optimised for specific techniques, *i.e.* microscopy, spectroscopy, X-ray fluorescence (XRF), diffraction, etc.

A key piece of information in understanding the processes underlying the sulfur problem is the speciation of iron and sulfur in the timbers. X-ray absorption spectroscopy (XAS) has been pivotal in yielding these data. In XAS the absorption of X-rays by a sample is measured as the incident beam energy is scanned across the absorption edge, *i.e.* the energy for photoemission of a core (K or L shell) electron for an atom in the sample, and is characteristic for each element. The XAS region is usually considered in two regions. The extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) extends some hundreds of eV beyond the edge and contains oscillations due to the interference effects created by the out-going photoelectron wave and that part of the wave which is back-scattered by surrounding atoms. The frequency and magnitude of the oscillations provide detailed information on the local structure around the atom, *i.e.* the distance and nature of the local coordinating atoms. The X-ray absorption near edge structure (XANES) is the region at the edge and extending out a few tens of eV beyond the edge. The edge position is dependent on the formal charge on the atom and the spectral features just beyond the edge depend on the local electronic structure around the atom. The XANES spectra for sulfur compounds show a range of edge shifts (changing linearly as the oxidation state moves from -2 to +6) and are rich in features.

Thus the sulfur species have been identified and quantified in both freshly raised timbers and timbers exposed to the normal atmosphere for many years, providing some insights into the oxidation processes. Similar information on the iron compounds has been gained from iron XANES experiments. Simple sulfur K-edge XANES experiments on cores taken from the timbers have shown that sulfate formation occurs at the surface of the timbers. Utilising XAS within synchrotron X-ray microprobe experiments have been crucial in locating and correlating the various iron and sulfur compounds and their spatial distribution in the wood structure with micron resolution.



Synchrotron micro XRF maps of a section of *Mary Rose* timber of sulfur (left) and iron (right) along with the corresponding optical micrographs (the scale bar is 100 micron).

The insets are the corresponding XANES plots from selected locations. The iron spectra are indicative of iron oxide. The sulfur spectra are indicative of the organosulfur compound in the mid-lamella regions. The maps were collected at the Diamond Light Source.

For example, the organic sulfur compounds are found predominantly in the mid-lamella regions, the Fe(II) sulfide (pyrite) is in the form of grains (their identity confirmed by EXAFS) on the inner cell walls and Fe(III) has been found within the cell walls but not correlated with sulfur. This information gives clues as to the nature of the oxidation mechanisms.

Future prospects

Currently our work is focussing on possible methodologies to remediate the sulfur problem, in which the removal or passivation of iron species is crucial. The removal of the organic sulfur compounds is not considered feasible as it would involve solvents that would damage the wood. We have been assessing the effectiveness of a range of iron chelating agents, antioxidants and surface barriers. Several common chelating agents are effective in iron removal, however there are questions to be resolved concerning efficiency, cost and time. XAS measurements are being used to monitor the effect on the speciation and location of the iron compounds that are removed from the timbers. Future work is planned to study the kinetics of the removal process in detail by using quick XAS measurements, where the spectra are collected on a time scale of seconds, compared to ~ 30 minutes for conventional XAS. Other areas that we are exploring are the activity of sulfur oxidising microbes, which are large enough to resolve in synchrotron microfocus experiments. The interest here is the location and biochemical activity of these organisms as they provide another route to sulfuric acid in the timbers. Thus synchrotron investigations will continue to play an important role in this battle to conserve this unique historic artefact.

References

[1] The detailed history of the *Mary Rose* project and information on visiting the museum can be found at www.maryrose.org.

[2] The interested reader can find more details in : *Physical Techniques in the Study of Art, Archaeology and Cultural Heritage*, vol. 2, D. Creagh, D. Bradley (eds), Elsevier, 2007, chap. 1 and 2; *Heritage Microbiology and Science*, E. May, A.M. Jones, J. Mitchell (eds), Royal Society of Chemistry, 2008, p. 128-143; Cotte M., Susini J., Janssens D.J., Synchrotron-based X-ray absorption spectroscopy for art conservation: looking back and looking forward, *Accounts of Chemical Research*, 2010, 43, p. 705.



A.V. Chadwick



A. Berko



E.J. Schofield



A.M. Jones



Alan V. Chadwick (corresponding author) is professor, **Aaron Berko**, chemistry postgraduate student, and **Eleanor J. Schofield**, research associate, at the School of Physical Sciences, University of Kent¹.

A. Mark Jones is head of collections at the Mary Rose Museum, Portsmouth² and visiting professor at the University of Kent.

J.F.W. Mosselmans

is principal beamline scientist at the Diamond Light Source, Didcot³.

Andrew D. Smith is principal beam line scientist at the STFC-Daresbury Laboratory, Warrington⁴.



A.D. Smith

¹ Functional Materials Group School of Physical Sciences, University of Kent, Canterbury, Kent CT2 7NH (United Kingdom).

Email: A.V.Chadwick@kent.ac.uk; ab361@kent.ac.uk; eleanor.schofield@gmail.com

² The Mary Rose Trust, HM Naval Base, Portsmouth, PO1 3LX (United Kingdom).

Email: m.jones@maryrose.org

³ Diamond Light Source, Didcot, OX11 0DE (United Kingdom).

Email: fred.mosselmans@diamond.ac.uk

⁴ STFC-Daresbury Laboratory, Warrington, Cheshire, WA4 4AD (United Kingdom).

Email: a.d.smith@dl.ac.uk

Les nouvelles parutions en chimie chez EDP Sciences

Le tableau périodique - Son histoire et sa signification

E. Scerri

ISBN : 978-2-7598-0482-5

380 pages - 59 €



Électrochimie des solides

Exercices corrigés avec rappels de cours

A. Hammou et S. Georges

ISBN : 978-2-7598-0658-4

285 pages - 35 €



Retrouvez et commandez ces ouvrages sur
www.edition-sciences.com



Évaluer la résistance à la corrosion des métaux du patrimoine

Étude de la réactivité des couches épaisses en corrosion atmosphérique du fer

Judith Monnier, Delphine Vantelon, Solenn Reguer et Philippe Dillmann

Résumé

Que ce soit à des fins architecturales ou artistiques, le fer et les aciers sont des métaux largement employés dans le domaine du patrimoine. L'entretien et la conservation des structures et objets réalisés en métaux ferreux nécessitent de connaître les processus de dégradation sur le très long terme. L'étude présentée ici se focalise sur la compréhension des systèmes de corrosion développés en conditions atmosphériques sous abri sur des durées multiséculaires. Une méthodologie analytique couplant des techniques classiques de laboratoire (microscopie électronique, diffraction des rayons X, microspectrométrie Raman) à l'utilisation de microfaisceaux synchrotrons a été développée. La combinaison de la microfluorescence X et de la microspectroscopie d'absorption des rayons X au seuil du fer et du phosphore – ce dernier élément étant susceptible de jouer un rôle protecteur en corrosion atmosphérique – a permis d'une part de caractériser les phases en présence dans le système de corrosion et d'autre part d'éclairer de manière significative, par la détermination de la distribution et de la spéciation du phosphore, l'éventuelle interaction de ce dernier avec les composés oxydés du fer. Le phosphore est complexé avec les produits de corrosion dans l'ensemble du système altéré, mais ne forme pas de phosphate de fer peu ou prou cristallisé comme cela a pu être mentionné dans la littérature.

Mots-clés

Patrimoine culturel, fer, phosphore, corrosion, rayonnement synchrotron, XANES, EXAFS, fluorescence X.

Abstract

Evaluating the corrosion resistance of ancient metallic artefacts: reactivity of thick layers in the iron atmospheric corrosion process

Iron based alloys are largely used in ancient structures, whether for architectural or artistic purposes. In this framework, the corrosion processes occurring on very long term have to be known to safely conserve those iron-based structures and objects. The present study focuses on the characterization of atmospheric corrosion systems developed on very long term (e.g. several hundred years). In particular, the behavior of phosphorus has been investigated as it could improve the corrosion resistance of iron-based structures. A specific methodology has been applied, using both the conventional laboratory techniques (electronic microscopy, X-rays diffraction and Raman microspectroscopy) and synchrotron microbeams. The combination of micro X-rays fluorescence and micro X-rays absorption spectroscopy at the iron and phosphorus K-edges enables to identify the phases present in the corrosion system. Moreover, the distribution and the speciation of phosphorus in the system give information about the interaction between phosphorus and iron corrosion products: phosphorus may be complexed with the iron corrosion products in the whole system, but does not form iron phosphates as it has been mentioned in the literature.

Keywords

Ancient iron artefacts, phosphorus, corrosion, synchrotron radiation, XANES, EXAFS, X-rays fluorescence.

Parmi les nombreux matériaux métalliques qui entrent dans la composition d'éléments du patrimoine, le fer et ses alliages (aciers, fontes) sont les plus fréquemment rencontrés. En effet, les métaux ferreux sont présents dans beaucoup d'objets du patrimoine archéologique, monumental, ethnologique, jusque dans le domaine de l'art contemporain. En ce qui concerne le patrimoine bâti, on les rencontre dans de nombreux types d'architectures à travers les époques et en particulier dans les cathédrales gothiques médiévales – il a été montré récemment que le fer y a toujours été employé massivement dès la construction [1] –, dans la statuaire monumentale ou dans les ouvrages d'art (la tour Eiffel par

exemple). C'est assurément dans le patrimoine technique et industriel qu'il est le plus largement rencontré. C'est pourquoi les professionnels du patrimoine cherchent des solutions pour assurer la conservation de ce matériau sur le long terme. Or l'une des principales sources de dégradation des métaux ferreux est la corrosion aqueuse, du fait de la faible stabilité thermodynamique du fer métallique dans les conditions usuelles. C'est la raison pour laquelle, afin de mettre en place des méthodes de diagnostic fiables concernant les cinétiques de corrosion, mais également afin de développer des traitements efficaces de protection répondant aux normes exigées par la conservation des objets du patrimoine – en particulier

l'absence de modification de l'aspect visuel [2] –, il est nécessaire de comprendre les mécanismes mis en jeu à l'échelle des couches de produits de corrosion, plus ou moins protectrices, formées sur les objets.

Parmi les formes de corrosion aqueuse, celle sous atmosphère est l'une des plus fréquemment rencontrées [3], que ce soit dans les réserves de musées ou dans les monuments anciens. Dans ce cas, le cycle humidification-séchage contrôle la condensation et l'évaporation de l'électrolyte à la surface du métal. Différentes étapes du cycle ont été identifiées, et notamment, au cours de l'humidification en début de cycle, l'oxydation du métal est causée par la réduction des phases ferriques présentes dans les couches de produits de corrosion [4]. Or des études physico-chimiques ont montré que dans les conditions de corrosion atmosphérique, une couche de nature complexe peut se développer sur le substrat métallique et en particulier sur le très long terme [5]. Les différentes phases en présence dans les couches de corrosion atmosphérique sont dissemblables en ce qui concerne leur réactivité électrochimique, impliquant pour les plus réactives un rôle important dans les processus d'altération [6]. De plus, pour une même phase, la réactivité électrochimique peut également être influencée par différents paramètres, comme sa texture, sa cristallinité ou la présence d'éléments mineurs (Cr, Cu, P...).

Par ailleurs, les matériaux métalliques anciens, élaborés selon des procédés différents de ceux utilisés par la métallurgie moderne, peuvent avoir des structures et des compositions légèrement différentes de celles des matériaux contemporains. Ces différences peuvent influencer de manière importante sur le comportement de ces métaux, notamment en corrosion. C'est par exemple le cas des fers et des aciers élaborés avant le XIX^e siècle, qui peuvent contenir des quantités non négligeables de phosphore, pouvant aller jusqu'à quelques pourcents [7], provenant du minerai utilisé. Or cet élément jouerait un rôle bénéfique sur le comportement en corrosion atmosphérique des fers et des aciers doux [8] (voir *encadré*). Certains chercheurs proposent même d'expliquer ainsi l'exceptionnelle résistance à la corrosion de la colonne de Delhi, réalisée à partir de fer forgé et datée de l'ère Gupta (IV-V^e siècle) [9]. Malheureusement, aucun argument décisif n'a pu être avancé à ce jour.

De précédentes études ont montré que lorsque les techniques classiques étaient inopérantes, l'utilisation conjointe

Différents mécanismes sur l'influence du phosphore

La corrosion du substrat métallique provoquerait la dissolution du phosphore présent en solution solide dans la matrice métallique, qui formerait alors des ions phosphates. Ceux-ci se concentreraient à l'interface métal/produits de corrosion, conduisant ainsi à un enrichissement en phosphore de ces derniers. D'une part, les ions phosphate seraient catalyseurs de l'oxydation des complexes hydroxy-Fe(II) et favoriseraient la formation de couches de produits de corrosion formées de phases de faible cristallinité [10]. D'autre part, pour les échantillons les plus anciens, plusieurs auteurs mentionnent également la présence de phosphate de fer cristallisé [9]. Des interrogations demeurent également sur la nature de la protection exercée par ces phases phosphatées, qui formeraient une couche continue selon certains auteurs [10], discontinue selon d'autres [9a]. Ainsi, les mécanismes précis expliquant le rôle du phosphore, et en particulier son effet sur la réactivité des phases constitutives des produits de corrosion, n'ont pas été clairement élucidés à ce jour.

sous rayonnement synchrotron de la microfluorescence X (μ -XRF) et de la microspectroscopie d'absorption des rayons X (μ -XANES et μ -EXAFS) au seuil K du fer permet de distinguer à l'échelle microscopique la nature des phases contenant du fer et de discriminer celles jouant un rôle crucial dans les processus de corrosion [11]. De même, il est possible d'étudier précisément la spéciation du phosphore dans ces produits de corrosion et de mieux comprendre son influence sur la réactivité des phases en présence. Nous comparons ici deux systèmes de corrosion : le premier est constitué d'échantillons prélevés sur le chaînage en fer qui renforce le triforium* de la cathédrale d'Amiens et date du XV^e siècle (*figure 1*). Le second corpus est constitué d'échantillons provenant de différents monuments indiens, tels qu'une agrafe métallique du temple de Deogarh (V^e siècle après J.-C.). Les substrats métalliques de ces deux systèmes sont constitués de fer à forte teneur en phosphore [5a, 9a] et ont subi la corrosion atmosphérique pendant plusieurs centaines d'années.

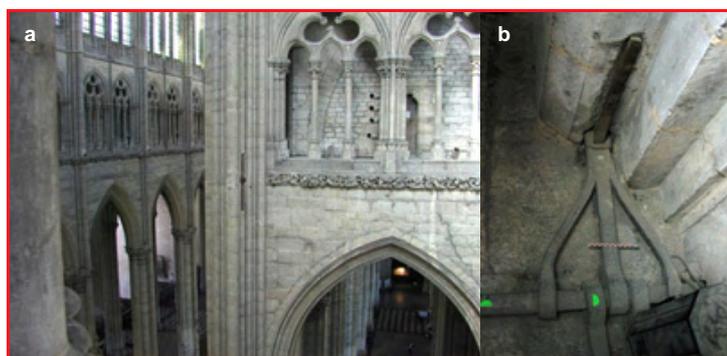


Figure 1 - a) Triforium de la cathédrale d'Amiens avec vue d'une ancre dans un pilier de la croisée de la nef et du transept ; b) détail du chaînage mis en place en 1497.

Apport de la fluorescence et de l'absorption X à la caractérisation des phases

Les deux systèmes de corrosion présentent des caractéristiques chimiques et structurales communes à celles précédemment identifiées sur les systèmes de corrosion multi-séculaires en milieux insaturés en eau [5a]. L'utilisation sur coupes transversales de techniques de caractérisation structurale telles que la microdiffraction des rayons X (μ DRX) et la microspectrométrie Raman (μ Raman) ont permis d'identifier une grande partie des phases constitutives des couches de produits de corrosion, telles que la goéthite (α -FeOOH), phase majoritaire constituant la matrice du système, la lépidocrocite (γ -FeOOH) et l'akaganéite (β -FeOOH) [12] (*figure 2*). Les marbrures sont quant à elles constituées d'oxydes ou d'oxyhydroxydes plus ou moins hydratés et cristallisés (maghémite γ -Fe₂O₃, magnétite Fe₃O₄, feroxyhyte δ -FeOOH ou ferrihydrite Fe₅HO₈.9H₂O) qu'il est difficile de distinguer par l'analyse μ Raman ou μ XRD. Or il a été montré que ces différentes phases possèdent des réactivités électrochimiques différentes [6]. Celles de la maghémite et de la magnétite sont moindres comparées à celles de la ferrihydrite ou de la feroxyhyte. Ainsi, pour prédire le comportement en corrosion et préciser la stabilité de la couche, il est indispensable d'identifier sans ambiguïté la nature des marbrures. Pour distinguer certaines phases, la spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du fer s'avère une méthode de choix. En effet, la transformée de Fourier des signaux EXAFS au seuil K

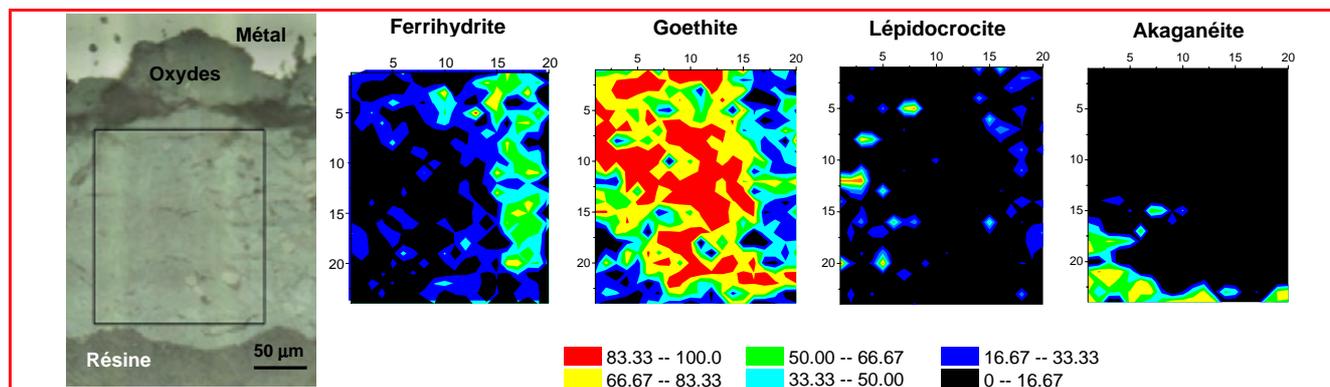


Figure 2 - Micrographie optique avec marbrures et exemple avec cartographie μ Raman sur un échantillon d'Amiens.

Conditions d'acquisition : 20 x 14 points, pas 8 x 8 μm , objectif x 50, puissance du laser 95 μW , temps de comptage 2 x 150 secondes par point. Traitement quantitatif de la cartographie (logiciel LADIR-CAT [14]).

du fer obtenus sur la ligne LUCIA (synchrotron SOLEIL) montre une fonction de distribution radiale constituée de deux pics principaux relatifs aux sphères de coordination (figure 3). Ces contributions correspondent respectivement aux distances Fe–O et Fe–Fe indiquant par-là les arrangements des octaèdres ou tétraèdres autour du fer. Il est ainsi possible de distinguer le signal de la maghémite de celui de la ferrihydrate et de la feroxyhyte. Notons que les deux systèmes présentés ici se différencient par la composition de leurs marbrures : l'oxyhydroxyde ferrihydrate pour l'échantillon provenant de la cathédrale d'Amiens, l'oxyde maghémite pour l'échantillon du site de Deogarh.

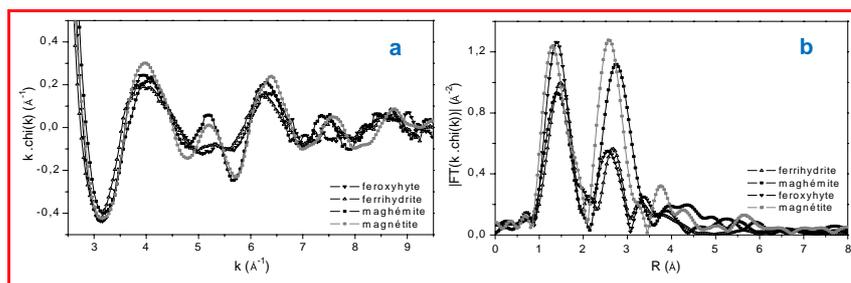


Figure 3 - Signaux EXAFS (a) et transformées de Fourier (b) des phases servant de composés de référence pour l'analyse : magnétite, maghémite, ferrihydrate et feroxyhyte. Est représenté ici le module de la transformée de Fourier (FT), aussi appelée fonction de distribution radiale. La position des pics fournit quasi directement les distances R (en Å) entre l'atome sondé et les premiers voisins. L'amplitude de ces pics est proportionnelle au nombre de voisins.

Pour l'étude du mode d'incorporation du phosphore dans ces produits de corrosion, la microfluorescence X (μXRF) et la microspectroscopie d'absorption X (ici $\mu\text{-XANES}$) au seuil K de cet élément ont été combinées, également sur la ligne LUCIA. La μXRF sous rayonnement synchrotron permet d'obtenir la répartition du phosphore avec la même résolution spatiale (taille du faisceau incident de l'ordre de 3 x 3 μm^2) que la spectrométrie dispersive en énergie couplée au microscope électronique à balayage, mais avec une limite de détection inférieure d'un à deux ordres de grandeur. Les cartographies réalisées sur les coupes transversales confirment que le phosphore est présent aussi bien dans le métal que dans les produits de corrosion de l'ensemble des échantillons observés (figure 4). On le retrouve dans chacune des phases constitutives de la couche de corrosion, à la fois dans la matrice et dans les marbrures. Il semble cependant localement plus concentré, comparativement au fer, en bordure externe des couches de corrosion des systèmes.

Des zones de plus forte concentration peuvent être également mises en évidence à certains endroits de la couche de

corrosion, confirmant la distribution hétérogène du phosphore déjà mise en évidence par les précédentes études [11]. Enfin, on retrouve au sein de la matrice métallique des inclusions non métalliques à forte teneur en phosphore, typiques des métaux de ces époques, obtenus à l'état solide. Les analyses $\mu\text{-XANES}$ au seuil K du phosphore ont permis de déterminer la spéciation de cet élément dans les différentes zones identifiées par cartographie élémentaire (figure 5). Les spectres acquis dans les substrats métalliques des deux échantillons sont identiques et caractéristiques de phosphore à l'état d'oxydation 0, très probablement en solution solide dans la ferrite, ce qui confirme de précédentes études [7b, 13].

Dans les produits de corrosion, il faut différencier les zones en bordure externe de la couche de celles situées au sein de celle-ci. Pour les premières, les spectres XANES sont en bon accord avec ceux de phosphates d'aluminium et/ou de calcium, type berlinite ou apatite, caractéristiques des éléments exogènes pouvant avoir été déposés sur les échantillons au cours de leur durée d'exposition à l'atmosphère, tels que des poussières de roches ou de végétaux. Au sein des couches de corrosion, les spectres XANES acquis dans les zones de goethite, maghémite et ferrihydrate sont similaires. Leur allure démontre que le phosphore est présent sous forme de phosphates qui, au regard du pré-pic des spectres XANES, sont complexés aux oxydes et oxyhydroxydes de fer, sans cependant mettre en évidence la présence de phosphates de fer, quelle que soit leur cristallinité.

Ainsi, il ne semble pas se former de phases spécifiques, de type phosphate de fer, contrairement aux hypothèses de mécanisme généralement proposées et présentées en introduction. Il semblerait plutôt qu'un complexe fer-phosphate se forme en surface des grains des différentes phases, qu'elles soient peu ou prou réactives. La présence de ces complexes, dont il faudra étudier plus avant la nature et les propriétés, pourrait cependant être à l'origine de la passivation des différentes phases, empêchant notamment leur solubilisation ou l'interaction avec les espèces présentes dans la solution au sein des pores des produits de corrosion.

Conclusion

Nous avons pu montrer ici comment les techniques de microfaisceau synchrotron pouvaient s'intégrer dans une approche analytique multitechniques et multi-échelles pour la compréhension fine des systèmes de corrosion développés

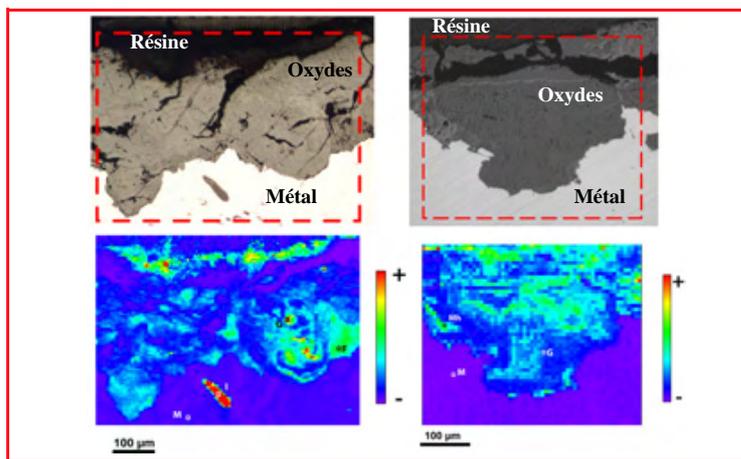


Figure 4 - Micrographies optiques des échantillons AM-01 (à gauche) et DE-01 (à droite) et cartographie XRF de distribution du rapport P/Fe dans la couche de produits de corrosion, avec indication des points d'analyses XANES.

M : métal ; I : inclusion ; G : goethite ; F : ferrihydrite ; Mh : maghémite.

sur les alliages ferreux anciens, en particulier ceux ayant subi la corrosion atmosphérique.

La sonde chimique sélective que constitue la spectrométrie d'absorption X permet, entre autres, de mieux comprendre la structure des composés liés aux différentes espèces (majoritaires ou non), et ainsi d'apporter des informations de premier ordre pour la compréhension des mécanismes et la mise en place de méthodes fiables de diagnostic de la corrosion. En particulier, l'accès à l'étude de l'environnement atomique des éléments légers tels que le phosphore, mais également le soufre ou le chlore, ouvre la voie à l'étude de ces éléments mineurs, endogènes ou exogènes aux produits de corrosion et à celle de leur influence sur les mécanismes mis en jeu. Par exemple, les éléments exogènes, liés à des phénomènes de pollution, seront dans les années à venir l'objet d'une attention toute particulière pour la préservation des métaux du patrimoine.

Ainsi, on voit que les techniques s'appuyant sur le rayonnement synchrotron font maintenant partie de la boîte à outils indispensable de la science des matériaux et de la corrosion de manière complémentaire et intégrée avec les autres techniques analytiques.

Dans le cas de l'influence du phosphore sur le comportement en corrosion atmosphérique, l'utilisation du rayonnement synchrotron, couplé à d'autres techniques, a permis de montrer sans ambiguïté que ce n'était pas une couche continue de phosphates qui se développait dans les produits de corrosion et qu'elle ne pouvait en conséquence être à l'origine du bon comportement des aciers phosphoreux sur le long terme. Il convient maintenant de mieux comprendre le rôle exact du complexe fer-phosphate qui semble plutôt se former à certains endroits de la couche.

Les auteurs remercient Arnaud Timbert, Emeline Lefèbre et Ramamurthy Balasubramaniam qui ont fourni les objets d'étude, ainsi que les spécialistes des différentes techniques analytiques : Ludovic Bellot-Gurlet pour son expertise en spectroscopie Raman, l'équipe de la ligne de lumière LUCIA et Delphine Neff pour leur aide précieuse lors des expériences, Ludovic Legrand (LAMBE) pour son aide dans la préparation de composés de référence.

Les études ont été supportées par le GdR ChimARC du CNRS, l'Agence Nationale de la Recherche (projet ARCOR), et le Programme National de Recherche en Conservation du Ministère de la Culture.

Note et références

* *Triforium* : passage étroit aménagé dans l'épaisseur des murs au niveau des combles sur les bas-côtés de la nef d'une grande église.

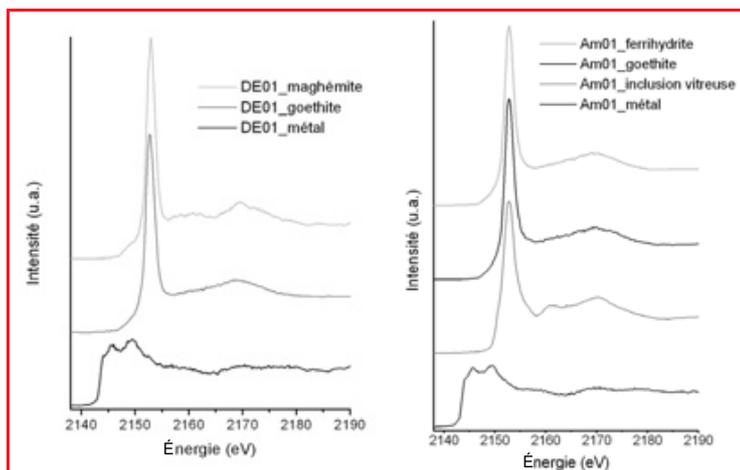


Figure 5 - Spectres XANES acquis au seuil K du phosphore sur les échantillons prélevés dans le temple de Deogarh (DE) et la cathédrale d'Amiens (Am).

- [1] a) Dillmann P., *Monumental*, **2007**, 2, p. 92 ; b) Dillmann P., L'Héritier M., *Journal of Archaeological Science*, **2007**, 34, p. 1810.
- [2] a) Scott D.A., Eggert G., *Iron and Steel in Art: Corrosion, Colorants, Conservation*, A.P. Ltd, **2009** ; b) Hollner S., Mirambet F., Rocca E., Reguer S., *Corrosion Engineering Science and Technology*, **2010**, 45, p. 362.
- [3] Leygraf C., Graedel T.E., *Atmospheric Corrosion*, John Wiley & Sons, **2000**.
- [4] a) Evans U.R., Taylor C.A.J., *Corrosion Science*, **1972**, 12, p. 227 ; b) Stratmann M., *Corrosion Science*, **1987**, 27, p. 869.
- [5] a) Monnier J., Neff D., Reguer S., Dillmann P., Bellot-Gurlet L., Leroy E., Foy E., Guillot I., *Corrosion Science*, **2010**, 52, p. 695 ; b) Yamashita M., Misawa T., Oh S.J., Balasubramanian R., Cook D.C., *Corrosion Engineering*, **2000**, 49, p. 133 ; c) Yamashita M., Miyuki H., Matsuda Y., Nagano H., Misawa T., *Corrosion Science*, **1994**, 36, p. 283.
- [6] Lair V., Antony H., Legrand L., Chausse A., *Corrosion Science*, **2006**, 48, p. 2050.
- [7] a) Piaszkowsky J., *Archaeomaterials*, **1989**, 3, p. 47 ; b) Stewart J.W., Charles J.A., Wallach E.R., *Materials Science and Technology*, **2001**, 16, p. 291.
- [8] Misawa T., Asami K., Hashimoto K., Shimodaira S., *Corrosion Science*, **1974**, 14, p. 279.
- [9] a) Dillmann P., Balasubramanian R., Beranger G., *Corrosion Science*, **2002**, 44, p. 2231 ; b) Balasubramanian R., Ramesh Kumar A.V., *Corrosion Science*, **2000**, 42, p. 2085 ; c) Balasubramanian R., Ramesh Kumar A.V., *Corrosion Science*, **2003**, 45, p. 2451.
- [10] Misawa T., Kyuno T., Suetaka W., Shimodaira S., *Corrosion Science*, **1971**, 11, p. 35.
- [11] Monnier J., Reguer S., Vantelon D., Dillmann P., Neff D., Guillot I., *Appl. Phys. A*, **2010**, 99, p. 399.
- [12] Reguer S., Mirambet F., Dooryhee E., Hodeau J.-L., Dillmann P., Lagarde P., *Corrosion Science*, **2009**, 51, p. 2795.
- [13] Vega E., Dillmann P., Fluzin P., *Revue d'Archéométrie*, **2002**, 26, p. 197.
- [14] Monnier J., Bellot-Gurlet L., Baron D., Neff D., Guillot I., Dillmann P., *Journal of Raman Spectroscopy*, **2011**, 42(4), p. 773.



J. Monnier



D. Vantelon



S. Reguer



P. Dillmann

Judith Monnier est maître de conférences à l'ICMPE, Université Paris-Est Créteil¹.

Delphine Vantelon est scientifique de la ligne LUCIA et **Solenn Reguer**, scientifique de la ligne DiffAbs, au synchrotron SOLEIL².

Philippe Dillmann (auteur correspondant) est directeur de recherche au CEA Saclay³.

¹ ICMPE, UMR 7182 CNRS/Université Paris-Est Créteil, 2-8 rue Henri Dunant, F-94320 Thiais.

² Synchrotron SOLEIL, Saint-Aubin, BP 48, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex.

³ LAPA SIS2M UMR 3299 CEA/CNRS et IRAMAT UMR 5060 CNRS, CEA Saclay, F 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.
Courriel : philippe.dillmann@cea.fr

Art, spectres et rayons X

Marine Cotte et Jean Susini

Résumé

Depuis leur découverte en 1895, les rayons X sont couramment utilisés pour l'analyse des objets du patrimoine. La radiographie X est en particulier une méthode de choix pour sonder le cœur des objets. En complément, les rayons X peuvent aussi être mis à profit pour déterminer la composition chimique de la matière. La fluorescence X permet par exemple d'identifier les différents éléments chimiques constitutifs des objets d'art. L'utilisation du rayonnement synchrotron, de par sa haute luminance, améliore ces performances, notamment en termes de sensibilité, résolution latérale et rapidité d'acquisition. Par ailleurs, le rayonnement synchrotron est émis sur une gamme d'énergie continue, propriété indispensable pour la mise en œuvre de mesures par spectroscopie d'absorption X. Cette technique est de plus en plus utilisée pour l'analyse des œuvres d'art, car elle permet de déterminer l'environnement chimique des éléments, avec une très bonne sensibilité. Différentes informations peuvent être ainsi obtenues, par exemple pour comprendre les réactions chimiques mises en œuvre au moment de la fabrication d'objets, mais aussi pour identifier les mécanismes réactionnels impliqués dans les altérations de ces matériaux.

Mots-clés

Synchrotron, fluorescence X, spectroscopie d'absorption X, patrimoine, peinture.

Abstract

Art, spectra and X-rays

Since their discovery in 1895, X-rays have been widely used for the analysis of cultural heritage items. For example, the X-ray radiography is a relevant method to in-depth access the objects. As a complement, X-rays are also employed to determine the chemical composition of matter. For instance, X-ray fluorescence allows the identification of the elements entering into the objects constitution. The use of a synchrotron source will further offer improved performances in terms of sensitivity, lateral resolution or data acquisition fastness as well. Besides, the synchrotron radiation is produced over a continuous energy range; this is mandatory for the implementation of techniques such as X-ray absorption spectroscopy. These techniques are increasingly used for the analysis of artworks, as they give access to the chemical environment of elements, with a very high sensitivity. With such techniques, new insights can be obtained about chemical reactions mastered during the objects fabrication, or about alteration mechanisms that can affect the artworks.

Keywords

Synchrotron, X-ray fluorescence, X-ray absorption spectroscopy, cultural heritage, painting.

Une première application des rayons X : voir au travers des œuvres d'art

Dès la découverte des rayons X en 1895, deux applications sont apparues : l'imagerie médicale et l'observation des œuvres d'art. Röntgen a lui-même pensé à tester les propriétés de ce nouveau rayonnement sur une planche de bois recouverte d'une couche de blanc de plomb, simulant ainsi un tableau. L'année suivante, deux de ses amis poursuivirent l'étude des interactions des rayons X avec la matière picturale en observant notamment le comportement de ces rayons sur différents pigments ou encore sur de véritables peintures [1]. Ces travaux pionniers ont établi les fondements d'une technique de laboratoire devenue classique pour l'étude des œuvres d'art : la radiographie X. Cette méthode, généralement non destructive, bénéficie des propriétés uniques des rayons X en termes de pouvoir de pénétration et de contraste chimique.

Une évolution lente des méthodes

Après une première période d'engouement, les méthodes d'imagerie et de microscopie X n'ont pas connu l'essor espéré et ont été surpassées par des méthodes d'imagerie basées sur d'autres rayonnements (UV, infrarouge, ions et

électrons...). Röntgen avait lui-même anticipé les freins au développement des méthodes X [2] : d'une part la difficulté de concevoir et de fabriquer de très bonnes optiques pour rayons X, d'autre part les performances limitées des systèmes de détection, enfin l'absence de sources de rayons X à forte luminance. De nos jours, des progrès considérables ont été réalisés sur ces trois aspects. En particulier, les nouvelles optiques X permettent d'obtenir des faisceaux micro-métriques, voire nanométriques ; les détecteurs sont sans cesse améliorés en termes de sensibilité et de rapidité et sont désormais associés à des ordinateurs aux capacités de calcul indispensables à l'imagerie multidimensionnelle. L'ensemble de ces nouvelles possibilités permet d'exploiter au mieux les propriétés uniques des sources X synchrotrons qui apportent, en chimie analytique, un avantage décisif par rapport aux sources de laboratoire. Plus particulièrement, la brillance et l'étendue spectrale des sources dites de troisième génération améliorent considérablement les performances en termes de résolutions spatiale et temporelle, limites de détection et richesse de l'information chimique. Par ailleurs, la production de rayons X durs, donc pénétrants, facilite les études en cellule (hautes pressions, hautes températures, électrochimie...).

Dans ce contexte, les méthodes analytiques développées sur synchrotron se répartissent en deux grandes familles : la première regroupe les approches directement issues de

méthodes classiques de laboratoire (fluorescence X, diffraction X, radiographie X, tomographie X...); la seconde est constituée d'un ensemble de méthodes nouvelles, difficilement accessibles avec des sources de laboratoire (principalement spectroscopie d'absorption X).

De l'observation à l'identification chimique

L'étendue spectrale de la source synchrotron associée à l'utilisation de monochromateurs autorise une sélection fine de l'énergie du rayonnement incident. Cette accordabilité spectrale permet d'adapter les conditions expérimentales à la composition chimique de l'échantillon à analyser et d'optimiser ainsi le contraste. De nombreuses méthodes d'imagerie exploitent cette possibilité. La radiographie X en laboratoire repose essentiellement sur un contraste éléments lourds/éléments légers. Sur synchrotron, il est possible d'enregistrer des radiographies à des énergies particulières, en général avant et après le seuil d'absorption de l'élément d'intérêt, et d'obtenir ainsi un contraste chimique beaucoup plus sélectif [3]. La radiographie au seuil est une des rares techniques, avec l'auto-radiographie neutronique, à offrir la distribution d'un élément voire d'un pigment à l'échelle d'un tableau entier, sans l'inconvénient majeur de l'activation radioactive de l'œuvre qui nécessite en général sa mise en quarantaine. Des méthodes dérivées, plus sophistiquées, telles que la tomographie X ou la laminographie X sont utilisées dans l'étude de peintures [4].

De même, la fluorescence X, méthode classique de laboratoire, atteint des performances ultimes sur synchrotron. Cette technique est utilisée depuis de nombreuses années pour déterminer la composition élémentaire des œuvres d'art et des peintures en particulier. Des systèmes portatifs permettent de réaliser les analyses sur sites archéologiques, ou bien encore directement dans les salles d'exposition des musées telle l'étude récente de *La Joconde* [5]. Sur source synchrotron, les avantages techniques sont nombreux. L'utilisation d'un faisceau X intense, peu divergent, polarisé et monochromatique, améliore de plusieurs ordres de grandeur la qualité du signal mesuré, autorisant ainsi des limites de détection très faibles (inférieures au ppm), des résolutions spatiales submicroniques et des temps d'acquisition très courts.

Sur source de laboratoire, l'analyse par fluorescence X se limite souvent à une série de mesures ponctuelles. Sur synchrotron, des temps d'acquisition inférieurs à la seconde permettent des mesures en balayage continu, en 2D ou 3D, aboutissant à de véritables cartographies de composition élémentaire, pour les éléments majeurs comme pour les mineurs. C'est ainsi qu'un portrait peint par Van Gogh pendant l'hiver 1884-85, et recouvert par le peintre lui-même depuis 1887 par un paysage, a pu être « re-découvert » en mesurant la fluorescence X émise par certains pigments spécifiques, et ce, sans aucune intervention destructive sur l'œuvre [6].

Un autre paramètre expérimental clé est la résolution spatiale qui peut être inférieure à 1 µm, voire même à 100 nm. Ceci est essentiel pour l'analyse fine des matériaux du patrimoine qui sont souvent hétérogènes à l'échelle micrométrique. En effet, dans la majorité des cas, les objets d'art ont une composition chimique très complexe, résultat du mélange de nombreux ingrédients pendant la genèse artistique, puis de la formation de produits de dégradation, et parfois aussi lors de l'introduction de matériaux de restauration. Une résolution submicronique est particulièrement

pertinente pour l'étude des problèmes de dégradation (corrosion, décoloration de peintures...) car ces phénomènes sont souvent limités à quelques microns, en surface de la matière originale. Généralement, l'étude porte sur des micro-prélèvements, suffisamment épais pour renseigner sur l'ensemble de la stratigraphie en profondeur de l'objet, mais suffisamment petits pour ne pas affecter l'esthétique de l'œuvre.

La spectroscopie d'absorption X – XAS, terme générique regroupant XANES (« X-ray absorption near-edge spectroscopy ») et EXAFS (« extended X-ray absorption fine structure » – est une méthode d'analyse traditionnelle sur synchrotron mais qui a été identifiée assez tardivement par la communauté des sciences du patrimoine [7]. Le principe consiste à mesurer la variation du coefficient d'absorption d'un élément cible dans une matrice, en fonction de l'énergie des rayons X incidents. Il est à noter que ces méthodes XAS sont applicables même sur des éléments traces, en utilisant l'émission de la fluorescence comme outil de mesure de l'absorption.

De manière très schématique, dans la région XANES du spectre (~ 100 eV autour du seuil), la présence de résonances renseigne sur l'environnement chimique de l'élément étudié : symétrie, coordinence et degré d'oxydation. Dans la région EXAFS (~ 1 keV après le seuil), l'analyse mathématique des oscillations d'intensité donne accès à l'identité, le nombre et la distance des atomes les plus proches. C'est une technique de choix sur des échantillons amorphes où la diffraction X n'est pas applicable. L'ultime sophistication de la méthode consiste à utiliser un microfaisceau afin d'obtenir soit des mesures très ponctuelles, soit des cartographies de spéciation chimique.

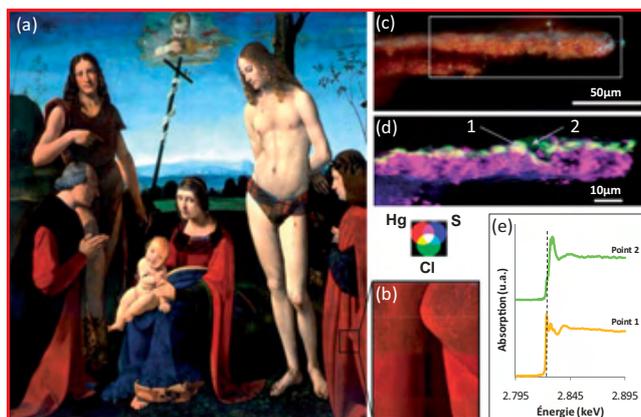
Applications

Les applications sont de plus en plus nombreuses et sont présentées ici en deux catégories définies par la problématique scientifique : selon qu'il s'agit d'étudier le passé ou le futur de l'objet.

Révéler les secrets de fabrication

Certaines analyses ont pour but d'expliquer la genèse, les procédés de fabrication des objets d'art ou d'artisanat. La composition élémentaire est un premier indice permettant d'identifier les ingrédients employés. Toutefois, des analyses supplémentaires, par exemple de diffraction ou spectroscopie X, sont souvent utiles pour élucider les recettes : les ingrédients sont-ils naturels ou synthétiques ? Ont-ils été broyés ? Chauffés ? Ont-ils interagi ?

Dans ce contexte, les études XAS portent principalement sur des matériaux comme les verres, les émaux, les lustres ou les pigments. L'attrait esthétique de ces matériaux est intimement lié à des propriétés optiques (couleur, brillance, transparence/opacité), elles-mêmes directement déterminées par la spéciation de certains éléments dans la matière. Dans la majorité des cas, cette chimie est conditionnée à la maîtrise du choix des ingrédients, mais aussi des paramètres de synthèse (température, atmosphère oxydante ou réductrice de la cuisson). Par exemple, les céramiques lustrées sont obtenues par réduction de cuivre ou d'argent introduits sous forme ionique et formant ainsi des nanoparticules métalliques [8]. Les couleurs des verres sont souvent modulées par le contrôle du degré d'oxydation d'éléments de transition de la série 3d, tels que Mn, Fe, Co ou Cu [9]. De même,



(a) *La Vierge à l'Enfant avec saint Sébastien, saint Jean-Baptiste et deux donateurs*, Boltraffio, entre 1467 et 1471, musée de Louvre (© C2RMF) ; la tige du donateur, originellement rouge, montre un noircissement du cinabre (HgS). Le tableau a été partiellement nettoyé en 1995, une fenêtre de nettoyage est encore visible (b). Des prélèvements micrométriques faits à cette époque n'avaient pas permis d'identifier la couche grise. (c) Coupe transverse d'un fragment de peinture montrant une très fine pellicule grise sur la couche de cinabre (orange). (d) Analyse élémentaire par micro-fluorescence X sur synchrotron (ID21, ESRF) montrant le mercure (rouge), le soufre (bleu) et le chlore (vert). Les régions jaunes correspondent à des mélanges de mercure et de chlore, les régions roses à des mélanges de mercure et de soufre (le pigment original). (e) Analyses par micro-XAS, au seuil du chlore, montrant différentes espèces chlorées, en particulier des chlorures de mercure, sur le point 1, résultant de la réaction d'espèces chlorées avec le pigment [13, 16].

le micro-XANES a permis d'élucider des procédés de fabrication de verres opaques égyptiens [10] et romains [11] obtenus respectivement par cristallisation *ex situ* (les cristaux sont synthésés puis ajoutés dans le verre) et *in situ* (les cristaux sont obtenus directement par réaction dans le verre), démontrant ainsi l'évolution technologique des procédés de synthèse.

Restaurer et préserver

D'autres analyses ont pour objectif d'étudier des réactions chimiques d'altération qui ont pu ou pourront se développer au cours des siècles passés et futurs. Ces études visent à mettre au point des méthodes de restauration et de conservation, *via* la compréhension cinétique et thermodynamique des mécanismes de dégradation et des paramètres qui les favorisent ou les inhibent. Dans ce numéro, deux articles détaillent ce type de problématique, l'un sur la corrosion des métaux (voir p. 109), l'autre sur la préservation des épaves en bois (voir p. 106). Dans le domaine pictural, de nombreuses recherches sont menées sur l'instabilité de certains pigments comme le cinabre [12-13] ou le sulfure de cadmium [14], ou plus récemment les chromates de plomb [15]. Ces analyses sont difficiles car les zones altérées, même dans le cas d'altération manifeste, sont souvent limitées à une pellicule micrométrique, dont la composition chimique élémentaire présente peu de différences avec celle des zones saines (voir figure). Des méthodes comme le micro-XAS, associant une résolution latérale micrométrique, un seuil de détection et une sélectivité chimique poussés, sont donc pertinentes.

Perspectives

En résumé, depuis la découverte des rayons X en 1895, les chercheurs ont sans cesse développé et appliqué de nouvelles méthodes pour sonder plus profondément et aussi plus finement les objets d'art. Des premiers essais de

radiographie jusqu'à la détermination de l'état moléculaire de la matière dans des fragments micrométriques, les approches méthodologiques ont évolué. De nombreuses passerelles existent aujourd'hui entre laboratoires et synchrotrons, par le partage de protocoles de préparation, d'outils et de logiciels d'analyse. Une combinaison des méthodes s'avère souvent indispensable. Sur installation synchrotron, une évolution vers des analyses cinétiques nécessite de réduire les temps d'acquisition pour le suivi *in situ* des réactions de synthèse ou d'altération.

Références

- [1] Bridgman C.F., The amazing patent on the radiography of paintings, *Studies in Conservation*, **1964**, 9(4), p. 135.
- [2] Stanton A., Wilhelm Conrad Röntgen on a new kind of rays: translation of a paper read before the Würzburg Physical and Medical Society, *Nature*, **1896**, 53, p. 274.
- [3] Krug K., Dik J., den Leeuw M., Whitson A., Tortora J., Coan P., Nemoz C., Bravin A., Visualization of pigment distributions in paintings using synchrotron K-edge imaging, *Appl. Phys. A: Materials Science & Processing*, **2006**, 83(2), p. 247.
- [4] Janssens K., Dik J., Cotte M., Susini J., Photon-based techniques for nondestructive subsurface analysis of painted cultural heritage artifacts, *Accounts of Chemical Research*, **2010**, 43(6), p. 814.
- [5] de Viguierie L., Walter P., Laval E., Mottin B., Solé V.A., Revealing the sfumato technique of Leonardo da Vinci by X-ray fluorescence spectroscopy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, p. 6125.
- [6] Dik J., Janssens K., van der Snickt G., van der Loeff L., Rickers K., Cotte M., Visualization of a lost painting by Vincent van Gogh visualized by synchrotron radiation based X-ray fluorescence elemental mapping, *Anal. Chem.*, **2008**, 80, p. 6436.
- [7] Cotte M., Susini J., Dik J., Janssens K., Synchrotron-based X-ray absorption spectroscopy for art conservation: looking back and looking forwards, *Accounts of Chemical Research*, **2010**, 43(6), p. 705.
- [8] Pradell T., Molera J., Smith A.D., Tite M.S., The invention of lustre: Iraq 9th and 10th centuries AD, *Journal of Archaeological Science*, **2008**, 35(5), p. 1201.
- [9] Arletti R., Vezzalini G., Quartieri S., Ferrari D., Merlini M., Cotte M., Polychrome glass from Etruscan sites: First non-destructive characterization with synchrotron μ XRF, μ XANES and XRPD, *Appl. Phys. A*, **2008**, 92, p. 127.
- [10] Lahilil S., Biron I., Cotte M., Susini J., Menguy N., Synthesis of calcium antimonate nano-crystals by the 18th dynasty Egyptian glassmakers, *Appl. Phys. A*, **2010**, 98(1), p. 1.
- [11] Lahilil S., Biron I., Cotte M., Susini J., New insight on the *in situ* crystallization of calcium antimonate opacified glass during the Roman period, *Appl. Phys. A*, **2010**, 100(3), p. 683.
- [12] Cotte M., Susini J., Metrich N., Moscato A., Gratzu C., Bertagnini A., Pagano M., Blackening of Pompeian cinnabar paintings: X-ray microspectroscopy analysis, *Anal. Chem.*, **2006**, 78(21), p. 7484.
- [13] Cotte M., Susini J., Solé V.A., Taniguchi Y., Chillida J., Checroum E., Walter P., Applications of synchrotron-based micro-imaging techniques to the chemical analysis of ancient paintings, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **2008**, 23, p. 820.
- [14] van der Snickt G., Dik J., Cotte M., Janssens K., Jaroszewicz J., De Nolf W., Groenewegen J., van der Loeff L., Characterization of a degraded cadmium yellow (CdS) pigment in an oil painting by means of synchrotron radiation based X-ray techniques, *Anal. Chem.*, **2009**, 81, p. 2600.
- [15] Degradation process of lead chromate in paintings by Vincent van Gogh studied by means of synchrotron X-ray spectromicroscopy and related methods, *Anal. Chem.*, **2011**, 83(4) : a) Monico L., van der Snickt G., Janssens K., De Nolf W., Miliani C., Verbeeck J., Tian H., Tan H., Dik J., Radepon M., Cotte M., 1. Artificially aged model samples, p. 1214 ; b) Monico L., van der Snickt G., Janssens K., De Nolf W., Miliani C., Dik J., Radepon M., Hendriks E., Geldof M., Cotte M., 2. Original paint layer samples, p. 1224.
- [16] Cotte M., Susini J., Watching ancient paintings through synchrotron-based X-ray microscopes, *MRS Bulletin*, **2009**, 34(6), p. 403.



M. Cotte

Marine Cotte

est responsable de la ligne de lumière ID21 à l'ESRF¹⁻², en détachement du CNRS (UMR 171).

Jean Susini

est chef de la division « Services d'instrumentation et Développement » à l'ESRF¹.



J. Susini

¹ European Synchrotron Radiation Facility, Polygone scientifique Louis Néel, 6 rue Jules Horowitz, F-38000 Grenoble.
Courriel : cotte@esrf.fr

² Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, CNRS UMR 171, Palais du Louvre, Porte des Lions, 14 quai François Mitterrand, F-75001 Paris.
Courriel : susini@esrf.fr

Le graphène épitaxié : un cas d'école de graphène isolé

Claire Berger et Amina Taleb-Ibrahimi

Résumé Le graphène épitaxié multicouches produit sur carbure de silicium, avec lequel sont réalisés des circuits électroniques à grande échelle, est une structure nouvelle de carbone. Des expériences menées sur la ligne de photoémission haute résolution Cassiopée à SOLEIL viennent de démontrer que de façon surprenante, les feuillets de graphène dans cet empilement rotationnel ordonné sont effectivement découplés et possèdent la structure électronique d'un feuillet isolé de graphène.

Mots-clés Graphène, carbone, propriétés électroniques, structure de bande, photoémission, rayonnement synchrotron.

Abstract Epitaxial grapheme: a model system for isolated graphene

Large scale transistor integration has been produced in multilayer epitaxial graphene grown on SiC. This material is a new structure of carbon, consisting of a rotationally ordered stacking of graphene layers. Experiments performed at the high resolution photoemission beam line Cassiopée at the SOLEIL synchrotron have demonstrated that very surprisingly these graphene layers are electronically decoupled and have the electronic structure of a single isolated layer graphene.

Keywords Graphene, carbon, electronic properties, band structure, photoemission, synchrotron radiation.

Une méthode simple et élégante pour produire du graphène vient d'être couronnée par le prix Nobel de physique 2010. Le graphène est un plan bidimensionnel d'atomes de carbone arrangés en un réseau en nid d'abeille. Le graphite, constitué de feuillets de graphène empilés, s'effeuille très facilement car les plans ont peu d'interaction entre eux. Une exfoliation répétée de graphite avec du scotch permet de rapporter sur une surface un feuillet de graphène unique.

Une méthode alternative pour produire des feuillets de graphène avait été développée dès 2001 au Georgia Institute of Technology à Atlanta, donnant lieu à une collaboration étroite avec le CNRS à Grenoble. Elle consiste à croître sur carbure de silicium (SiC) du graphène épitaxié de très grande qualité structurale qui recouvre continûment toute la surface de croissance, soit plusieurs centaines de cm^2 pour les substrats commerciaux de SiC. Pour cela, on chauffe sous atmosphère contrôlée une galette de SiC à environ 1 500 °C. Le cristal se décompose, le silicium sublime et les atomes de carbone en surface se réorganisent en un ou plusieurs feuillets de graphène.

Des procédés de lithographie conventionnels permettent de graver à grande échelle des composants électroniques à base de graphène dans les couches de graphène épitaxié. Un exemple d'intégration vient d'être démontré par la fabrication de 10 000 transistors de graphène interconnectés sur une puce de carbure de silicium de quelques mm^2 . Une gravure préalable du SiC définit des marches sur lesquelles le graphène croît préférentiellement. Des rubans continus de graphène sont définis par la hauteur des marches gravées, permettant de réaliser facilement des milliers de fils de 50 nm de large. La nouveauté réside dans la croissance directe des nanorubans, sans gravure du graphène, réduisant ainsi la rugosité des bords de rubans nuisible au transport [1].

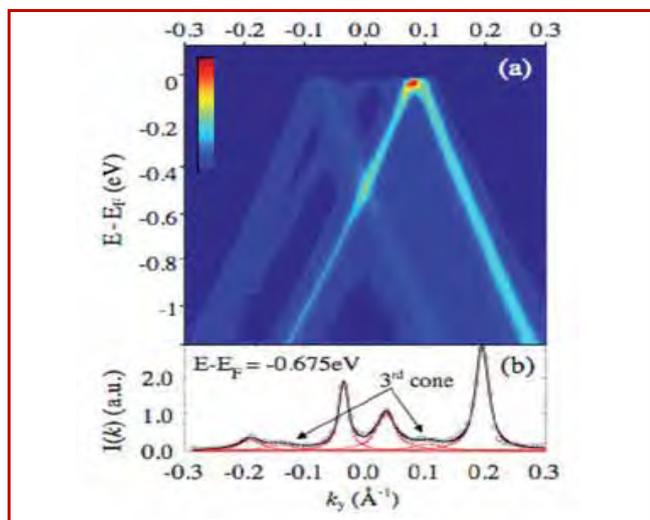
Mais le graphène épitaxié sur SiC n'est pas seulement la méthode choisie par l'industrie des semi-conducteurs à la

recherche de successeur au silicium pour des applications en électronique, notamment à haute fréquence. La grande qualité des couches de graphène épitaxié a permis des avancées déterminantes dans la connaissance de la physique du graphène, tout particulièrement par les études qui nécessitent des surfaces millimétriques. L'étude de la structure des niveaux électroniques sous champ magnétique [2] et leur interaction avec les phonons [3] a établi le record de mobilité électronique à température ambiante [4]. Les effets liés à l'empilement rotationnel des plans de graphène révèlent par ailleurs une physique très riche [5].

La collaboration internationale entre le CNRS (Grenoble), le Georgia Institute of Technology (Atlanta, États-Unis) et le synchrotron SOLEIL a entre autres permis la détermination de la structure électronique du graphène par photoémission [6]. Le travail dans le cadre de cette collaboration a démontré que le graphène épitaxié multicouches produit à partir de carbure de silicium est composé de feuillets de graphène découplés. La spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES) obtenue sur la ligne de lumière CASSIOPÉE montre que la relation énergie/quantité de mouvement des bandes électroniques est linéaire (non quadratique) pour les multicouches, comme pour une couche de graphène unique conformément aux prédictions théoriques [7]. Ceci est dû à un empilement rotationnel unique entre les feuillets de graphène adjacents. Ce résultat prouve que ce matériau, bien que multicouche et en croissance épitaxiale sur un cristal, possède les propriétés électroniques d'un feuillet unique de graphène favorable au développement de l'électronique à base de carbone.

Dans une expérience de photoémission résolue en angle, un solide est irradié avec des photons d'énergie fixe. On mesure ensuite l'énergie cinétique et la direction (donc le vecteur d'onde) des électrons photoémis en dehors du solide. Des relations de conservation permettent alors facilement de déterminer l'énergie de liaison des électrons et leur vecteur d'onde dans le solide, donnant ainsi une image de la structure

de bande. Grâce à des détecteurs 2D, il est possible d'obtenir des cartographies de l'intensité des photoélectrons en fonction de leur énergie cinétique (ou de liaison) et leur direction d'émission (voir figure). Les résultats présentés dans cette figure sont la première évidence expérimentale directe de la linéarité de la structure électronique du graphène.



(a) Structure de bande d'un film de graphène épitaxié d'une dizaine de couches sur 6H-SiC face carbone, mesurée par ARPES (intensité photoémise en fonction de l'énergie des électrons rapportée au niveau de Fermi E_F et de la direction d'émission ou vecteur d'onde). La température de l'échantillon est de 6 K, l'énergie des photons incidents est de 36 eV et la résolution en énergie est meilleure que 10 meV. Deux cônes linéaires sont bien visibles. (b) Coupe à $E - E_F = -0,675$ eV, montrant un troisième cône entre les deux premiers. Les trois cônes qui sont visibles proviennent des trois premières couches découplées de l'échantillon de graphène mesuré.

Références

- [1] Sprinkle M., Ruan M., Wu X., Hu Y., Rubio-Roy M., Hankinson J., Berger C., de Heer W.A., Scalable templated growth of graphene nanoribbons on SiCM, *Nature Nanotechnology*, **2010**, 5, p. 727.
- [2] Miller D.L., Kubista K.D., Rutter G.M., Ruan M., de Heer W.A., First P.N., Strosio J.A., Observing the quantization of zero mass carriers in grapheme, *Science*, **2009**, 324, p. 924.
- [3] Faugeras C., Amado M., Kossacki P., Orlita M., Sprinkle M., Berger C., de Heer W.A., Potemski M., Tuning the electron-phonon coupling in multilayer grapheme with magnetic fields, *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, 103, p. 186803.
- [4] Orlita M., Faugeras C., Plochocka P., Neugebauer P., Martinez G., Maude D.K., Barra A.-L., Sprinkle M., Berger C., de Heer W.A., Potemski M., Approaching the Dirac point in high mobility multilayer epitaxial grapheme, *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, 101, p. 267601.
- [5] Darancet P., Wipf N., Mayou D., Berger C., de Heer W.A., Quenching of quantum hall effect and the role of undoped planes in epitaxial graphene, *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, 101, p. 116806.
- [6] Sprinkle M., Siegel D., Hu Y., Hicks J., Soukiassian P., Tejada A., Taleb-Ibrahimi A., Le Fèvre P., Bertran F., Vizzini S., Enriquez H., Chiang S., Berger C., de Heer W.A., Lanzara A., Conrad E.H., First direct observation of a nearly ideal graphene band structure, *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, 103, p. 226803.
- [7] Wallace P.R., The band theory of graphite, *Physical Review*, **1947**, 71(9), p. 622.



Claire Berger

est directrice de recherche CNRS à l'institut Néel¹ et au Georgia Institut².

(Photo : © www.phatpixelmedia.com)

Amina Taleb-Ibrahimi (auteur correspondant)



C. Berger

est directrice de recherche CNRS au synchrotron SOLEIL³.

¹ CNRS/Institut Néel, BP 166, F-38042 Grenoble Cedex.

Courriel : Claire.Berger@grenoble.cnrs.fr

² The Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 30332-0430 (États-Unis).

³ UR1 - Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP 48, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex.

Courriel : amina.taleb@synchrotron-soleil.fr

www.servier.fr

1^{er} laboratoire pharmaceutique français indépendant

- Plus de 20 000 collaborateurs
- Près de 3 000 chercheurs y préparent les médicaments du futur
- 25 % du chiffre d'affaires consacrés à la Recherche et au Développement
- 44 projets de molécules sont actuellement en Développement, en particulier dans les domaines suivants : les maladies cardiovasculaires, le système nerveux central et la psychiatrie, la cancérologie, le diabète et le métabolisme, la rhumatologie
- 45 nouveaux projets de Recherche couvrent également ces axes thérapeutiques
- Une présence sur les 5 continents, dans 140 pays
- 88 % des médicaments Servier sont consommés à l'International
- Un chiffre d'affaires pour 2010 de 3,7 milliards d'euros
- SERVIER contribue à la hauteur de 29 % à l'excédent de la balance commerciale française pour l'industrie pharmaceutique

SERVIER - 50, rue Carnot - 92284 Suresnes CEDEX, France - Tél. 01 55 72 60 00

Diffraction X haute résolution

Les secrets de la liaison chimique révélés

Claude Lecomte, El-Eulmi Bendeif et Sébastien Pillet

Résumé	La cristallographie et la diffraction des rayons X sont incontournables pour la détermination et l'analyse de la structure cristalline dans des conditions d'équilibre thermodynamique. L'analyse de densité électronique par diffraction de rayons X à haute résolution permet par ailleurs une modélisation expérimentale fine de la liaison chimique et des propriétés électrostatiques comme le montrent les trois exemples présentés dans cet article. Les développements récents permettent d'envisager des études de matériaux hors équilibre dans des états excités transitoires de très courte durée de vie.
Mots-clés	Cristallographie, liaison chimique, structure moléculaire, densité électronique, photocristallographie, diffraction des rayons X, rayonnement synchrotron.
Abstract	Chemical bond secrets as revealed by high resolution X-ray diffraction Crystallography and X-ray diffraction are essential for the determination and analysis of crystal structures at thermal equilibrium. The analysis of the electron density through high resolution X-ray diffraction allows detailed experimental modelling of chemical bonding and electrostatic properties as shown in this article through three examples. Recent developments afford the possibility of probing out-of equilibrium materials in transient excited states with very short lifetime.
Keywords	Crystallography, chemical bonding, molecular structure, electron density, photocystallography, X-ray diffraction, synchrotron radiation.

La compréhension de tout processus chimique nécessite une connaissance préalable des configurations structurales des réactifs et des produits réactionnels (positions réciproques des atomes), obtenues de manière maintenant presque routinière par cristallographie aux rayons X. La diffraction des rayons X fait intervenir une interaction avec les électrons de la matière, si bien que la distribution des électrons dans le cristal, la densité électronique, peut être déterminée avec précision, d'où la possibilité d'interpréter la déformation des nuages électroniques atomiques en termes de liaisons chimiques. Les travaux pionniers de P. Coppens en 1967 [1] ont ainsi initié un nouveau champ d'exploration de la liaison chimique [2].

Durant la dernière décennie, de nombreux chimistes se sont appropriés cette méthode d'analyse pour confronter les notions usuelles de chimie à l'expérience, en explorant par exemple les concepts de liaison donneur, liaison agostique, liaison métal-métal, hyperconjugaison, délocalisation, ainsi que l'analyse fine des interactions intermoléculaires telles que la liaison hydrogène. De par ses propriétés de forte brillance et d'accordabilité en longueur d'onde, le rayonnement synchrotron a permis d'étendre ces méthodes aux complexes de coordination (2^e et 3^e série des métaux de transition), systèmes inorganiques et protéines. La structure temporelle du rayonnement synchrotron offre en outre la possibilité de réaliser des expériences résolues en temps, et par là même de piéger et sonder la structure moléculaire d'espèces transitoires de très courte durée de vie.

Diffraction des rayons X par les cristaux et modélisation de la densité électronique

Si un échantillon gazeux, liquide ou solide est soumis à un faisceau de rayons X, les phénomènes principaux qui interviennent sont l'absorption (principe de la radioscopie), la fluorescence, ainsi que les diffusions Thomson (élastique) et Compton (inélastique).

Ce qui nous intéresse dans le cadre de cet article est la diffusion Thomson, phénomène minoritaire (un photon diffusé sur 10^{15} incidents). Il s'agit de la diffusion d'ondes électromagnétiques de même longueur d'onde (diffusion élastique) par des particules chargées, ici les électrons des atomes ou molécules étudiés. L'amplitude de diffusion est inversement proportionnelle à la masse de la particule diffusante et proportionnelle au carré de sa charge. L'information fondamentale obtenue est donc relative à la densité électronique de l'atome diffusant les rayons X. Lorsqu'un matériau est soumis à un faisceau de rayons X, chaque électron de l'échantillon réémet des ondes de même longueur d'onde qui interfèrent ; l'intensité de l'onde résultante $I(2\theta)$ est collectée dans le détecteur.

Dans le cas de matériaux liquides ou non cristallisés, ce spectre de diffusion est continu et est difficile à interpréter car l'information obtenue est la distribution des distances interatomiques (PDF : « pair distribution function ») au sein de l'échantillon. La détermination de la structure à partir de cet

ensemble de distances est donc extrêmement laborieuse, voire impossible, pour des systèmes de plus de quelques atomes. Ceci n'est pas le cas lorsque l'objet diffusant les rayons X est un cristal. Un cristal est la répétition par translation dans les trois directions de l'espace d'une unité élémentaire (maille cristalline) qui contient les atomes, la molécule, les ions ou la protéine étudiés et dont les dimensions sont de quelques Å à plusieurs centaines d'Å (virus et protéines). Les rayons X diffusés par les atomes de chaque maille interfèrent, et seules les interférences totalement constructives sont observables ; il en résulte un spectre discret de directions d'ondes rayons X diffusées. On parle alors de diffraction. L'intensité de l'onde diffractée que l'on mesure est alors le produit de deux quantités :

$$I(2\theta) = F^2(2\theta) \times \Gamma^2(2\theta)$$

où Γ^2 , carré de la fonction d'interférence, renseigne sur les positions des taches de diffraction, les paramètres de la maille cristalline et les désordres éventuels, d'où son intérêt pour l'étude des transitions de phase. F^2 , carré du facteur de structure, est relatif au pouvoir diffusant de la maille, donc de sa densité électronique, d'où la possibilité de « voir les électrons » et de déterminer les positions atomiques, centrées sur les maxima de densité électronique : c'est le principe de la détermination des structures cristallines par diffraction des rayons X. Nous allons montrer que des mesures très fines permettent de modéliser la densité électronique de valence et par suite donnent accès aux propriétés électrostatiques telles que les charges atomiques et le potentiel électrostatique, donc à la réactivité chimique.

Cette théorie de la diffraction est due à Laue (1912). Une autre interprétation, plus connue des chimistes, est celle de Bragg père et fils (1913) qui considère la diffraction comme un ensemble de réflexions sélectives des rayons X sur les plans réticulaires du cristal – pour commémorer ces centennaires, 2013 sera l'année mondiale de la cristallographie.

Dans la loi de Bragg, $2d \sin(\theta) = \lambda$, d est la distance réticulaire, c'est-à-dire la distance entre plans cristallins parallèles et λ , la longueur d'onde des rayons X incidents. Ainsi en faisant tourner le cristal dans les trois directions de l'espace, on mesure les réflexions des rayons X sur les plans réticulaires du cristal ; l'intensité de ces réflexions ($I \sim F^2$) est fonction de la densité électronique des atomes situés dans ces plans (transformée de Fourier). Le nombre de réflexions pouvant être mesurées est limité par la loi de Bragg puisque la distance réticulaire la plus petite accessible est $d_{\min} = \lambda/2$, ($\sin(\theta) = \pi/2$), ce qui correspond à la résolution de l'expérience, c'est-à-dire la capacité à séparer deux objets distants de $\lambda/2$. Plus λ est petit, meilleure sera la précision sur les positions atomiques et sur la densité électronique, d'où l'intérêt des sources de rayonnement synchrotron de très haute énergie qui donnent accès à des longueurs d'onde très courtes.

Le pouvoir diffusant d'un atome, ou facteur de diffusion, est relié à la densité électronique de l'atome par transformée de Fourier, si bien qu'en principe, par transformée de Fourier inverse, on obtient la densité électronique si la résolution de l'expérience était infinie. Une autre conséquence est que les électrons de valence délocalisés dans l'espace direct ne diffusent les rayons X qu'aux petits angles θ de Bragg, d'où la possibilité d'une modélisation précise des propriétés électroniques des cristaux. La figure 1 montre le facteur de diffusion de l'atome de fer qui est la somme des facteurs de diffusion des électrons de cœur, des électrons 3d et 4s ; une résolution de $\sin(\theta)/\lambda = 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ (soit $d = 0,6 \text{ \AA}$) suffit pour décrire les électrons 3d.

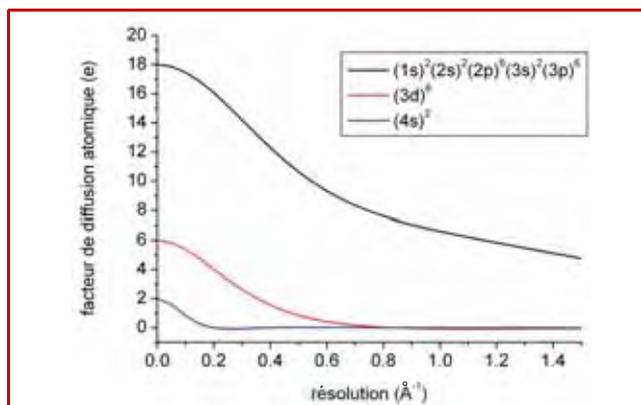


Figure 1 - Facteur de diffusion de l'atome de fer : électrons de cœur, 3d et 4s.

Remarques :

- Cette présentation de la diffraction des rayons X ne tient pas compte de la température de l'expérience, donc des mouvements et vibrations atomiques ; ceux-ci brouillent les figures d'interférence et affaiblissent les intensités diffractées (facteur de Debye Waller), d'où une correction nécessaire et l'utilisation de basses ($\sim 100 \text{ K}$), voire très basses températures ($\sim 10 \text{ K}$).
- La diffraction des rayons X se pratique soit sur des monocristaux (quelques $1/10 \text{ mm}$ de côté), soit sur des poudres microcristallines. Les méthodes monocristaux sont plus performantes pour tout ce qui est relatif à la structure cristalline et à la densité électronique, tandis que les méthodes de diffraction par les poudres, qui projettent le spectre 3D de diffraction sur un espace 1D ($I = f(2\theta)$), sont moins efficaces mais beaucoup plus faciles à mettre en œuvre ; elles sont très utilisées pour l'analyse quantitative de phases et pour suivre des transitions de phase. Notons que les progrès méthodologiques récents alliés à la qualité du rayonnement synchrotron permettent aussi la résolution de structures cristallines de petite maille par diffraction par des poudres.

L'intérêt du rayonnement synchrotron

L'intérêt du rayonnement synchrotron est illustré par trois exemples : le premier concerne la modélisation de la densité électronique de complexes de rhodium, le second est relatif à la modélisation de complexes protéines-inhibiteurs. Le troisième utilise la nature pulsée du rayonnement synchrotron pour accéder aux états excités et états métastables : c'est la cristallographie dépendante du temps.

Modélisation de la densité électronique : applications à la catalyse et au drug design

Complexes de rhodium

Pour analyser les données de diffraction, deux modèles sont utilisés. Le plus simple repose sur une description d'un ensemble d'atomes sphériques neutres et indépendants ; il est approprié pour déterminer les structures cristallines (positions des atomes de la molécule). Le second modèle est le modèle multipolaire qui projette la densité électronique sur une base d'harmoniques sphériques et modélise donc la contribution non sphérique de la densité électronique, c'est-à-dire la déformation des nuages électroniques résultant des interactions interatomiques. C'est ce modèle que nous

utiliserons ci-après ; notons qu'il permet aussi d'accéder aux charges atomiques partielles.

Les complexes cationiques de rhodium sont utilisés comme catalyseurs dans les procédés de la chimie industrielle. Leur utilisation est cependant limitée par leur incompatibilité avec les solvants à haute ou faible polarité et par le fait que le contre-anion influence profondément les performances catalytiques, ce qui motive la conception de catalyseurs de type zwitterionique. L'objectif de cette étude est d'utiliser la diffraction X haute résolution pour comparer les propriétés physico-chimiques de complexes cationiques et zwitterioniques de rhodium. L'étude des complexes de rhodium a été réalisée sur la ligne de lumière Cristal à SOLEIL, où l'ajustement de la longueur d'onde ($\lambda = 0,54737 \text{ \AA}$) a permis d'optimiser les données en minimisant l'absorption des rayons X par le cristal. Le choix de cette courte longueur d'onde, conjugué à la brillance du rayonnement synchrotron, améliore significativement la résolution expérimentale ($d = 0,36 \text{ \AA}$). Ainsi, les réflexions de très faible intensité à ultra haute résolution, inaccessibles au laboratoire, ont pu être mesurées.

Le modèle multipolaire a permis de déterminer avec précision la densité électronique de valence dont les paramètres ont été utilisés pour le calcul des propriétés électrostatiques (charges atomiques, potentiel électrostatique). La *figure 2* illustre les recouvrements de densité électronique entre le

rhodium et ses ligands. On observe que la répartition de la densité électronique autour de l'atome de rhodium est similaire dans les deux formes cationique et zwitterionique. Une analyse plus approfondie a révélé que toutes les interactions impliquant l'atome de rhodium avec les six atomes de sa sphère de coordination sont équivalentes dans les deux complexes. Les charges atomiques au niveau de la sphère de coordination de rhodium sont également similaires ($< 0,2 |e|$), si bien que l'activité catalytique du complexe cationique est préservée dans la forme zwitterionique sans toutefois présenter de contre-ion perturbateur.

Complexes protéines-inhibiteurs

Le second exemple est relatif aux interactions protéines-inhibiteurs : l'aldose réductase humaine (ARh) est une enzyme impliquée dans le mécanisme de conversion du glucose en sorbitol. L'accumulation du sorbitol dans les cellules se manifeste par l'apparition de complications liées au diabète. L'inhibition de cette enzyme est une approche thérapeutique intéressante pour la prévention et le traitement des pathologies liées à l'hyperglycémie chronique. Parmi les nombreux inhibiteurs de l'ARh étudiés au cours de ces dernières années [3], le fidarestat montre une plus grande activité et une meilleure sélectivité que les autres inhibiteurs. La structure de l'enzyme ARh complexée avec le fidarestat a été déterminée par Podjarny et ses collaborateurs à partir de

l'analyse de données cristallographiques haute résolution [3] ; la modélisation de la densité électronique et du potentiel électrostatique de l'inhibiteur a été réalisée à partir de données mesurées sur la ligne de lumière D3 à Hasylab/DESY (All.) [4]. Le potentiel électrostatique (*figure 3a*) révèle les zones électrophiles et nucléophiles susceptibles d'interagir avec les résidus du site actif de l'ARh. Basé sur ces données, un calcul des énergies d'interaction électrostatique révèle que le fidarestat est impliqué dans onze interactions attractives avec l'ARh (*figure 3b*), d'où la qualité et la sélectivité de cet inhibiteur.

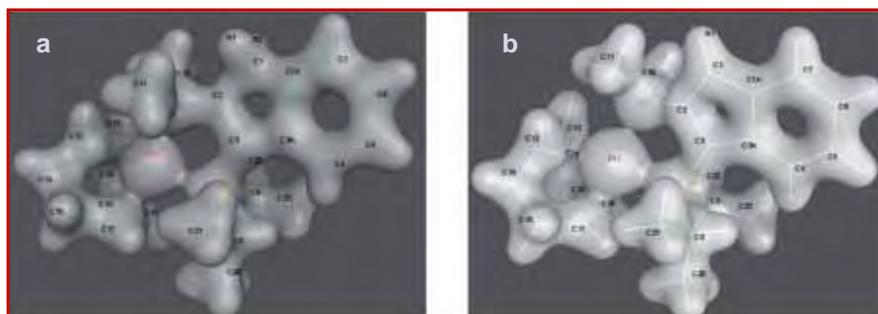


Figure 2 - Représentation tridimensionnelle de la densité électronique totale dans les complexes de rhodium : forme cationique (a) et forme zwitterionique (b). Contour : $0,5 \text{ électron/ \AA}^3$.

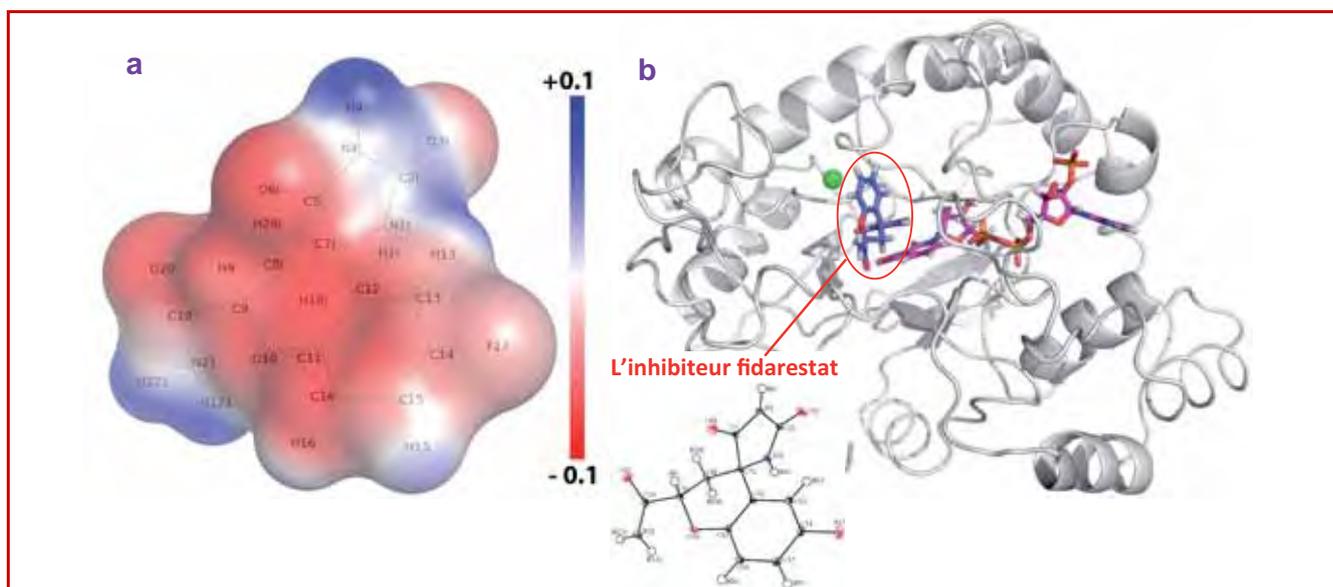


Figure 3 - a) Représentation du potentiel électrostatique de l'inhibiteur fidarestat isolé : en rouge les sites électro-négatifs, en bleu les sites électro-positifs. b) Interaction de l'inhibiteur fidarestat avec l'aldose réductase humaine (ARh).

États excités et états métastables : cristallographie dépendante du temps

Bien que la connaissance de la structure moléculaire des réactifs soit un pré-requis indispensable à la compréhension d'un processus chimique réactionnel, ce dernier est intrinsèquement dynamique, les chemins réactionnels et les états transitoires ou excités jouent un rôle primordial lors de processus biologiques ou dans la détermination des produits d'une réaction chimique. Suivre les changements de géométrie moléculaire en fonction du temps lors des processus chimiques dynamiques est actuellement un réel challenge qui requiert des méthodes et des outils très élaborés.

Par exemple, une approche adéquate pour déterminer la structure moléculaire d'états excités consiste à illuminer un échantillon cristallin photoréactif à l'aide d'une source de lumière excitatrice (lampe spectrale ou laser) afin de peupler l'état hors équilibre que l'on désire sonder, puis de réaliser une expérience de diffraction des rayons X dans une échelle de temps en relation avec la durée de vie de l'état excité. Cette technique est dénommée « photocristallographie ». Ces méthodes ont été appliquées avec succès pour élucider de nombreux phénomènes induits par la lumière, tels que des réactions de photo-isomérisation, de photodimérisation, de cyclisation, ou pour piéger et étudier des états métastables, parfois intermédiaires réactionnels. Ainsi, la structure moléculaire d'une espèce nitrile imine a été récemment déterminée après photodissociation à l'état solide d'un réseau supramoléculaire formé par complexation d'un ligand fonctionnalisé diphényl-trétrazole avec du zinc [5]. La structure cristalline déterminée par photocristallographie montre la présence de molécules N₂ formées lors de la réaction et piégées dans le cristal.

Bien que la photocristallographie ait été mise en œuvre dans les années 1990 sur des diffractomètres de laboratoire, le rayonnement synchrotron a très rapidement révolutionné le domaine. La forte brillance de ce rayonnement permet par exemple de réaliser des mesures sur des échantillons extrêmement petits (quelques dizaines de micromètres), compatibles avec le faible pouvoir pénétrant de la lumière excitatrice. L'énorme révolution apportée par les synchrotrons résulte de la mise au point d'expériences de type pompe-sonde, durant lesquelles un pulse laser excitateur précède un pulse de rayons X sondeur. Cette technique a notamment été appliquée pour suivre en temps réel des chemins réactionnels biochimiques tels que la dissociation-recombinaison de CO dans le complexe CO-myoglobine ou des changements configurationnels. La diffraction résolue en temps a notamment permis d'élucider les réorganisations structurales associées à des transitions singulet-triplet pour diverses espèces moléculaires comme des complexes binucléaires de platine [6] ou de rhodium [7], pour lesquels un raccourcissement de la liaison métal-métal est caractérisé. Couplé à des calculs *ab initio* de la structure électronique, l'origine du transfert électronique photo-induit peut ainsi être élucidée, comme illustré sur la *figure 4* dans le cas du complexe Rh₂(μ-PNP)₂(PNP)₂(BPh₄)₂ où le transfert électronique de l'orbitale moléculaire antiliante HOMO (« highest occupied molecular orbital ») vers l'orbitale liante LUMO (« lowest unoccupied molecular orbital ») induit un raccourcissement de la distance Rh-Rh [7].

Des processus coopératifs ont par ailleurs été suivis, comme par exemple des transitions de phase neutre-ionique [8] ou la formation d'excimères [9], ces deux processus

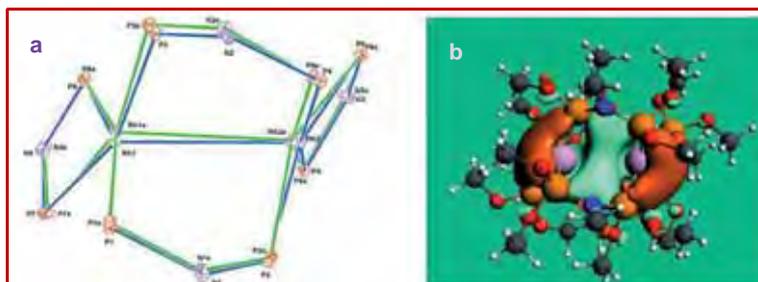


Figure 4 - a) Réorganisation structurale singulet-triplet du complexe Rh₂(μ-PNP)₂(PNP)₂(BPh₄)₂. b) Orbitale moléculaire LUMO correspondante montrant un fort caractère Rh-Rh liant [7].

donnant lieu à des dimérisations entre molécules au sein du réseau cristallin.

Toutes ces réorganisations structurales induites par la lumière résultent de transferts d'électrons donnant lieu à des modifications des liaisons chimiques (parfois rupture puis reformation de liaisons), si bien qu'une mesure de photocristallographie à haute résolution et modélisation de la densité électronique peut permettre de caractériser également ces perturbations de liaisons chimiques. Cette approche a été suivie afin de déterminer la densité électronique de l'état métastable du complexe [Fe(phen)₂(NCS)₂] suite à une transition bas spin-haut spin photo-induite [10] ; l'expérience a été conduite sur la ligne de lumière BM1B de l'ESRF. Le modèle élaboré a permis notamment d'estimer les populations des orbitales atomiques 3d du cation métallique central Fe(II) qui corroborent une configuration électronique haut spin et indique des transferts de type σ et π avec les ligands phénanthroline et thiocyanate.

Conclusions et perspectives

La diffraction des rayons X est de nos jours une méthode incontournable pour l'analyse structurale de la matière condensée. L'analyse de densité électronique par diffraction des rayons X à haute résolution est un domaine mature au travers duquel la caractérisation de la liaison chimique ouvre de nombreuses perspectives, comme la modélisation expérimentale de liaisons chimiques inhabituelles. Le rayonnement synchrotron permet d'étendre des approches aux atomes lourds et aux macromolécules et de modéliser la perturbation des liaisons chimiques sous l'effet d'une contrainte (pression, champ électrique, magnétique...). L'avènement des sources de rayons X ultrabrèves de type laser à électron libre (XFEL) sont à même de révolutionner les concepts de réactivité en permettant, non seulement de suivre la trajectoire des noyaux atomiques, mais également de sonder en temps réel la ré-organisation des électrons, c'est-à-dire la brisure puis la formation de liaisons lors d'une réaction chimique.

Références

- [1] Coppens P., Comparative X-ray and neutron diffraction study of bonding effects in s-triazine, *Science*, **1967**, 158, p. 1577.
- [2] Coppens, P., *X-ray Charge Densities and Chemical Bonding*, Oxford University Press, **1997**.
- [3] El-Kabbani O., Darmanin C., Schneider T.R., Hazemann I., Ruiz F., Oka M., Joachimiak A., Schulze-Briese C., Tomizaki T., Mitschler A., Podjarny A., Ultrahigh resolution drug design. II. Atomic resolution structures of human aldose reductase holoenzyme complexed with fidarestat and minalrestat: Implications for the binding of cyclic imide inhibitors, *Proteins*, **2004**, 55, p. 805.
- [4] Fournier B., Bendeif E.-E., Guillot B., Podjarny A., Lecomte C., Jelsch, C., Charge density and electrostatic interactions of fidarestat, an inhibitor of human aldose reductase, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, p. 10929.

- [5] Zheng S.-L., Wang Y., Yu Z., Lin Q., Coppens P., Direct observation of a photoinduced nonstabilized nitrile imine structure in the solid state, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, p. 18036.
- [6] Kim C., Pillet S., Wu G., Fullagar W., Coppens P., Excited state structure by time resolved diffraction, *Acta Cryst.*, **2002**, *A58*, p. 133.
- [7] Makal A., Trzop E., Sokolow J., Kalinowski J., Benedict J., Coppens P., The development of Laue techniques for single pulse diffraction of chemical complexes: time-resolved Laue diffraction on a binuclear metal-organic complex, *Acta Cryst.*, **2011**, *A67*, p. 319.
- [8] Collet E., Lemmée-Cailleau M.-H., Buron-Le Cointe M., Cailleau H., Wulff M., Luty T., Koshihara S.-Y., Meyer M., Toupet L., Rabiller P., Laser-induced ferroelectric structural order in an organic charge transfer crystal, *Science*, **2003**, *300*, p. 612.
- [9] Vorontsov I.I., Kovalevsky A.Y., Chen Y.-S., Graber T., Gembicky M., Novozhilova I.V., Omary M.A., Coppens P., Shedding light on the structure of a photoinduced transient excimer by time resolved diffraction, *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, *94*, p. 193003.
- [10] Pillet S., Legrand V., Weber H.-P., Souhassou M., Létard J.-F., Guionneau P., Lecomte C., Out of equilibrium charge density distribution of spin crossover complexes from steady-state photocrystallographic measurements: experimental methodology and results, *Z. Kristallogr.*, **2008**, *223*, p. 235.



C. Lecomte



E.-E. Bendeif



S. Pillet

Vice-président de l'Union Internationale de Cristallographie (IUCr), **Claude Lecomte** (*auteur correspondant*) est professeur à l'Université Henri Poincaré et directeur du Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (CRM2)*. **El-Eulmi Bendeif** y est maître de conférences et **Sébastien Pillet**, chargé de recherche CNRS, rattaché au laboratoire*.

* Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (CRM2), UMR CNRS 7036, Institut Jean Barriol, Nancy Université, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex.
Courriels : claudelecomte@crm2.uhp-nancy.fr ;
el-eulmi.bendeif@crm2.uhp-nancy.fr ; sebastien.pillet@crm2.uhp-nancy.fr
www.iucr.org ; www.crystallography.fr

Collection L'Actualité Chimique-Livres



Nouveauté

Octobre 2011
978-2-7598-0642-3
292 pages - 24 €



Janvier 2010
978-2-7598-0488-7
182 pages - 19 €



Juin 2010
978-2-7598-0527-3
228 pages - 24 €



Octobre 2010
978-2-7598-0562-4
244 pages - 24 €



Janvier 2011
978-2-7598-0596-9
264 pages - 24 €



Août 2009
978-2-7598-0426-9
208 pages - 24 €

Commandez-les sur
www.edition-sciences.com

Dynamique nucléaire ultrarapide par spectroscopie d'émission X

Étude de la molécule de chlorure d'hydrogène

Loïc Journal, Stéphane Carniato, Renaud Guillemin, Richard Taïeb
et Marc Simon

Résumé	Cet article présente les principaux résultats obtenus par spectroscopie de diffusion Raman résonante de rayons X sur la molécule de chlorure d'hydrogène. Cette technique repose sur l'analyse en énergie des photons émis après photoexcitation résonante de la molécule. La sensibilité de cette méthode aux effets de dynamique moléculaire induits lors de la photoexcitation sur une échelle de temps aussi courte que la femtoseconde est mise en évidence. Puis il est montré que la sensibilité de cette spectroscopie à l'environnement chimique peut être utilisée pour sonder les effets du champ moléculaire sur les niveaux atomiques.
Mots-clés	Dynamique sub-femtoseconde, émission X, dichroïsme, molécules isolées, champ moléculaire, rayonnement synchrotron.
Abstract	X-ray emission spectroscopy in HCl molecule: angular and dynamics properties This article outlines the main results obtained by resonant Raman X-ray spectroscopy on the hydrogen chloride molecule. The technique is based on the energy analysis of scattered photons after inner-shell photoexcitation of the molecule. This paper highlights the sensitivity of this method to molecular dynamics effects induced after photoexcitation within a timescale as short as a femtosecond. On the other hand, the sensitivity of this spectroscopy to the chemical environment is used to probe the molecular field effects on the atomic levels.
Keywords	Sub-femtosecond dynamics, X-ray emission, dichroism, free molecules, molecular field, synchrotron radiation.

L'étude des processus de recombinaison électronique et du mouvement corrélé des noyaux au sein de systèmes fortement excités a connu un essor important ces deux dernières décennies grâce aux travaux fondamentaux initiés par Ahmed Zewail (prix Nobel de chimie 1999). Ceux-ci portaient sur l'étude de la dynamique moléculaire à l'aide d'impulsion laser « femtoseconde » [1]. L'échelle de temps pertinente pour étudier la dynamique nucléaire au sein de la molécule (vibration ou/et dissociation moléculaire) est de l'ordre de la dizaine, voire de la centaine de femtosecondes, beaucoup plus longue que le domaine temporel typique du mouvement des électrons dans les atomes et les molécules, avec des temps caractéristiques « sub-femtosecondes », voire même « attosecondes » (10^{-18} s).

Ces mouvements peuvent être observés aujourd'hui grâce aux nouvelles sources de génération d'harmoniques permettant de sonder directement ces dynamiques *via* des expériences pompe/sonde résolues en temps [2]. De telles sources peuvent par exemple servir à obtenir l'image d'une orbitale moléculaire [3]. Les spectroscopies de diffusion élastique ou inélastique résonante des rayons X – ou diffusion Raman résonante des rayons X, « resonant Raman X-ray scattering », RXS – offrent également la possibilité d'explorer, *a posteriori*, la dynamique nucléaire à l'échelle femtoseconde *via* des expériences résolues en énergie, comme l'ont montré récemment Simon *et coll.* [4]. La diffusion résonante est un phénomène d'interaction rayonnement/matière décrit comme un processus du second ordre dans le cadre de la théorie des perturbations dépendantes du temps. Ce méca-

nisme consiste en l'excitation résonante d'un électron d'une couche interne vers un niveau inoccupé, suivie de la relaxation radiative de l'état intermédiaire par émission de photons X. Cette spectroscopie « photon in-photon out », qui repose sur l'analyse en énergie des photons diffusés [5], est une technique extrêmement précieuse pour étudier les propriétés électroniques d'un certain nombre de systèmes, aussi bien en phase solide qu'en phase liquide ou gazeuse. Il faut mentionner par ailleurs l'existence d'une autre voie de désexcitation, non radiative, en compétition avec l'émission X. Celle-ci mène à l'émission d'un électron Auger⁽¹⁾ et laisse la molécule dans un état de charge positif, contrairement au processus de diffusion Raman radiatif où l'état de charge est conservé.

La spectroscopie RXS

La spectroscopie de diffusion Raman résonante est extrêmement sensible aux aspects de dynamique moléculaire initiée lors la photoexcitation résonante. La durée de vie de l'état intermédiaire excité, jouant le rôle d'une « horloge interne », est utilisée comme temps caractéristique pour sonder le mouvement des noyaux [4].

La durée de vie du processus de diffusion Raman dépend principalement de deux facteurs :

- la durée de vie finie Γ de la lacune créée en couche interne lors de l'excitation résonante,
- le désaccord $\Omega = \omega - \omega_0$ entre l'énergie des photons incidents (ω) et l'énergie de la résonance (ω_0). La durée effective τ_{eff} du processus de diffusion s'exprime, dans le

cadre du formalisme RIXS, comme $\tau_{\text{eff.}} = [\Omega^2 + \Gamma^2]^{-1/2}$ (en unité atomique) [6-7].

Dans certains cas de figure (état final avec un trou de valence par exemple), on peut s'affranchir de certaines limitations (élargissement dû à la largeur naturelle) des spectroscopies X plus traditionnelles. En effet, la largeur spectrale est déterminée en partie par la durée de vie de l'état final du système. Dans le cas de l'absorption X, la résolution est par exemple limitée par la courte durée de vie du trou de cœur dans l'état final. La présence d'un trou en couche de valence dans l'état final à l'issue du processus RXS (le trou de cœur est présent uniquement dans l'état intermédiaire) conduit à observer une largeur spectrale inférieure à Γ et fonction principalement de la résolution instrumentale du spectromètre.

Si l'observation expérimentale du processus de diffusion Raman des rayons X est rendue possible grâce au développement des nouvelles sources de rayonnement synchrotron de troisième génération, la description théorique de la dynamique ultrarapide est permise grâce aux outils et méthodes de simulations numériques permettant d'une part la modélisation précise de la topologie des surfaces de potentiel des différents états impliqués dans le processus de diffusion, et d'autre part la description de la propagation du paquet d'ondes le long de la surface d'énergie potentielle à l'aide du concept de durée effective du processus de diffusion [6, 8].

Étude de la molécule HCl

À titre d'exemple, nous avons étudié la molécule simple de chlorure d'hydrogène ($\Gamma_{1s} \sim 1$ fs). Le processus de photoexcitation résonante correspondant à l'excitation d'un électron d'un niveau de cœur vers un état vide se manifeste dans la molécule HCl par la promotion d'un électron de la couche 1s du chlore vers l'orbitale moléculaire antiliante (LUMO) $6\sigma^*$. L'état électronique ainsi atteint présente un caractère dissociatif. Deux canaux de recombinaison électronique par voie radiative sont alors ouverts. La première voie est la diffusion élastique au cours de laquelle

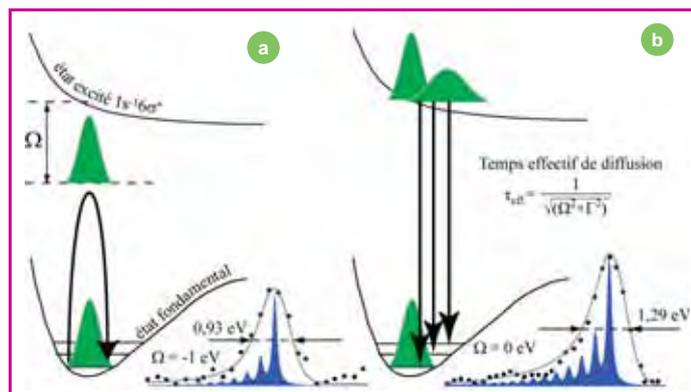


Figure 1 - Courbes d'énergie potentielle (état fondamental et premier état excité en couche interne $1s^{-1}6\sigma^*$), calculées *ab initio* par la méthode des fonctionnelles de la densité (DFT), impliquées dans le processus de diffusion élastique pour deux valeurs différentes de Ω .

Lorsque $\Omega = 0$, la durée du processus de diffusion est maximum et égale à $1/\Gamma$ (~ 1 fs) et le paquet d'ondes a le temps de se propager le long de la courbe de potentiel de l'état intermédiaire. Si $\Omega < 0$, le temps effectif du processus est alors plus court et le paquet d'ondes n'a plus le temps de se propager dans l'état intermédiaire. Dans ce dernier cas, moins d'états vibrationnels de l'état électronique fondamental sont peuplés comme on peut le voir sur les résultats expérimentaux. Les simulations, en bleu (non convoluées à la fonction instrumentale) et en trait gris (après convolution) reproduisent très bien les données expérimentales.

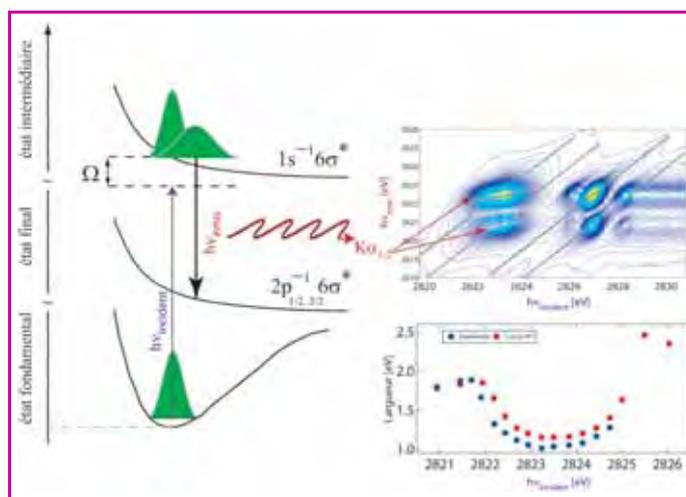


Figure 2 - À gauche : courbes d'énergie potentielle pour les trois principaux états mis en jeu dans le processus d'émission X résonante $K\alpha$ (transition $1s^{-1} \rightarrow 2p^{-1}$). À droite : spectre 2D de l'émission $K\alpha$ autour du seuil Cl K.

L'intensité est tracée en fonction de l'énergie des photons incidents (échelle du bas) et de l'énergie des photons diffusés (échelle de gauche). Les lignes grises sur le spectre 2D sont les courbes de dispersion pour les différents états intermédiaires impliqués dans le processus de diffusion montrant un comportement non linéaire pour le premier état excité. La largeur de la raie $K\alpha$ est tracée en dessous du spectre 2D en fonction de l'énergie incidente. Les points rouges résultent d'un calcul DFT *ab initio*, les points bleus sont les résultats expérimentaux.

l'électron localisé sur l'orbitale $6\sigma^*$ participe directement au comblement de la lacune créée en couche interne.

Dans ce cas, le caractère dissociatif de l'état excité intermédiaire conduit à l'allongement de la liaison H-Cl, illustré par le déplacement du paquet d'ondes (voir *figure 1*). Cette dynamique est contrôlée par la durée de vie effective du processus de diffusion $\tau_{\text{eff.}}$. La forme du pic élastique va ainsi dépendre du choix de Ω , permettant le contrôle de la durée du processus de diffusion *via* l'énergie d'excitation. Nous avons ainsi pu observer une dynamique moléculaire – avec une élancement de la liaison de 0,1 Å en 1 fs – démontrant la sensibilité de cette méthode à des dynamiques sur des échelles de temps aussi courtes.

Le second canal ouvert correspond à un processus de diffusion inélastique, où un électron de cœur de la couche 2p vient combler la lacune présente en couche 1s (également appelé raie d'émission $K\alpha$), laissant le système dans l'état final $2p^{-1}6\sigma^*$ en présence de deux électrons célibataires (un électron de cœur 2p et un électron de valence dans la LUMO $6\sigma^*$). Notons que dans ce processus, l'électron localisé sur l'orbitale $6\sigma^*$ est appelé « électron spectateur ».

La manifestation de la dynamique des noyaux est alors observée à travers l'analyse des spectres d'émission $K\alpha$ (voir *figure 2*). Cette dynamique se traduit notamment par une dispersion (écart entre l'énergie du photon émis et l'énergie du photon incident) non linéaire du profil spectral et un rétrécissement de la raie $K\alpha$ au sommet de la résonance. Dans ces conditions en effet, le temps effectif de diffusion est suffisamment long ($\tau_{\text{eff.}} \sim 1$ fs au seuil Cl K) pour que le mouvement nucléaire ait lieu avant le comblement de la lacune en couche interne 1s. Du fait de la loi de conservation, l'énergie potentielle est transformée sous forme d'énergie cinétique pendant l'allongement de la molécule, provoquant une diminution de l'énergie du photon diffusé et une déviation sensible à la linéarité de la courbe de dispersion. En outre, il est intéressant de souligner que la largeur à mi-hauteur des raies $K\alpha$ présente un minimum pour une énergie de photon

accordée sur l'énergie de résonance de la transition Cl $1s \rightarrow 6\sigma^*$. Ce phénomène a été interprété très simplement en considérant que les états $1s^{-1}6\sigma^*$ et $2p^{-1}6\sigma^*$ sont caractérisés par des surfaces de potentiel quasi-parallèles. Dans ces conditions, la transition entre les états $1s^{-1}6\sigma^*$ \rightarrow $2p^{-1}6\sigma^*$, à n'importe quelle distance internucléaire, a la même énergie et conduit à observer une raie $K\alpha$ de largeur Γ .

Au contraire, loin de l'excitation résonante, le temps de diffusion devient court, limitant ainsi le mouvement nucléaire et conduisant de fait au rétablissement d'un comportement linéaire de la loi de dispersion de la raie d'émission $K\alpha$. Ces effets sont particulièrement visibles dans nos données sur HCl (voir *figure 2*), où la durée de vie du trou Cl K de 1 fs autorise l'observation de cette dynamique. Elle illustre bien les caractéristiques moléculaires des spectres d'émission X et leur forte corrélation avec les courbes d'énergie potentielle calculées *ab initio*, parallèles dans les états intermédiaires et finals. Un accord spectaculaire entre les données expérimentales et théoriques est notamment obtenu lorsque les effets d'interférences faisant suite à l'excitation cohérente des différents états électroniques sont explicitement pris en compte [7].

Sensibilité à l'environnement chimique

La spectroscopie RIXS présente également une sélectivité chimique permettant d'obtenir des informations sur l'environnement de l'atome sondé dans le système moléculaire, en particulier à travers la mise en évidence des effets du champ moléculaire sur les niveaux de cœur. En effet, dans l'atome, l'ionisation du niveau de cœur Cl 2p conduit, pour des énergies de photons bien au-delà du seuil d'ionisation, à l'observation de deux composantes spin-orbite (SO), dénommées $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$, avec un rapport statistique $R = 2:1$. L'origine de ce dédoublement est le couplage spin-orbite entre les moments angulaires et de spin de l'électron de cœur 2p. Dans le cas de la photoionisation moléculaire, l'environnement chimique de l'atome affecte la densité électronique (le bien connu « déplacement chimique ») et conduit à une modification sensible du rapport spin-orbite. Ces effets ont pu être mesurés grâce à l'analyse des spectres d'émission $K\alpha$ résolus en polarisation, comme illustré dans la *figure 3*, pour deux valeurs de l'angle θ entre les polarisations incidentes et diffusées. Les valeurs expérimentales mesurées ($R_{0^\circ} = 1,22$ et $R_{90^\circ} = 1,42$) indiquent une déviation significative par

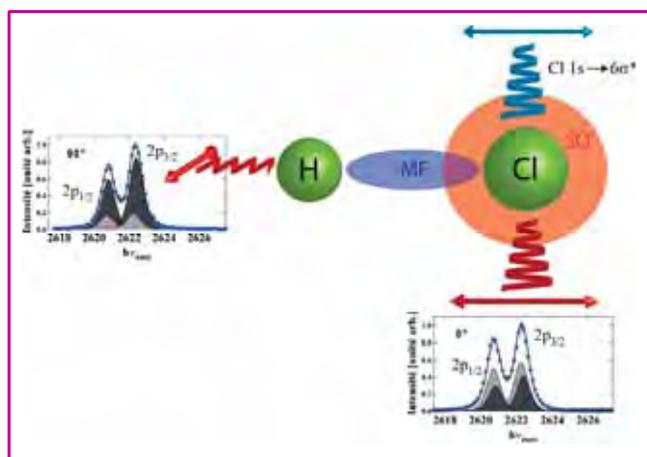


Figure 3 - Principe du dichroïsme linéaire en émission.

Les spectres d'émission X résonante $K\alpha$ sont enregistrés pour différentes valeurs θ de l'angle entre les polarisations incidentes (en bleu) et diffusées (en rouge). La variation du rapport entre les deux composantes spin-orbite varie de $R = 1,42$ à 0° jusque $R = 1,22$ à 90° suivant une loi en $\cos^2(\theta)^2$.

rapport à l'atome isolé (2:1). Une analyse théorique prenant en compte explicitement le couplage spin-orbite ainsi que les interactions coulombienne et d'échange entre électrons célibataires [9-10] a permis de montrer la levée de dégénérescence des niveaux spin-orbite $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ en deux sous-composantes, chacune incluant les états non relativistes $2p_z6\sigma^*$ et $2p_{x,y}6\sigma^*$. L'analyse en polarisation permet de déterminer aussi bien expérimentalement que théoriquement et avec précision les poids des sous-composantes $2p_z6\sigma^*$ et $2p_{x,y}6\sigma^*$ au sein des composantes SO $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$, donnant des informations directes sur le rôle du champ moléculaire.

Conclusion

Nous avons finalement montré que la spectroscopie RIXS est un outil puissant pour suivre la dynamique nucléaire sur une échelle de temps sub-femtoseconde, conduisant, à l'aide de la théorie, à des informations sur les surfaces d'énergie potentielle des états impliqués dans le processus de diffusion. Cette technique permet de sonder également l'environnement chimique d'un atome donné au sein de l'édifice moléculaire. L'utilisation de cette technique couplée à un laser IR, pour préparer la molécule dans un état vibrationnel donné, permettra de réaliser des expériences pompe-sonde résolues en fréquence qui offriront un nouvel outil pour cartographier les surfaces d'énergie potentielle [11]. On peut également mentionner l'utilisation possible des nouvelles sources de rayons X ou XUV ultracourtes, telles que le laser X à électrons libres (XFEL) ou la génération d'harmoniques, pour effectuer des mesures de dynamique ultrarapide résolues en temps [12]. Cette étude a été étendue à des systèmes moléculaires plus complexes, en particulier à des molécules chlorées (CFC/HCFC) et soufrés (OCS, CS_2 , $H_2S...$).

Note et références

- (1) Pendant l'absorption d'un photon X, un électron d'une couche interne est promu vers une orbitale inoccupée ou éjecté dans le continuum. Deux processus de relaxation sont en compétition : la fluorescence X et l'effet Auger. Lors de l'effet Auger, deux électrons de couche moins profonde participent : un électron vient combler la lacune profonde et un autre électron est éjecté dans le continuum.
- [1] Zewail A., *J. Phys. Chem.*, **2000**, *104*, p. 5660.
- [2] Scrinzi A., Yu Ivanov M., Kienberger R., Villeneuve D.M., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **2006**, *39*, p. R1-R37.
- [3] Itatani J., Levesque J., Zeidler D., Niikura H., Pépin H., Kieffer J., Corkum P., Villeneuve D.M., *Nature*, **2004**, *432*, p. 867.
- [4] Simon M., Journal L., Guillemin R., Stolte W.C., Minkov I., Gel'mukhanov F., Salek P., Ågren H., Carniato S., Taïeb R., Hudson A.C., Lindle D.W., *Phys. Rev. A*, **2006**, *73*, p. 020706(R).
- [5] Journal L., El Khoury L., Marin T., Guillemin R., Carniato S., Avila A., Delaunay R., Hague C.F., Simon M., *Rev. Sci. Instrum.*, **2009**, *80*, p. 093105.
- [6] Gel'mukhanov F., Ågren H., *Phys. Rep.*, **1999**, *312*, p. 87.
- [7] Kavčić M., Zitnik M., Bučar K., Mihelić A., Carniato S., Journal L., Guillemin R., Simon M., *Phys. Rev. Lett.*, **2010**, *105*, p. 113004.
- [8] Gel'mukhanov F., Salek P., Privalov T., Ågren H., *Phys. Rev. A*, **1999**, *59*, p. 380.
- [9] Guillemin R., Carniato S., Stolte W.C., Journal L., Taïeb R., Lindle D.W., Simon M., *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, *101*, p. 133003.
- [10] Carniato S., Guillemin R., Stolte W.C., Journal L., Taïeb R., Lindle D.W., Simon M., *Phys. Rev. A*, **2009**, *80*, p. 032513.
- [11] Carniato S., Taïeb R., Guillemin R., Journal L., Simon M., Gel'mukhanov F., *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, *439*, p. 402.
- [12] Drescher M., Hentschel M., Kienberger R., Ueberacker M., Yakovlev V., Scrinzi A., Westerwalbesloh T.H., Kleineberg U., Heinzmann U., Krausz F., *Nature*, **2002**, *419*, p. 803.



L. Journal



S. Carniato



R. Guillemin



R. Taïeb



M. Simon

Loïc Journal est maître de conférences, Stéphane Carniato, professeur des universités, Renaud Guillemin, chargé de recherche, et Richard Taïeb et Marc Simon (auteur correspondant), directeurs de recherche, au Laboratoire de Chimie Physique-Matière et Rayonnement, Université Pierre et Marie Curie*.

* Laboratoire de Chimie Physique-Matière et Rayonnement, UMR 7614 CNRS/UPMC, 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75231 Paris Cedex 05. Courriel : marc.simon@upmc.fr

Chimie et rayonnement synchrotron : une histoire pleine d'avenir

Jean-Pierre Samama, Paul Morin et Serge Pérez

Les synchrotrons modernes exploitent les dernières avancées technologiques pour produire de la lumière d'une extrême brillance, allant de l'infrarouge aux rayons X durs. Plus de vingt-cinq ans ont été consacrés à une amélioration constante des conditions opérationnelles. Des avancées spectaculaires ont été obtenues, résultant de progrès réalisés en physique des accélérateurs, en électronique, en informatique, ainsi qu'en techniques du magnétisme et du vide. **Le temps de la maturité technologique est atteint.** Aux propriétés intrinsèques de la lumière synchrotron que sont la brillance, la cohérence et l'émission pulsée, s'ajoutent d'autres caractéristiques telles que le flux, la polarisation et la stabilité du faisceau.

Le rayonnement synchrotron dit « de troisième génération » offre ainsi des possibilités uniques d'analyse et de compréhension des mécanismes élémentaires, de la réactivité et des propriétés des assemblages et des interfaces. Fondés sur les propriétés électroniques des éléments, nous sommes au cœur de la chimie, une discipline fondamentale au sein des sciences de la nature, et dont l'omniprésence dans notre vie quotidienne conduit quelquefois à en oublier l'importance.

Les évolutions actuelles, pour ne pas dire les révolutions en termes d'innovations scientifiques et technologiques, s'accompagnent au quotidien de nouvelles applications qui concernent toutes les populations, qu'il s'agisse des énergies, des matériaux, de la santé, des transports ou des communications. Ce mouvement suscite de nouvelles exigences, en termes de connaissances fondamentales et de maîtrises, en termes de qualité, avec des impacts économiques et environnementaux majeurs.

Les développements scientifiques et instrumentaux peuvent désormais être mis en jeu de manière concertée afin de répondre aux besoins, aux préoccupations et aux interrogations fondamentales de la société, parmi lesquels : la connaissance profonde de la complexité et de la diversité des êtres vivants, le fait planétaire, les ressources et l'énergie, les progrès des conditions de vie, la maîtrise des nanosciences et nanotechnologies, et la nouvelle génération de molécules, de matériaux avancés et d'instruments de pointes.

Les interfaces de la chimie avec les autres disciplines sont croissantes et les outils de caractérisation et d'analyse doivent y apporter toutes leurs contributions. Les synchrotrons de 3^e génération y jouent un rôle majeur. Les autres sources de lumière très intenses et pulsées y contribueront bientôt aussi. Les synchrotrons de

3^e génération permettent par la gamme d'énergie et par les propriétés des faisceaux de photons qu'ils délivrent, de mettre en œuvre toutes les méthodologies d'études des interactions rayons X-matière avec des précisions, des sensibilités et des résolutions qui ne cessent de croître, révélant des propriétés de la matière ignorées jusqu'à ce jour, mais indispensables aux exigences mentionnées précédemment. Les articles de ce numéro spécial de *L'Actualité Chimique* illustrent les applications de la diffraction, les applications de l'absorption X par les éléments, celles de ce même phénomène avec des faisceaux polarisés, et quelques applications qui exploitent la cohérence du faisceau de rayons X. La variété des thématiques que ces méthodologies impactent fortement est remarquable, allant de la biologie aux auto-assemblages moléculaires, des batteries à la séquestration du CO₂, des matériaux nouveaux à ceux du patrimoine, de l'asymétrie moléculaire aux atmosphères planétaires, ou encore de la chimie des nanoparticules et des interfaces à celle des organisations complexes, hétérogènes et hiérarchiques. En termes méthodologiques, les aspects temporels prennent également toute leur importance, qu'il s'agisse d'étudier des cinétiques de réactions (μ s à ms) ou bien d'élucider des dynamiques ultrarapides (ps à fs) qui gouvernent l'évolution de tel ou tel système sur une échelle plus longue.

Il est important de préciser que ces nouvelles connaissances résultent de l'implémentation sur les lignes de lumière des centres synchrotrons de développements technologiques majeurs concernant les optiques X et leurs composants, les détecteurs et les sources elles-mêmes. Ces développements sont le fruit de recherches pluridisciplinaires et leur mise en œuvre n'est possible que par des équipes aux compétences-métiers complémentaires. Ils permettent aujourd'hui d'aller encore plus loin et de concevoir et de construire des lignes de plus de 150 m de long, exploitant la cohérence du faisceau et le focalisant jusqu'à des tailles de quelques nanomètres pour des études multimodales sur un même échantillon. Avec de tels instruments au service des communautés scientifiques, les synchrotrons SOLEIL et l'ESRF offriront des méthodes et des outils d'analyse pour comprendre et explorer la matière à cette même échelle, avec des performances d'un ordre de grandeur supérieur aux possibilités actuelles.

Si les informations spatiales et d'imageries tridimensionnelles aux échelles nanométriques ont une importance évidente dans tous les domaines que couvre la chimie, les informations temporelles ne le sont pas moins. De telles informations sont essentielles pour ce qui concerne les réactivités, tout particulièrement dans les domaines de la catalyse et des

énergies. SOLEIL apportera à ces communautés une ligne de lumière dédiée à ces études, couplant le suivi des phénomènes catalytiques ou électrochimiques à l'échelle de quelques dizaines de millisecondes, par le suivi quasi simultané de l'état et de la spéciation de plusieurs éléments, de la formation ou de la transformation des composants, des réactifs et des produits. Les perspectives dans le domaine des études résolues en temps sont alimentées à court terme à SOLEIL avec le développement du « slicing », technique permettant de transférer un peu d'énergie au paquet d'électron à l'aide d'un laser femtoseconde intense et de générer ainsi des pulses X de 100-150 fs. La réflexion à plus long terme a conduit SOLEIL à imaginer une source « de cinquième génération » (LUNEX5, en étroite collaboration avec l'ESRF et d'autres partenaires) : l'accélération des électrons est apportée par le champ intense d'un plasma créé par laser, pour générer ensuite un rayonnement cohérent de type laser à électron libre. L'intérêt majeur sera non seulement de rendre plus compact ce genre de source, mais surtout de viser des résolutions temporelles encore plus courtes.

Des développements comparables sont également mis en œuvre à l'ESRF dans le domaine des expériences en temps résolu et d'imagerie. Ils s'inscrivent dans le cadre de l'ambitieux programme d'Upgrade mené à l'ESRF qui a été conçu en complément des capacités offertes par les différentes installations nationales de rayonnement synchrotron. Le projet d'extension vise à mettre l'accent sur les moyens de caractériser la matière à des échelles inférieures à 100 nm de manière routinière en temps réel et dans des conditions réelles d'utilisation. Outre l'amélioration des performances de l'accélérateur et du faisceau d'électrons, le programme permettra la réalisation de huit nouveaux ensembles de lignes de lumière, composés de quinze stations expérimentales indépendantes. Un facteur d'amélioration supérieur à mille (au maximum des performances) est attendu pour l'ensemble des lignes de lumière.

Innovation et industrie : outil incontournable dans de nombreux domaines en recherche fondamentale, la demande de rayonnement synchrotron par les différentes communautés scientifiques ne cesse de croître. **Dans plusieurs domaines disciplinaires, on est passé du temps de l'expérimentation à celui de la mesure.** L'ESRF et SOLEIL se sont structurés afin de répondre aux exigences des recherches finalisées en offrant aux partenaires industriels un accès rapide et totalement confidentiel. De très nombreuses techniques utilisant les rayons X, notamment l'imagerie, la diffraction, la diffusion aux petits angles et les diverses spectroscopies, sont directement adaptées aux problématiques de recherches industrielles, particulièrement dans le domaine de la chimie, pour étudier de manière non destructive « des matériaux réels, en conditions réelles et en temps réel. »

Les partenariats : outre leur mission au service de nombreuses communautés scientifiques, les « très grandes infrastructures de recherche » (TGIR) telles que des synchrotrons jouent un rôle structurant dans l'établissement de partenariats scientifiques. Autour de l'ESRF et de l'ILL, l'intégration de tous les acteurs de la biologie structurale à Grenoble a conduit à la création du partenariat PSB (« Partnership for structural biology »). D'autres partenariats sont en train de voir le jour dans le domaine de la matière molle (« Partnership in soft condensed matter ») ou encore des matériaux avancés ou de la paléontologie. Autour du synchrotron SOLEIL, la création de la plate-forme IPANEMA a pour mission de venir en support des laboratoires et institutions spécialisés dans l'étude des matériaux, de l'archéologie, de la paléontologie, de la conservation du patrimoine culturel et des environnements anciens.

La chimie est créatrice, en interface avec l'ensemble des autres disciplines et au cœur d'une science qui gagne en complexité. Ses interfaces avec la biologie ont toujours été fortes et se développent aujourd'hui par les innovations « biomimétiques » et « bio-inspirées ». Les orientations nouvelles en science des matériaux sont majeures, tandis que la chimie supramoléculaire, les nano-objets et leurs applications, les hybridations organo-minérales, la matière molle, la chimie douce nourrissent des domaines nouveaux et émergents. Cette complexité de la science moderne, potentiel d'innovation et de bien-être, requiert des plateformes d'analyses et de caractérisations d'excellence, parmi lesquelles le synchrotron national SOLEIL et l'ESRF contribueront pleinement par leurs développements et leurs performances.



J.-P. Samama



P. Morin



S. Pérez

Jean-Pierre Samama et **Paul Morin** sont directeurs scientifiques de SOLEIL*.

Serge Pérez est directeur scientifique de la division des expériences de l'ESRF, en charge des programmes de sciences du vivant, de l'imagerie par rayons X et des sciences de la matière molle**.

* Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, BP 48, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex.

Courriels : jean-pierre.samama@synchrotron-soleil.fr ; morin@synchrotron-soleil.fr

** European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), BP 220, F-38043 Grenoble Cedex 09.

Courriel : serge.perez@esrf.eu



La SCF sur Facebook, vous aimez ?
Parlez-en autour de vous,
et invitez vos amis et collègues à nous rejoindre !

• www.facebook.com/pages/Soci%C3%A9t%C3%A9-Chimique-de-France/114534205270205

Prix Nobel de chimie 2011 : les quasi-cristaux à l'honneur



© Technion - Israel Institute of Technology.

Le prix Nobel de chimie a été attribué le 5 octobre dernier à l'Israélien **Daniel Shechtman**, né en 1941 à Tel-Aviv, professeur émérite à l'Institut de technologie israélien d'Haïfa (Department of Materials Engineering, Technion), pour sa découverte en 1982 des quasi-cristaux⁽¹⁾, des configurations atomiques que l'on pensait jusqu'alors impossibles, a annoncé le comité Nobel⁽²⁾.

« Le prix Nobel de chimie 2011 a fondamentalement modifié la conception d'un solide par les chimistes », précise le comité.

⁽¹⁾ voir l'explication de sa découverte par le lauréat lui-même sur : www.youtube.com/watch?feature=player_embedded&v=EZRTzOMHQ4s

⁽²⁾ www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2011

Distinctions

Le prix Franklin-Lavoisier attribué à Maurice Hamon



Bernard Bigot, président de la Fondation de la Maison de la Chimie (Paris), et Thomas Tritton, président de la Chemical Heritage Foundation (Philadelphie), suivant les recommandations du jury international, viennent de décerner le prix Franklin-Lavoisier 2012 à Maurice Hamon pour son importante contribution à la conservation des archives scientifiques et industrielles de l'entreprise Saint-Gobain.

Directeur des relations générales et archiviste de Saint-Gobain, Maurice Hamon a su rassembler et faire vivre depuis près de 40 ans un fonds documentaire d'une extraordinaire richesse, remontant à la création de l'entreprise en 1666. L'ensemble de ces archives, conservées à Blois, ont été enrichies sous son impulsion par de nombreux documents historiques, y compris ceux provenant d'autres entreprises françaises et américaines du

secteur chimique. Patrimoine, chimie et industrie sont ainsi tous trois récompensés cette année.

Descendant de la Manufacture Royale des Glaces à l'origine de la confection des miroirs de la galerie des Glaces du Château de Versailles, Saint-Gobain a toujours veillé à la préservation et à la mise en valeur de son patrimoine. Ses archives, d'une richesse unique dans le monde des entreprises, permettent aujourd'hui à de nombreux chercheurs de retrouver et d'étudier des pans parfois méconnus de l'histoire de la chimie et de ses industries pour les partager avec le grand public.

Créé en 2007 et décerné tous les deux ans, le prix Franklin-Lavoisier, d'un montant de 15 000 €, accompagné d'une médaille en argent frappée spécialement à l'effigie de Laurent de Lavoisier et de Benjamin Franklin, a pour but de récompenser une personnalité ou un organisme ayant contribué à préserver et à promouvoir le patrimoine et l'histoire des sciences et industries chimiques, en France et aux États-Unis. Il sera remis au lauréat le 25 janvier prochain à la Maison de la Chimie, à l'occasion du colloque « Chimie et Nature ».

Industrie

Les lauréats du prix Pierre Potier 2011

Créé en 2006 par le Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie, en partenariat avec la Fédération Française pour les sciences de la Chimie (FFC) et l'Union des Industries Chimiques (UIC), ce prix de l'innovation en chimie en faveur du développement durable récompense chaque année des procédés ou produits chimiques qui contribuent au respect de l'environnement et de la santé et dont on retrouve les applications dans notre vie quotidienne.

Parmi les 28 dossiers déposés pour cette 6^e édition, le jury a récompensé :

• **Catégorie « Produit » :**

Trophée à Rhodia pour **Eolys Powerflex™**, un additif catalytique pour filtres à particules. Fruit d'une longue collaboration avec PSA Peugeot Citroën, ce produit lancé fin 2009 est déjà utilisé par 1,5 million de véhicules diesel en

Europe. Ajouté au carburant (diesel ou biodiesel), il permet d'éliminer plus de 99 % des particules émises par les véhicules tout en préservant les performances du moteur grâce à l'association d'un détergent. En outre, fabriqué dans l'usine de La Rochelle à partir de matière première renouvelable, son procédé de production permet de diminuer de 35 % la consommation énergétique, tout en valorisant la totalité des co-produits.

Médaille à Sophim pour la **valorisation des co-produits du raffinage d'huiles végétales**. Cette petite start-up familiale (5 personnes) est spécialisée dans la production du squalène, un insaponifiable que l'on trouve dans les crèmes cosmétiques « haut de gamme » pour sa compatibilité avec la peau. Les efforts de recherche en chimie du végétal entrepris il y a dix ans ont abouti à une nouvelle innovation, brevetée en août 2010, qui permet d'extraire par un procédé peu coûteux à partir des co-produits du raffinage de toutes les huiles végétales le squalène, mais aussi la vitamine E et les stérols, deux autres insaponifiables. Sophim élargit ainsi son business à la vitamine E naturelle (dont le développement était freiné par son prix comparé à la vitamine E synthétique).

• **Catégorie « Procédé » :**

Trophée à Polaris, une petite société située en Bretagne (45 personnes), pour **Glaen, un procédé de chimie douce** pour produire de l'acide γ -linoléique concentré sous forme d'esters éthyliques ou de triglycérides. Ce procédé combine judicieusement la chimie enzymatique (peu appliquée au niveau industriel) et le procédé de distillation moléculaire, dont les purifications dans des conditions douces conviennent tout particulièrement à la chimie des lipides. Il ne génère pas de déchet, ne nécessite pas l'utilisation de solvants et permet le recyclage des enzymes. Le procédé est actuellement utilisé dans la fabrication d'ingrédients actifs entrant dans la composition de compléments alimentaires et de produits cosmétiques et sera par la suite adapté à d'autres spécialités.

Médaille à Suez Environnement pour le **programme Amperes** (« analyse des micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets de station d'épuration et les eaux superficielles »), un programme de recherche lancé en 2006 par le Cemagref et Suez Environnement pour

« Chimie et société : construire un dialogue »... un numéro à partager !



N'oubliez pas : exceptionnellement, tous les articles de ce numéro spécial (septembre 2011, 355), coordonné par la commission Chimie et Société, peuvent être téléchargés gratuitement sur www.lactualitechimique.org pour assurer la plus large diffusion possible et permettre au plus grand nombre de prendre part au dialogue.

La commission Chimie et Société vous invite également à participer à la **rencontre « Chimistes et Citoyens » le mercredi 7 décembre 2011** à la Maison de la Chimie (Paris, 7^e)*.

N'hésitez pas à le faire savoir !

* Pour toute information : chimiesociete@maisondelachimie.com - www.maisondelachimie.asso.fr/chimiesociete

identifier et traiter les micropolluants des stations d'épuration. Sur 100 000 substances couramment utilisées, issues de l'industrie, de l'agriculture et des activités humaines en général, 100 à 1 000 sont qualifiées. Cofinancé par l'ANR pour un budget de 2,4 millions d'euros, le programme avait pour objectif de mesurer les concentrations des micropolluants dans les eaux usées et d'évaluer les capacités d'élimination des différentes technologies de traitement. Les travaux ont consisté à développer et valider des méthodes d'analyse de polluants cibles (hormones type œstrogènes, bêtabloquants...) ainsi que des méthodes spécifiques fiables pour leur élimination. Pour les eaux usées domestiques, les résultats montrent l'arrêt de 85 % des substances prioritaires définies par la directive cadre européenne sur l'eau devant être réduites ou éliminées d'ici 2015.

Médaille à Arkema pour une solution innovante pour le **traitement des effluents industriels à partir de l'eau oxygénée**. Le groupe s'est penché depuis les années 2000 sur les applications environnementales de l'eau oxygénée, ses propriétés d'agent d'oxydation et de désinfection étant bien connues. Le traitement facile à mettre en œuvre constitue une solution efficace et économique pour éliminer certains polluants. La solution concerne l'oxydation rapide et quantitative de polluants soufrés grâce à l'eau oxygénée. Soutenu par le Pôle de compétitivité Chimie-Environnement Axelera, ce procédé vise à réduire l'impact environnemental. L'eau oxygénée est utilisée pour éliminer les composés soufrés issus des installations industrielles (raffinage, pétrochimie, agroalimentaire...) qui génèrent des effluents liquides ou gazeux contenant des composés soufrés (sulfure d'hydrogène, sulfure et mercaptans...), générant nuisances et problèmes de corrosion des installations d'épuration. Le procédé ne génère ni boues, ni sous-produits toxiques, mais uniquement eau et oxygène. Cette réaction d'oxydation instantanée remplace les procédés de désulfuration actuels, moins performants et plus coûteux (précipitation de sulfure de fer, entraînement gazeux...), avec plus de 90 % de succès et ce, sans modification des installations existantes. Il permet la conversion totale des sulfures en sulfates, sels solubles et non toxiques, pouvant être parfois recyclés.

• Le Jury a également récompensé **Biométhodes** dans le cadre du **prix ChemStart'Up 2011**, associé au prix Potier. Cette start-up, basée au Génomole d'Évry, développe des technologies originales de développement d'enzymes industrielles avec une douzaine de chercheurs et techniciens. En partenariat avec l'Université américaine

Virginia Tech, Biométhodes a mis au point un nouveau procédé de fractionnement de résidus lignocellulosiques d'origines agricoles ou forestières, Optalysis®, qui permet d'optimiser la séparation de la biomasse en lignine, hémicellulose et cellulose, en conservant les structures chimiques natives et notamment l'action des enzymes. En évitant l'utilisation de réactifs nocifs, le procédé rend possible la production d'intermédiaires chimiques à haute valeur ajoutée. La société vient d'obtenir un financement de 12,5 millions de dollars pour la construction d'un premier pilote industriel aux États-Unis dédié à la production de biocarburants de deuxième génération. Le prix va lui permettre l'implantation d'une unité de démonstration sur le site chimique du bassin de Lacq.

Les prix ont été remis aux lauréats le 7 juillet dernier au Ministère des Finances et de l'Industrie, en présence d'Éric Besson, ministre chargé de l'Industrie, d'Yves Chauvin, prix Nobel de chimie 2005, d'Olivier Homolle, président de l'UIC, et de Maurice Leroy, président de la FFC.

Roselyne Messal

Enseignement et formation

L'équipe française a brillé aux Olympiades internationales de chimie



De gauche à droite : Martin, Louis, Guillaume, Matthieu. Et au centre, Kokoch, l'éternelle mascotte...

En cette Année internationale de la chimie, notre délégation de quatre étudiants (sélectionnés à l'issue des épreuves nationales) revient de la 43^e ICHO*, qui s'est tenue à Ankara du 9 au 18 juillet, avec l'un des meilleurs résultats jamais engrangés : quatre médailles dont deux d'or ! Il faut remonter à 1992 pour retrouver un tel résultat.

Cette Olympiade a rassemblé 273 étudiants, issus de 70 nations, sauf erreur de comptage sur le site international. 178 médailles ont été décernées : 33 d'or, 62 d'argent et 83 de bronze. Pour la délégation française : **Martin Rieu** (lycée Pierre de Fermat, Toulouse), 20^e, or, 3^e Européen de l'ouest ; **Guillaume Fraux** (lycée Sainte-Geneviève, Versailles), 28^e, or ; **Louis Breyton** (lycée Louis le Grand, Paris), 66^e,

argent ; et **Matthieu Rummens** (lycée René Cassin, Bayonne), 132^e, bronze. Ces quatre étudiants étaient scolarisés en classes préparatoires aux grandes écoles, filière PCSI.

Félicitations à eux d'abord, à ceux et celles qui les ont accompagnés sur place et ont su négocier des points précieux lors de discussions acharnées, et à tous ceux qui ont consacré beaucoup de leur temps à leur encadrement, professeurs et membres jeunes et moins jeunes de l'organisation des ICHO. Les 22 candidats français présélectionnés recevront un abonnement d'un an à *L'Actualité Chimique* !

Les Olympiades internationales de chimie (et de physique) sont organisées sous l'égide de Sciences à l'école, qui pilote et finance l'ensemble du dispositif. Le comité d'organisation est présidé, pour la chimie, par Daniel Secrétan, Inspecteur général de l'Éducation nationale.

Julien Lalande

Professeur de chimie en CPGE au lycée Henri IV, Paris, coordinateur national de la préparation aux ICHO

• Informations sur la préparation, la liste des centres régionaux, les épreuves : www.olympiades-de-chimie.org et www.sciencesalecole.org.

Chimie et vie quotidienne

Une enquête scientifique et technique pour découvrir la chimie



Pour célébrer l'Année internationale de la chimie, le Palais de la découverte, le Musée des arts et métiers, le Musée du quai Branly et le Muséum national d'Histoire naturelle se sont associés et proposent au grand public **jusqu'au 31 décembre** une enquête scientifique et technique inédite, qui a débuté pour la Fête de la science, portant sur la chimie dans les collections de chaque établissement. Seize œuvres sont ainsi dissimulées dans les collections de ces quatre institutions que le public doit identifier en s'aidant de descriptions en lien avec la chimie. Pour aider le joueur, des indices sont disséminés sur Facebook et sur les sites de chaque musée. Les réponses peuvent être notées sur place sur un livret ou sur le site Internet du jeu. À la clé, plus de 300 lots à gagner par tirage au sort (aller-retour Barcelone et Copenhague, accès privilégiés aux musées, dîners...).

Une enquête à mener en famille pour découvrir de manière ludique la richesse des collections et la chimie.

• www.lenquetescientifique.com



Les orfèvres de la lumière
Une visite au synchrotron SOLEIL
 M.-P. Gacoin
 144 p., 25 €
 Le Pommier, 2010

Ce livre est préfacé par Yves Coppens, avec un avant-propos de Michel van der Rest (directeur général de SOLEIL). Le texte de Marie-Pauline Gacoin, qui anime la communication au sein de SOLEIL, reflète son expérience de la perception des quelques six milles visiteurs qui viennent à SOLEIL chaque année. Pour fêter sa première décennie, SOLEIL a accueilli le photographe Vincent Moncorgé qui a posé son regard nuit et jour sur ce lieu de recherche pluridisciplinaire ; le livre est donc richement illustré de 150 photos qui révèlent l'extraordinaire aventure humaine et technologique. À découvrir absolument !

Livres



Dictionnaire de la chimie et ses applications (4^e éd.)
 C. Duval, R. Duval et J.-C. Richer
 1 997 p., 660 €
 Tec & Doc, Lavoisier, 2010

Ce livre est la 4^e édition d'un dictionnaire dont les éditions précédentes étaient le fruit du travail de Clément et Raymonde Duval. Jean-Claude Richer, professeur émérite à l'Université de Montréal, s'est attaché à éliminer les entrées désuètes des éditions précédentes, puis à actualiser et compléter les informations. Il était mieux placé que quiconque pour mener à bien cette immense tâche car, comme vice-président de la Commission de nomenclature organique, il avait déjà participé en 1987 à l'établissement d'une série de recommandations pour la présentation française des noms des composés organiques (acceptée par l'AFNOR). De même en 1993, comme senior editor de la Commission de nomenclature des composés organiques, il avait été responsable de recommandations qui ont servi à l'IUPAC et permis le développement de programmes informatiques permettant de générer les noms des composés à partir des formules chimiques. C'est un véritable exploit qui a conduit J.-C. Richer seul, avec l'aide de quelques bénévoles, à rédiger cet ouvrage de près de 2 000 pages comportant 130 000

entrées. Il est évidemment impossible d'en faire l'analyse complète en ces quelques lignes ; on se limitera donc à quelques observations utiles pour apprécier ses qualités.

À partir des noms systématiques proposés par l'IUPAC, on accède à une entrée principale. Tous les noms apparaissant dans cette définition se retrouvent individuellement dans une entrée secondaire qui fait référence à l'entrée principale. Il en est ainsi pour le fructose, par exemple, appelé aussi lévulose, que l'on retrouve sous ce nom avec un renvoi sur fructose. L'auteur a fait le choix de ne pas rapporter les constantes physiques qui apparaissent dans les éditions précédentes ; il présente en quelques lignes la ou les propriétés principales de la substance considérée. Les minéraux et colorants, qui sont en constante évolution, ont été profondément remaniés.

Mais l'ouvrage ne se borne pas seulement à donner une liste exhaustive des produits chimiques, il est également une source importante de renseignements sur : les dénominations et l'usage de termes modifiant les nomenclatures – ainsi par exemple le préfixe « des » (desméthyl, désoxy...) – ; des procédés (grillage, réduction...) ; des définitions (équation phénoménologique, mûrissement d'Oswald, photoélasticité...) ; des tests (test de Lauth...) ; des noms propres (Lehn, Grignard...) ; et des conseils pour l'utilisation de certains termes – adduit pi (complexe pi : déconseillé).

Mais c'est dans le domaine des médicaments que l'on pourra trouver le maximum de renseignements utiles. Cette importante addition par rapport aux éditions précédentes s'utilise grâce à des

entrées systématiques, donnant généralement accès à une entrée principale, sous une dénomination commune où l'on trouve successivement : la forme moléculaire, le nom systématique, les utilités thérapeutiques, les diverses formes chimiques et tous les noms déposés. À titre d'exemple, on peut citer le chlorure de potassium, désigné sous le nom de « sel de Sylvius » (potassane et sel digestif étant désuets) – il fait l'objet de 95 noms déposés ! –, ou l'entrée principale « acétyl salicylique », où l'on trouve les propriétés thérapeutiques les plus courantes – il existe 229 noms déposés (dont l'aspirine) auxquels s'ajoutent 63 noms de sels et une quinzaine d'esters !

Seul un chimiste de qualité comme J.-C. Richer, ayant une grande culture et animé du désir de réaliser une œuvre utile, était capable de mener à bien cette œuvre de grande haleine. Il nous livre un document très riche en renseignements importants et souvent originaux. Il sera d'une grande aide pour les chimistes de toutes origines et devrait trouver sa place dans tous les laboratoires, établissements industriels, administrations et organismes liés à la chimie et l'industrie chimique.

Armand Lattes

Nous vous invitons à lire sur www.lactualitechimique.org (fichier pdf en téléchargement libre via le sommaire en ligne de ce numéro) l'analyse de **Electrospray and MALDI mass spectrometry (2nd ed) - Fundamentals, instrumentation, practicalities and biological applications**, de Richard B. Cole (ed.), par Patrick Arpino.

Bulletin de l'Union des professeurs de physique et de chimie (« Le Bup »)

La rédaction de L'Actualité Chimique a sélectionné pour vous quelques articles.



N° 936 (juillet-août-septembre 2011)

- UdPPC, une association : pourquoi adhérer ? par M. Izbicki.
- L'effet de serre atmosphérique : plus subtil qu'on ne le croit !, par J.-L. Dufresne, J. Treiner.
- Prix Nobel de chimie 2010, par A. Mathis.
- Application de la méthode de Gran aux titrages complexométriques, par L. Lopes.
- Les XXVII^e Olympiades nationales de la chimie, par J. Calafell, M. Schwob.
- AIC 2011 : « La chimie, les jeunes et la société », par A. Gilles.



N° 937 (octobre 2011)

- Le temps du politique est-il adapté au temps de réponse du système éducatif ?, par le Bureau national.
- Les mille vies de l'énergie (2), par R.-E. Eastes, B. Lelu, C. Darrigan, M. Faury.
- Dosage de l'éthanol dans une boisson par les ions permanganate, par T. Olynyk, J. Dacher, V. Losinho.
- Détermination du nombre d'atomes d'hydrogène ionisables d'un acide, par J. Rivas-Enterrios, P. Bricout.
- Implication des sciences physiques dans l'accompagnement personnalisé, par S. Roch.
- AIC 2011 : La classification périodique : un dossier par semaine, par M. Izbicki.

Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur www.udppc.asso.fr

14-18 novembre 2011

Expoquimia

International chemical exhibition

Barcelone (Espagne)

- www.expoquimia.com

15-16 novembre 2011

Radiation chemistry symposium

The Marie Curie's heritage

Paris

- <http://iramis.cea.fr/radiolyse/Colloque2011/index.php>

16 novembre 2011



Journée franco-belge autour du bicentenaire de l'hypothèse d'Avogadro

Bruxelles (Belgique)

- antiggelen@memosciences.be

21-24 novembre 2011

GFP 2011

40^e Colloque

du Groupe français d'études et d'applications des polymères

Pau

- <http://iprem-epcp.univ-pau.fr/live/GFP2011>

22-24 novembre 2011

Chimie pour un développement durable

Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac

Strasbourg

Thème : Procédés, énergie et environnement.

- <http://colloquefgl.u-strasbg.fr>

27 nov.- 1^{er} décembre 2011



Fray international symposium

Metals and materials processing in a clean environment

Cancun (Mexique)

- www.flogen.com/FraySymposium

28-29 novembre 2011



3^e Colloque national du groupe Dégradation et comportement au feu des matériaux organiques

Saint-Avold

- mferriol@univ-metz.fr

28-29 novembre 2011



GFP2P 2011

Journées d'automne du Groupe français de photochimie, photophysique et photoscience

Orsay

- niloufar.shafizadeh@u-psud.fr

29 nov.-2 décembre 2011

Pollutec Horizons

Les solutions d'avenir au service des enjeux environnementaux et énergétiques

Paris-Nord Villepinte

- www.pollutec.com

1^{er}-2 décembre 2011

Woodchem® 2011

Strasbourg

- www.woodchem.fr

6-8 décembre 2011

GPE 2011

3rd International congress on green process engineering

on green process engineering

Kuala Lumpur (Malaisie)

- www.gpe2011.com

7 décembre 2011



Journée d'automne de la division Chimie organique

Paris

- virginie-vidal@enscp.fr

7 décembre 2011

Rencontre

« *Chimistes et citoyens* »

Paris

Colloque de la Commission Chimie et Société, à la Maison de la Chimie.

- www.maisondelachimie.asso.fr/chimiesociete

8 décembre 2011



L'histoire de stéroïdes

Paris

Journée d'étude dans le cadre des vingt ans du club Histoire de la chimie.

- danielle.fauque@u-psud.fr

8-10 décembre 2011

BioNat II

Plant natural products from biodiversity to bioindustry

Alexandrie (Égypte)

- www.bionats.org/main

11-14 décembre 2011

The nanotech revolution from science to society

A time for passion and a time for reason

Cachan

- www.ida.ens-cachan.fr

11-15 décembre 2011

2nd Nanotoday conference

Hawaï (États-Unis)

- www.nanotoday-conference.com

25 janvier 2012

Chimie et nature

Paris

- http://actions.maisondelachimie.com/prochains_colloques.html

25-27 janvier 2012

Rencontres scientifiques d'IFP Énergies nouvelles

Multiscale approaches for process innovation

Lyon

- www.ifpenergiesnouvelles.com/actualites/evenements

26 janvier 2012



Bioraffineries : les ressources pour les polymères de demain

Paris

Atelier de prospective du Groupe Français des Polymères.

- alain.guinault@cnam.fr

26-27 janvier 2012



JCC 2012

Journées de la division Chimie de coordination

Strasbourg

- <http://jcc2012.u-strasbg.fr>

12-15 février 2012

ICDDT 2012

4th International conference on drug discovery and therapy

Dubaï (Émirats arabes unis)

- www.icddt4-01.com

13-16 février 2012

12th Ibn Sina international conference on pure and applied heterocyclic chemistry

Assiut (Égypte)

- www.12thibnsina.aun.edu.eg/invitation.html

Vous trouverez de nombreuses autres manifestations sur le site de la SCF : www.societechimiquedefrance.fr, rubrique Manifestations.

Prix des divisions 2011

Chimie industrielle



Le prix de la division a été attribué à une équipe de trois chercheurs – **Pierre Le Cloirec**, professeur et directeur de l'ENSC Rennes, **Albert Subrenat**, maître assistant à l'École des Mines de Nantes, et **Benoît Boulinguez**, ingénieur de recherche à l'ENSC Rennes – qui ont mis au point un procédé original de traitement des composés organiques volatils (COV) par adsorption sur textiles de carbone activé, puis électrorégénération. Cette invention, protégée par un brevet déposé et accepté dans de nombreux pays, a également fait l'objet de plusieurs publications scientifiques.



Les COV contenus dans des émissions gazeuses sont adsorbés (après éventuellement une précondensation cryogénique) sur un textile de carbone activé, puis régénérés dans un 2^e temps par électro-désorption thermique, du fait des capacités résistives intrinsèques du textile, ce qui permet une faible dépense énergétique. Un montage constitué de deux réacteurs alternant successivement des phases d'adsorption et de désorption conduit à un traitement en continu. Une cellule de développement a été créée, associant plusieurs entreprises : PICA, fournisseur de textiles de carbone activé, Sofrance (groupe Safran), assembleur de filtres spéciaux, et Air Liquide, maître d'œuvre du projet industriel. Des systèmes industriels dans le domaine de la pharmacie et de la chimie ont été réalisés et fonctionnent avec succès, en respectant la réglementation en vigueur en termes



de flux sortant et de concentration moyenne de sortie. Le procédé permet aussi la récupération des solvants pour un éventuel recyclage. Un bel exemple réussi de collaboration et de transfert de l'université vers l'industrie.

Chimie de coordination

• **Jean-Cyrille Hierso**



Après une maîtrise de chimie-physique à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, Jean-Cyrille Hierso intègre en 1994 l'équipe de Bruno Chaudret au Laboratoire de chimie de coordination de Toulouse (LCC) pour un DEA consacré à l'étude de nanoparticules du palladium et du platine, formées en solution à partir de complexes organométalliques. Il soutient sa thèse de doctorat en 1997 à l'Université Paul Sabatier sur la synthèse de nanoparticules par dépôt chimique en phase vapeur (OMCVD) au départ de complexes de coordination du palladium et du platine sous la direction de Philippe Kalck, en collaboration avec le laboratoire des matériaux de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse. Il étudie à la fois la réactivité organométallique en phase gazeuse et les lois de germination et de croissance des agrégats. Ce travail fondateur pour lui trouve encore des résonances dans les développements en catalyse hétérogène qu'il conduit actuellement.

Nommé en 2001 maître de conférences à l'Université de Bourgogne, il initie alors une ligne de recherche totalement originale sur des ligands phosphine ferrocéniques polydentes, pour en étudier leurs propriétés, leur chimie de coordination et leurs applications en catalyse de couplage croisé. Ces nouveaux ligands sont utilisés pour catalyser les couplages C–C ou C–N au palladium et plus récemment, la démonstration a été faite de la possibilité d'activation des liaisons C–H et C–Cl. Son travail contribue ainsi de manière très significative au développement d'une catalyse en présence d'une très faible quantité de catalyseur (inférieure à 0,01 %), en utilisant ses ligands ferrocéniques très robustes, initiant ainsi de nouvelles pistes pour la synthèse organique moderne. De manière plus fondamentale, il est le premier à pointer du doigt l'existence et l'importance de couplages spin-spin indirects entre atomes de phosphore à contrainte stérique significative*, ce qui a conduit dès lors la communauté internationale des chimistes à réaliser que ces couplages « à travers l'espace » sont plutôt communs, mais n'avaient jamais été mis en évidence et modélisés.

La grande richesse et polyvalence scientifiques qui le caractérisent, avec comme axe central la chimie de coordination et tous les développements et applications qu'il sait en tirer, se sont traduites par la publication de 54 articles cités plus de mille fois à ce jour. Il a donné de nombreuses conférences invitées sur tous les continents. Les projets développés par ce jeune chercheur sont inspirés des principes d'une chimie propre et durable en phase avec les aspirations de notre société. Sa créativité se traduit aussi par la prise de brevets (ligands polyphosphines hétérogénéisables). Professeur à l'Institut de chimie moléculaire de l'Université de Bourgogne (UMR CNRS 5260), Jean-Cyrille Hierso reçoit le prix de la division dans la catégorie des « moins de 40 ans ».

* *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, p. 11077.

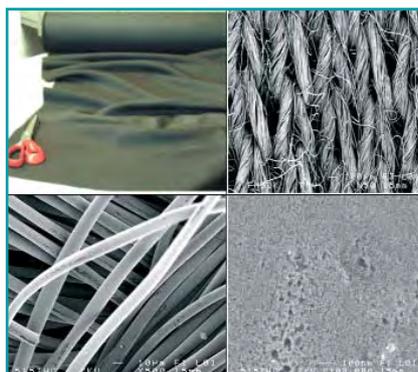
Facteurs d'impact en hausse !

La famille des journaux de ChemPubSoc Europe – huit journaux issus de publications nationales publiés par Wiley-VCH – marque une nouvelle progression dans ses facteurs d'impact. *ChemSusChem* en particulier enregistre un saut de 32 % et le premier facteur d'impact de *ChemCatChem* (catalyses hétérogène et homogène, biocatalyse) est de bon augure :

ChemSusChem : 6,325
Chem. Eur. J. : 5,476
ChemBioChem : 3,945
ChemCatChem : 3,345
ChemPhysChem : 3,339
ChemMedChem : 3,306
Eur. J. Org. Chem. : 3,206
Eur. J. Inorg. Chem. : 2,909

N'oubliez pas le service en ligne de *ChemistryViews.org* qui propose tous les mois *ChemViews Newsletter* (chemistryviews@wiley-vch.de). Par ailleurs, *Anal. Bioanal. Chem.*, publié par Springer, poursuit également sa montée en puissance au sein des journaux de chimie analytique (9^e/71) avec un facteur d'impact de 3,841.

N'oubliez pas... ces journaux sont les vôtres et attendent vos publications !



Textiles de carbone activé – Fibres – Porosité de surface.

« La chimie, les jeunes et la société »



Remise des prix aux onze jeunes venus défendre leurs projets. Photo : A. Gilles, DR.

Concours à l'intention des lycéens et des étudiants dans le but de mettre en évidence le rôle de la chimie dans la résolution d'un problème de société, « La chimie, les jeunes et la société » a pris fin le 6 juillet dernier. Le jury, composé de membres des deux associations porteuses du projet et de personnalités impliquées dans la communication sur la chimie (Grégoire Akian, journaliste à l'ONISEP, Séverine Bléneau-Serdel, SCF/L'Actualité Chimique, André Gilles, UdPPC, Micheline Izbicki, présidente de l'UdPPC, Andrée Marquet, présidente de la commission Chimie et Société, Marie-Claude Vitorge, SCF-chargée de la communication), a entendu les présentations de six projets d'une très grande diversité dans leur conception et leur réalisation. Les travaux du jury ont été préparés lors de l'examen détaillé des dossiers des candidats le 23 juin, réunion de travail à laquelle s'étaient joints Marie Pinhas-Diena, responsable de la communication de l'AIC pour le CNRS, Monique Schwob (UdPPC), présidente du jury des Olympiades de chimie (projet de communication), Patrick Chaquin, président de la division Enseignement de la SCF, et Igor Tkatchenko, secrétaire général de la SCF.

Le 6 juillet, les auditions des candidats ont eu lieu dans l'amphithéâtre Astier de l'UPMC. Le jury a pu mesurer l'implication des groupes dans leur projet. Il apparaît clairement que cette audition est indispensable, les dossiers déposés sur Internet* ne donnant en effet qu'une vue fragmentaire de tout le travail effectué.

Comment les jeunes ont-ils pris en charge la communication à l'égard du grand public ? C'est le critère original de cette formule qui vise à mettre les

jeunes, élèves ou étudiants, face à cette difficulté que rencontre la chimie qui a déterminé la décision du jury. Comment redonner au grand public une vision plus juste de la chimie et des chimistes, sans flagornerie ni indulgence ? Tel était le défi qui a été relevé par les candidats et traité avec beaucoup de sérieux et souvent brillamment. L'UdPPC et la SCF se félicitent de la qualité du travail des élèves, et des enseignants qui ont su motiver leurs élèves.

La présidente de l'UdPPC, Micheline Izbicki, et Igor Tkatchenko, représentant le président de la SCF, Olivier Homolle, ont remis à chaque groupe un diplôme par candidat et un chèque selon le prix attribué par le jury. Deux projets se sont distingués et ont reçu le premier prix ex aequo accompagné d'un chèque de 1 000 euros de la part de la SCF pour l'établissement d'origine : « **Sédiments en Seyne** », représenté par Julia Bastos-Reinaldo et Kenza Bouaziz (lycée Beaussier, La Seyne-sur-Mer), et « **Comprendre et jouer avec ce qu'il y a dans nos assiettes** », représenté par Charlie Dos Santos et Cyrielle Gonzalez (lycée Raymond Naves, Toulouse).

Les quatre autres projets présentés ont reçu, outre les diplômes, un chèque de 500 euros de la part de la SCF pour l'établissement d'origine.

Lors de cette cérémonie, nous avons renouvelé l'offre de la SCF de soutenir et d'aider les candidats qui seront en recherche de stages en chimie dans les années qui viennent.

Les difficultés de ce type d'action sont réelles. Alors que nous attendions une plus grande participation des étudiants des écoles de chimie, des IUT... ce sont en fait les plus jeunes, les lycéens, qui ont répondu en plus grand nombre

à notre attente. Cela signifie qu'il y a une réelle difficulté à mobiliser la tranche d'âge 18-22 ans dans des opérations de communication grand public qui auraient pourtant un intérêt certain dans la formation de ces étudiants aux futurs métiers de la chimie. Cela laisse un vaste champ d'action à tous ceux qui œuvrent dans ce sens.

Le jury renouvelle ses félicitations à tous les candidats et à leurs professeurs.

André Gilles,
coordonateur du concours

*www.concours-jeunes-aic2011.fr

La chimie au théâtre : « Les lueurs de la rue Cuvier »



« Paris s'éveille ce 24 février 1898. Le jour se lève aussi dans un petit laboratoire désuet, avec ses glouglous et ses sifflements. L'aube brumeuse voit poindre une Mme Curie à la porte de l'Académie des Sciences, forteresse bien gardée de la Science française. C'est une nouvelle journée qui naît... et une nouvelle lueur. »

Les lueurs de la rue Cuvier est une œuvre originale et contemporaine écrite par Christel Larrouy au format CinéThéâtre. Cette pièce retrace l'extraordinaire histoire de Pierre et Marie Curie, mais elle montre également comment Marie Curie, symbole de la femme en science, a renversé les traditions et les mentalités et a participé en tant que chercheur à la construction du monde !

Cette pièce sera présentée par la troupe « Théâtre Extensible » dans le cadre de l'AIC à l'Université Pierre et Marie Curie (amphi 25) les 1^{er} et 2 décembre prochains.

• Représentations scolaires et grand public, pour tout public : 1^{er} décembre, à 14 h 30 (scolaires) et 19 h ; 2 décembre, à 12 h 30 et 19 h. Réservation obligatoire. Contact : Valérie Marvaud (aic2011@upmc.fr). www.ruecuvier.fr

À la mémoire du professeur Robert Lalande (1928-2011)

Un chercheur-entrepreneur qui a marqué la chimie aquitaine



Diplômé de l'École de Chimie de Bordeaux, Robert Lalande prépare sous la direction du professeur R. Calas une thèse en chimie organique, qu'il soutient en 1955. Cette thèse sur les dérivés mésoanthracéniques, remarquée pour sa densité et l'ampleur des perspectives qu'elle offre, est distinguée par le prix Andrian (1956) de la Société Chimique de France. Nommé maître de

conférences en 1957, il est appelé par le doyen Brus à prendre la direction du Laboratoire de chimie appliquée, qui est entièrement à refonder, et plus tard celle des études à l'ENS de chimie de Bordeaux. Devenu professeur en 1960, il sera l'organisateur du 33^e Congrès international de chimie industrielle qui se tiendra en 1961 dans les locaux de la nouvelle Faculté des sciences de Bordeaux et sera une réussite totale. Entre temps, le Laboratoire de chimie appliquée a pris corps et se trouve engagé dans la thématique qui sera désormais sa marque, la chimie radicalaire, qui n'est alors pratiquée en France que par quelques équipes.

Robert Lalande est un directeur de recherche exigeant sur la qualité du travail expérimental, mais qui donne à ses élèves une grande liberté et surtout la possibilité de l'exercer. Un bon projet, qu'il soit en réactivité, en synthèse, en thermochimie... est non seulement accepté, mais soutenu sans réserve. Par la suite, il ouvrira le champ de recherche de son laboratoire en établissant des collaborations durables avec des entreprises telles que la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine (polymères organiques), la Société Nationale des Poudres et Explosifs (propergols), le CEA-Centre d'Études Scientifiques et Techniques d'Aquitaine (synthèse organique), Sarget (pharmacie) et Biolandes (parfumerie).

Sa contribution à la recherche ne s'arrête pas aux portes de son laboratoire. Il est à l'origine d'un service commun de mesures physiques, qui s'appellera plus tard le CESAMO. Il impose l'idée fondatrice de réunir les matériels les plus performants afin de les confier à un personnel qualifié, à même d'en tirer le meilleur parti au profit de tous. C'est dans ce contexte qu'il fait l'acquisition au début des années 60 d'un spectromètre de masse de haute résolution, qui a été longtemps le seul à pouvoir répondre aux demandes émanant de toute la région Aquitaine, secteurs public et privé confondus. Il renouvellera une opération de même nature en 1965, avec la résonance magnétique nucléaire.

C'est à l'ENSCB, où il sera en fonction pendant vingt ans dont plus de la moitié à la direction de l'établissement, qu'il laissera l'empreinte la plus forte. Avec le concours du professeur J. Hoarau, appelé à la direction des études, il va s'employer à ancrer l'École dans sa vocation première : former des ingénieurs. Dans ce dessein, il mènera de front deux actions d'envergure. L'une vise à la constitution d'un corps enseignant attaché à l'École ; elle s'accomplira au rythme des attributions de poste accordées par le ministère de tutelle. L'autre porte sur le contenu et l'organisation des enseignements. Il s'agit surtout de faire place, à côté des matières fondamentales, à des « sciences de l'ingénieur » déjà reconnues comme les matériaux

polymères et le génie des procédés, mais aussi à des thématiques émergentes. C'est ainsi qu'apparaît dès 1972 un enseignement d'informatique appliquée à l'industrie, qui s'appuie sur un groupe de recherche animé par G. Defaye et L. Caralp, fondé en partenariat avec SNPA/ELF et doté du matériel le plus avancé pour l'époque. Une autre initiative novatrice est l'introduction dans le cursus de la 3^e année d'un stage de longue durée en entreprise. Son déroulement est étroitement contrôlé et son évaluation se fait sur place, en concertation avec le maître de stage, au moment de la visite d'un représentant de l'École (très souvent Robert Lalande lui-même). L'accession (à partir de 1970) de hauts responsables de la SNPA/ELF à la présidence du Conseil d'administration sera un indicateur fort de l'orientation prise par la direction. Il restera cependant à installer l'École dans de nouveaux locaux pour qu'elle puisse accueillir des équipes travaillant sur des programmes spécifiques à l'établissement. Ce projet lancé par le doyen G. Brus et porté par tous ses successeurs ne se concrétisera qu'avec le professeur H. Gasparoux (directeur de 1987 à 1998).

Robert Lalande se préoccupe très tôt de la formation continue. À l'occasion de l'ouverture d'un centre bordelais associé au CNAM, il prend la responsabilité du département de chimie où sont assurés les enseignements de tous types et de tous niveaux. Une quinzaine d'auditeurs prépareront sous sa direction (et obtiendront), avec l'accord de leurs employeurs, le mémoire d'ingénieur CNAM.

En 1985, au terme d'une longue enquête – qui restera l'exemple sans doute le plus achevé de sa méthode de travail – auprès de grands producteurs et utilisateurs de matériaux adhésifs, il crée un pôle d'étude sur l'adhésion et le collage. Il met d'abord sur pied le DEUST « Adhésif et assemblage », avec la participation active des professionnels (en particulier la Société Européenne de Propulsion) au recrutement et aux enseignements théoriques et pratiques. Les résultats sont à la hauteur des espérances puisque les étudiants recevront pour la plupart leur premier contrat de travail avec leur diplôme. Il confie ensuite au professeur J. Villenave le soin de constituer une équipe de recherche technologique et d'en prendre la direction. Le 2^e Congrès international sur l'adhésion et les adhésifs sera organisé à Bordeaux, où il aura lieu en 1989.

Par ailleurs, Robert Lalande s'implique très souvent dans la gestion de la recherche aussi bien au plan national (CNRS, CCU, CSCU, CNU) que local. À l'Université Bordeaux 1 notamment, il entre en 1980 dans l'équipe organisée par le président D.- G. Lavroff, en tant que vice-président chargé du Conseil scientifique.

Son départ en retraite en 1992 mettra un terme à une action dominée par le souci de l'intérêt collectif et guidée par un sens aigu de l'anticipation qui lui était propre. Il aura privilégié une relation solide et équilibrée avec le monde professionnel, construite sur sa conviction que la recherche de base et la recherche à finalité se nourrissent l'une de l'autre et que les industriels sont souvent les pionniers de l'innovation, relation dont les effets bénéfiques se sont aussi étendus à la formation et au devenir des étudiants.

Robert Lalande aura donné à sa mission d'universitaire, qu'il a parfaitement remplie, une dimension supplémentaire par son comportement de véritable chef d'entreprise. Il nous a quittés, ironie du sort, le premier jour de 2011, Année internationale de la chimie, dont il a si efficacement servi la cause.

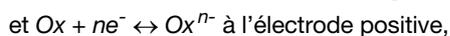
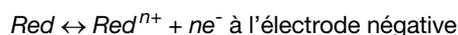
Claude Filliatre (ancien professeur à l'ENSC de Bordeaux) et Jean Moulines (ancien professeur à l'Université Bordeaux 1)

Les accumulateurs lithium-ion

Le vif intérêt porté récemment à la traction électrique ou hybride remet en lumière les contraintes liées au stockage de l'énergie dans les accumulateurs électriques. Des progrès très importants ont été réalisés dans ce domaine depuis une vingtaine d'années, alors que les appareils portables en tous genres voyaient leur développement littéralement exploser. C'est en effet grâce à la mise au point concomitante d'accumulateurs de nouvelle génération que leur fonctionnement peut être assuré dans des conditions acceptables. Ce nouveau type d'accumulateur, au lithium, a ensuite été appliqué aux batteries de grandes dimensions, comme celles des véhicules électriques.

Principes généraux

L'accumulateur stocke l'énergie électrique de manière réversible en utilisant les propriétés d'oxydoréduction de deux matériaux : l'un réducteur (Red), l'autre oxydant (Ox). Le courant électrique utilisé lors du stockage (charge) ou produit lors de l'utilisation (décharge) met en jeu l'échange d'électrons entre ces deux composés constituant chacun une électrode. Alors que les électrons circulent dans le circuit extérieur, le transport d'espèces sous forme ionique dans un électrolyte imprégnant les électrodes permet aux réactions chimiques réversibles de se produire :



où Red^{n+} et Ox^{n-} représentent respectivement les éléments réducteurs et oxydants ayant perdu ou gagné n électrons et RedOx le produit de la réaction.

Le nombre d'électrons échangés (donc la quantité d'électricité) est par conséquent *proportionnel à la quantité des matériaux actifs* présents dans l'accumulateur. Cette précision qui peut paraître triviale est importante pour comparer les générateurs électrochimiques aux autres systèmes électrochimiques (circuits intégrés ou mémoires par exemple) dont les fonctions, qui n'ont pas cette dimension énergétique, peuvent être assurées par des dispositifs de plus en plus miniaturisés. Alors que l'on a vu diminuer le volume de ces objets parfois de plusieurs ordres de grandeur en une dizaine d'années, rien de tel n'est arrivé dans le domaine des piles ou accumulateurs depuis les travaux de Gaston Planté sur l'accumulateur au plomb en 1870 ! Il aurait fallu pour cela trouver des éléments dont la quantité d'électrons échangeables par unité de volume puisse être multipliée par cent ou plus. Un rapide parcours du tableau de Mendeleïev nous ramène vite à la réalité !

Outre la quantité d'électricité, le potentiel électrochimique du couple est le second facteur qui détermine la quantité d'énergie échangée. Exprimée en watt-heures (Wh), cette dernière est en effet le produit de la différence de potentiel obtenue et de la quantité d'électricité (ou capacité de l'accumulateur) exprimée en ampère-heures (Ah). Indépendant de la quantité de matière, le potentiel électrochimique E du couple est lié à l'énergie de réaction ΔG entre les deux composants : $E = -\Delta G/nF$ (où n est le nombre d'électrons échangés/mole et F la constante de Faraday).

Les batteries lithium-ion

La recherche de matériaux fortement oxydants ou réducteurs (afin de créer entre eux une force électromotrice fem élevée) a donc toujours été l'axe de recherche principal dans ce domaine. Le lithium, élément léger et de petite taille (trois électrons), étant le plus réducteur de tous, a été l'objet de toutes les attentions. Comme il réagit avec l'eau, il a fallu trouver des milieux électrolytiques non aqueux adaptés. Ce sont des solutions de sels de lithium dans des solvants organiques, principalement des carbonates d'alkyles. Ils ne sont pas en réalité thermodynamiquement stables vis-à-vis du lithium, mais forment à sa surface des couches passivantes principalement constituées de carbonate de lithium qui lui confèrent une exceptionnelle stabilité (comme par exemple l'alumine est le garant de la stabilité de l'aluminium dans l'air). Les principales améliorations apportées aux piles classiques sont donc : une fem élevée (jusqu'à 3,6 V), une amélioration importante de la densité d'énergie (deux à trois fois) et aussi une faculté de longue conservation.

Le challenge supplémentaire pour la réalisation d'accumulateurs est la réversibilité des réactions électrochimiques. Cette forte contrainte a nécessité plus de dix années de travaux supplémentaires pour aboutir à une solution viable au début des années 1990 : le lithium-ion.

Le lithium métal, qui est le maillon faible de la réversibilité des accumulateurs au lithium, est ici remplacé par un composé d'insertion du lithium dans le carbone, LiC_6 , dont le potentiel est toutefois très réducteur et proche de celui du Li métal. La dénomination lithium « ion » a été proposée par la firme Sony (sur la base de brevets d'une autre firme japonaise, Asahi), traduisant ainsi l'absence de lithium à l'état métallique qui, outre la faible réversibilité (guère plus d'une centaine de cycles), posait des problèmes de sécurité d'utilisation. En effet, au fur et à mesure des cycles de charge/décharge, la phase métallique de lithium initiale se transforme progressivement en une poudre divisée très réactive (risque d'inflammation).

Un avantage des accumulateurs sur les piles est que l'on peut les construire à l'état déchargé puis les « activer » par la charge électrique. Outre la simplification de fabrication d'avoir à manipuler des matériaux moins réactifs, cela permet de synthétiser par voie électrochimique « *in situ* » des espèces fortement oxydantes ou réductrices qui ne pourraient préexister autrement.

Ainsi, dans le cas du Li-ion, on forme l'électrode négative de LiC_6 en insérant le lithium dans du graphite lors de la charge. L'ion lithium est libéré par l'oxydation de l'électrode positive constituée par un oxyde lithié d'un métal de transition contenant éventuellement d'autres éléments métalliques pour stabiliser la structure cristalline (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$, LiFePO_4 ...). Suivant les cas, une partie ou la totalité des éléments métalliques est portée à un haut degré d'oxydation (Co^{4+} , Mn^{4+} , Ni^{4+} ou Fe^{3+}) en libérant les électrons et ions Li^+ correspondants, générant ainsi une fem très élevée (jusqu'à plus de 4 V). La *figure 1* résume le principe du lithium-ion.

Comme pour les piles au lithium, le premier avantage est l'amélioration de la densité d'énergie par rapport aux



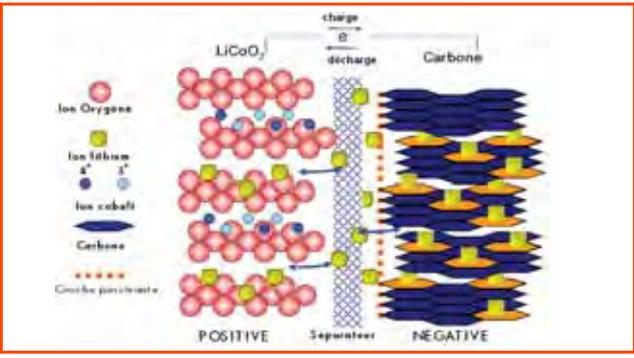


Figure 1 - Schéma de principe du Li-ion avec LiCoO₂.

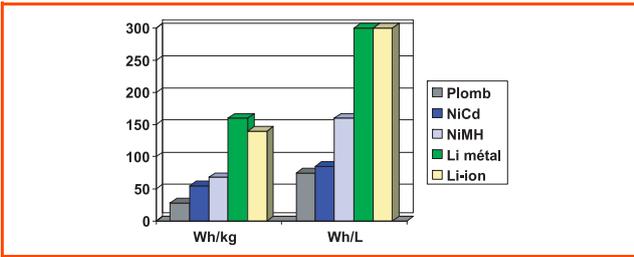


Figure 2 - Comparaison des énergies volumiques et massiques de quelques types d'accumulateurs.

systèmes traditionnels. L'énergie par unité de volume (Wh/L) ou de masse (Wh/kg) est ainsi améliorée d'un facteur deux à trois comme le montre la figure 2.

Technologie

À partir d'un concept de générateur électrochimique démontré en laboratoire, il reste à définir l'objet qui sera utilisé dans telle ou telle application. Commencent alors les travaux de développement pour obtenir un produit qui devra satisfaire à un cahier des charges technique, ainsi qu'à des critères de faisabilité industrielle permettant d'atteindre des objectifs de coût de fabrication. Parmi ces travaux de développement, la mise en œuvre des électrodes qui doivent être à la fois conductrices électroniques et ioniques est l'élément critique. Dans cette démarche, le « but du jeu » est de maximiser la quantité d'énergie en minimisant la quantité des matériaux inactifs, néanmoins nécessaires, par rapport aux matières actives produisant l'énergie.

Un autre avantage du système lithium-ion est sa faculté de pouvoir être mis en œuvre sous des formes très variées, de l'élément de 3,8 V extra-plat « Li-ion polymère » utilisé dans les téléphones portables à la batterie de 300 V et 45 kWh pour véhicule électrique.

Principales propriétés des accumulateurs

Les critères d'encombrement et de masse sont souvent les premières caractéristiques du cahier des charges. Par conséquent, la densité d'énergie (en Wh/L) et l'énergie spécifique (en Wh/kg) sont les propriétés qui détermineront la durée d'utilisation entre les recharges. C'est bien entendu un paramètre essentiel pour l'utilisateur (aussi bien pour un téléphone portable que pour une voiture électrique). La deuxième

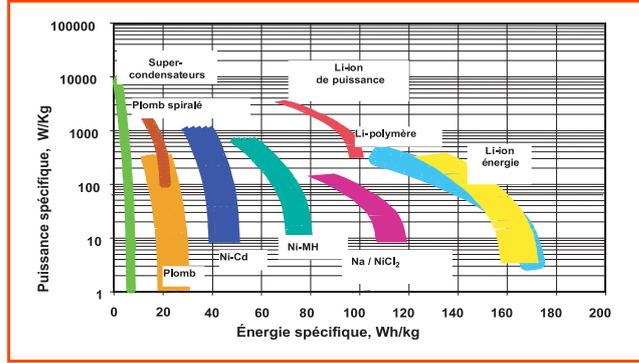


Figure 3 - Diagramme puissance/énergie pour les principaux types d'accumulateurs.

condition pour assurer le fonctionnement correct de l'équipement est la puissance. Celle-ci, proportionnelle au courant que peut débiter l'accumulateur, est déterminée par les propriétés des composants électrochimiques, mais aussi et surtout par la technologie de fabrication. De faibles épaisseurs d'électrodes et des séparateurs très minces permettent de développer la surface du faisceau électrochimique dans le volume imparti, augmentant ainsi la cinétique et donc la puissance. Cependant, le volume des matériaux inactifs augmente en même temps (collecteurs de courant, séparateur, etc.). On recherche donc le meilleur compromis puissance/énergie pour une application donnée. Outre les caractéristiques électriques, la durée de vie (nombre de cycles de charge/décharge, vieillissement calendaire), la sécurité d'utilisation et le coût (en relation avec la durée de vie) sont particulièrement importants pour les grosses batteries de véhicules électriques. La figure 3 présente les caractéristiques puissance spécifique/énergie spécifique des accumulateurs les plus usuels, montrant la supériorité des systèmes Li-ion.

Conclusion

La nouvelle technologie lithium-ion récemment mise au point a révolutionné le domaine des accumulateurs, qui n'avait pas connu un tel progrès depuis près d'un siècle. D'abord développée pour les applications portables, elle est maintenant mise en œuvre dans les gros accumulateurs où la densité d'énergie et la longévité sont des propriétés essentielles, comme par exemple pour les satellites et très bientôt les voitures électriques. Des améliorations sont encore à attendre, grâce aux travaux menés sur de nouvelles matières actives, tout en restant sur le même principe électrochimique de base. Le coût élevé de fabrication, en grande partie dû aux matériaux, est un obstacle important pour la diffusion des grosses batteries. Une réduction est attendue avec le développement du marché.

Pour aller plus loin

- Robert J., Alzieu J., *Les accumulateurs au lithium*, Les Techniques de l'Ingénieur, 2005, D3354.
- Broussely M., Battery requirements for HEVs, PHEVs, and EVs: an overview, *Electric and Hybrid Vehicles*, G. Pistoia (ed.), Elsevier B.V./Ltd., 2010, 4, p. 305-345.
- Broussely M., Traction batteries, EV and HEV, Industrial applications of batteries, *Cars to Aerospace and Energy Storage*, M. Broussely, G. Pistoia (eds), Elsevier B.V./Ltd., 2007, 4, p. 203-275.

Cette fiche a été préparée par **Michel Broussely**, ex-directeur scientifique à Saft, 53 avenue de Poitiers, F-86240 Ligugé. Courriel : broussely@libertysurf.fr
 Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon, Véronique Nardello-Rataj et Michel Quarton (contact : bleneau@lactualitechimique.org).



Abonnement 2012 (numéros spéciaux inclus)

Cochez la case qui correspond à l'abonnement auquel vous voulez souscrire :

	Abonnement papier + électronique*		Abonnement électronique seul*		Abonnement multiple**
	France	Étranger	France / Étranger	France / Étranger	(pour les lycées et les institutions)
Particuliers	<input type="checkbox"/> 95 €	<input type="checkbox"/> 100 €	<input type="checkbox"/> 55 €	<input type="checkbox"/> 400 €	
Lycées	<input type="checkbox"/> 110 €	<input type="checkbox"/> 130 €	<input type="checkbox"/> 70 €	<input type="checkbox"/> 400 €	
Institutions	<input type="checkbox"/> 195 €	<input type="checkbox"/> 205 €	<input type="checkbox"/> 155 €	<input type="checkbox"/> 400 €	

* Courriel obligatoire ** Adresse IP obligatoire (cet abonnement correspond à un abonnement papier + dix abonnements électroniques + l'accès aux archives de la revue)

Complétez votre collection

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site www.lactualitechimique.org

Numéros spéciaux également disponibles en **version électronique** sur le site à un tarif préférentiel

- Le rayonnement synchrotron, une lumière pour comprendre la chimie : 32 €
- Chimie et société (sept. 2011) : 24 €
- La chimie prépare notre avenir, vol. 2 (juin-juil.-août 2011) : 32 €
- La chimie prépare notre avenir, vol. 1 (janv.-fév. 2011) : 32 €
- La chimie mène l'enquête (juin-juil.-août 2010) : 32 €
- Chimie et développement durable. L'engagement des écoles de la Fédération Gay-Lussac (fév.-mars 2010) : 32 €
- Adolphe Pacault, un acteur majeur dans la renaissance de la chimie physique en France (déc. 2009) : 15 €
- Electrochimie & Art, Environnement, Santé, Nanosciences... (fév.-mars 2009) : 15 €
- Les cosmétiques. La science au service de la beauté (oct.-nov. 2008) : 15 €
- Chimie organique physique. Hommage à Jacques-Émile Dubois (juin-juil. 2008) : 15 €
- Chimie et patrimoine culturel, vol. II (avril 2008) : 15 €
- La photochimie pour transformer la matière (mars 2008) : 15 €
- Chimie et patrimoine culturel, vol. I (oct.-nov. 2007) : 15 €
- La photochimie pour mieux vivre (mai-juin 2007) : 15 €
- Fluor et produits fluorés à l'aube du XXI^e siècle (oct.-nov. 2006) : 15 €
- Les matériaux carbonés (mars-avril 2006) : 15 €
- Chimie moléculaire et nanosciences (oct.-nov. 2005) : 15 €
- Sciences chimiques et déchets radioactifs (avril-mai 2005) : 15 €
- Le chimiste et le profane (2004) : 15 €
- Chimie et environnement (2004) : 15 €
- La chimie dans les sciences médicales (2003) : 15 €
- Les isotopes stables (2003) : 15 €
- Quoi de neuf en chimie organique ? (2003) : 15 €
- La chimie des substances renouvelables (2002) : format papier épuisé
- La catalyse enzymatique (2002) : 15 €
- Quoi de neuf en catalyse ? (2002) : 15 €
- Les matériaux (2002) : 15 €
- L'hydrogène, carburant propre ? (2001) : 15 €
- Magnétisme moléculaire (2001) : 15 €
- La femtochimie (2001) : 15 €
- Nourrir les hommes, hier et demain (2000) : 15 €
- La chimie combinatoire (2000) : 15 €
- Chimie et vie quotidienne (1999) : 15 €



Achat à l'unité hors numéros spéciaux

11 € pour les numéros avant 2011 ; 20 € à partir de 2011
(à partir de 2005, ces numéros sont également disponibles en version électronique sur le site)

Numéro(s) souhaité(s) :

Hors-séries "L'Actualité Chimique - Livres", co-édités et diffusés par EDP Sciences

- La chimie et l'habitat (oct. 2011) : 24 €
- La chimie et le sport (janv. 2011) : 24 €
- La chimie et l'alimentation (oct. 2010) : 24 €
- La chimie et l'art (juin 2010) : 24 €
- La chimie et la santé (janv. 2010) : 19 €
- La chimie et la mer (sept. 2009) : 24 €
- Radiation chemistry (mai 2008) : 59 €

À commander chez votre libraire
ou directement sur www.edition-sciences.com



Bon de commande

Nom Prénom

Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle)

Code Postal Ville Pays

Tél Fax Courriel

Adresse IP (pour l'abonnement multiple)

Montant total de la commande (frais de port inclus) :

Mode de règlement

- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SCF
- par virement bancaire ou postal
- souhaite recevoir une facture acquittée

France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87 CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90
Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp

par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard) Validité /
Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

Volume 401 - Number 5 - September 2011
ANALYTICAL &
BIOANALYTICAL
CHEMISTRY

Wine Analysis

and
Original Papers

EurJOC
European Journal of
Organic Chemistry

23/2011
and August issue

IVC 2011

EurJIC
European Journal of
Inorganic Chemistry

24/2011
and August issue

IVC 2011

CHEMMEDCHEM

CHEMISTRY ENABLING DRUG DISCOVERY

A EUROPEAN JOURNAL
CHEMPHYSCHEM

OF CHEMICAL PHYSICS AND PHYSICAL CHEMISTRY

A EUROPEAN JOURNAL
CHEMBIOCHEM

OF CHEMICAL BIOLOGY

CHEMISTRY & SUSTAINABILITY
CHEMSUSCHEM

ENERGY & MATERIALS

Heterogeneous & Homogeneous & Bio-
CHEMCATCHEM
CATALYSIS

CHEMISTRY
A EUROPEAN JOURNAL
17/36

**l'actualité
chimique**

Mars 2011 - Juin-Juillet-Août 2011 - N° 353-354

La chimie prépare
notre avenir
Une sélection des recherches
de nos laboratoires

La recherche en chimie
en réponse aux demandes
de la société

volume
2

« Made in Europe for the World »
Oui, mais avec vos contributions !

Analytical
and
Bioanalytical Chemistry



Springer

the language of science

L'Actualité Chimique



Société Chimique de France

Les journaux de ChemPubSoc*

* ChemPubSoc regroupe 14 sociétés de chimie européennes, dont la SCF



WILEY-VCH



ChemPubSoc
Europe

- Chemistry, a European Journal
- European Journal of Organic Chemistry
- European Journal of Inorganic Chemistry
- ChemBioChem
- ChemCatChem
- ChemMedChem
- ChemPhysChem
- ChemSusChem

Pour montrer la vitalité de la chimie française,
toutes ces revues attendent vos communications.