Cristaux sous lumière synchrotron





Sylvain RAVY

Ligne CRISTAL Synchrotron SOLEIL Saint Aubin 91192 Gif-sur-Yvette France

Plateau de Saclay









Rayonnement synchrotron
La ligne de lumière CRISTAL
Applications...



1. Le rayonnement synchrotron



Rayonnement synchrotron et brillance



Flux : en ph/s Energie (keV), longueur d'onde (nm) Taille de la source σ_x, σ_y : en mm Divergence σ'_x, σ'_y : en mrad

Brillance spectrique (spectral brilliance/brightness): Flux rapporté à la taille et la divergence de la source par $\frac{\Delta E}{E} = \frac{1}{1000}$ de bande passante

ph.s⁻¹.mm⁻².mrad⁻².0,1%bw (= UB)

Source de rayons X

Plus une source est : Intense Petite Peu divergente Monochromatique plus elle est brillante





Le rayonnement synchrotron : brillance x 10¹⁰ !!!



Pourquoi ?

Pourquoi une source brillante ?



Pour obtenir de petits faisceaux ($\mu m \rightarrow nm$) Les focaliser (q = 100 m, p = 0.1 m) Obtenir des ondes planes... (faisceaux <u>cohérents !</u>)

Le RS : produit par des électrons relativistes



Le site de SOLEIL le 1 août 2013



Des électrons relativistes

Les électrons ont une énergie : $W = \gamma m_e c^2$

SOLETL:
$$\gamma = \frac{2,75 \text{ GeV}}{511 \text{ keV}} = 5381 \left(\frac{1}{1,86 \text{ 10}^{-4}}\right)$$

ESRF: $\gamma = \frac{6 \text{ GeV}}{511 \text{ keV}} = 11740 \left(\frac{1}{8,5 \text{ 10}^{-4}}\right)$
et une vitesse :

$$v = \beta c$$
; $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}$
SOLEIL : $\beta = 0.99999998$

2

Rayonnement synchrotron

- 1898 : A. Liénard pose les équations du rayonnement synchrotron
- · 1912 : G.A. Schott calcule le rayonnement synchrotron

• 1947 : F. Elder, R. Langmuir et H. Pollock



Lancer le programme de Tsumoru Shintake RIKEN/Spring-8

http://www.shintakelab.com/en/enEducationalSoft.htm

Aimant de courbure (bending magnet)



- Faisceau pulsé 352 MHz
- 416 paquets de 70 ps, séparés de 3 ns

Rayonnement blanc Énergie caractéristique (critique)

Source pulsée et accordable

 $\hbar\omega_c(keV) = 0,665 W (GeV)^2 B(T)$ SOLEIL : 0,665 (2,75)² 1,75 = 8,8 keV ESRF : 19,2 keV



Les électrons sont relativistes... ...alors un peu de relativité !

On considère un référentiel inertiel R' animé d'une vitesse \bar{v} par rapport à R

La contraction des longueurs :

Un objet de longueur L dans R mesure L' dans R':

$$L' = L/\gamma$$

L'effet Doppler relativiste:

Soit une source émettant à une fréquence f', dans un cône d'angle α Dans le repère R, la fréquence devient :



Sources de 3G : Onduleurs

Onduleur de période magnétique λ_u (20 mm) Dans l'onduleur, les électrons prennent du retard $\bar{v} = \bar{\beta}c$ avec $\bar{\beta} < \beta$

Dans le repère R', les électons font un « 8 »



Rayonnement d'antenne



 $f_u = \gamma (\bar{\beta}c/\lambda_u)$ (15 GHz à 75 THz)



Dans le repère du laboratoire Effet Döppler $f = 2\gamma f_u$ 75 THz à 10¹⁸ Hz (*RX*)



Sources de 3G : Onduleurs

Sources très brillantes (10²⁰ UB)



Une gamme spectrale étendue



Les principaux centre de rayonnement synchrotrons dans le monde







Le « machine status »



2. La ligne CRISTAL



CRISTAL est dédiée à la diffraction des rayons X de 4-30 keV











CRISTAL



Équipe de ligne :

Scientifiques de ligne : Sylvain Ravy, Erik Elkaïm, Pierre Fertey, Enseignante (MCF) : Claire Laulhé Assistant Ingénieur : Fabien Legrand Post-Doc : Felisa Berenguer Doctorant(e) : Sarah Boulfaat

Objet d'étude : le cristal Un cristal est un solide qui diffracte ! (IUCr 1991)





La connaissance des intensités des taches de Bragg permet de déterminer la structure atomique



Existence de taches de Bragg, largeur limitée par la résolution

Sinon la diffusion est répartie continûment Liquide Cristal liquide







smectique

Tous les cristaux ne sont pas périodiques !

• Cristaux incommensurables (ou composites).

· Alcane-urée : inclusion d'alcane dans des canaux d'urée (rapport des périodes irrationnelles)



B.Toudic et al, Science 319, 69 (2008)

• Quasi-Cristaux (D. Schechtman 1982, Nobel Chimie 2011)

D. Schechtman, I. Blech, D. Gratias et J.W. Cahn, Phys. Rev. Lett. 53, 1951 (1984)



Forme dodécaédrique



Tache de Bragg Symétrie 5



Modèle Pavage de Penrose



Diffraction



 $\rho(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}d^{3}\mathbf{r}$

Transformée de Fourier de la densité électronique, au carré... Perte de la phase (de l'onde diffractée / onde incidente) Imoossible d'inverser l'équation (pb de phases)

Algorithmes pour retrouver la phase

Comment mesurer la diffraction : le diffractomètre

Orienter le cristal dans une direction quelconque Mesurer l'intensité et/ou la forme des taches de Bragg



Structure 3D des protéines de surface du virus du chikungunya



Structure 3D des glycoprotéines de l'enveloppe du virus du *chikungunya* : « la maladie de l'homme courbé ».

Ligne PROXIMA 1 Institut Pasteur, CNRS, Global Phasing

Comprendre comment ce complexe de protéines est activé pour envahir ses cellules-cibles. Développer des stratégies antivirales préventives et thérapeutiques (Nature, du 2 décembre 2010)





Trois instruments (diffractomètres) :

2-cercles

Powder diffraction



Diffractomètre SMP 2" résolution 21 analysers/detectors



High-résolution Ab initio struct.

6-cercles



Newport-6-circle diffractometer Kappa, SOC 60 μ m

15 kg samples env. Versatile instrument

Cryostat 4 K



Out-of-Bragg and Coherent Diffraction

4-cercles



Newport-Oxford Diffraction 4-circle diffractometer Kappa, SOC 8 µm

Oxford CCD ATLAS detector

N₂/He Blower



Crystallography

Electron density

3. Exemples d'Applications

Etude de la densité électronique



D'après S. Dahaoui *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed., 2009, 48, 3838

 $\Delta \rho_{stat}(\mathbf{r}) = \rho_{multipole}(\mathbf{r}) - \rho_{spherical}(\mathbf{r})$

La distribution <mark>anisotrope de la densité électronique</mark> autour de l'halogène est à l'origine de l'interaction halogène-halogène

Un exemples d'application typique : L'utilisation de la cohérence

Un faisceau brillant et monochromatique est une onde plane sur un volume de cohérence



Un cristal plus petit que ce volume diffractera de manière cohérente (franges) Pour apporter de nouvelles informations. ... et résoudre le problème des phases. Diffraction par un grain individual sub-micronique (ID01, CRISTAL) (Nicolas Vaxelaire, Stéphane Labat et Olivier Thomas, IM2NP) : Imager les déformations dans un grain d'un film d'or polycristallin de 375 nm.



Diffraction par un polycrystal

Anneaux Debye-Sherrer, correspondant aux plans réticulaires



Asymétrie des franges due aux déformations

Principale difficulté : N'illuminer qu'en seul grain !

Focaliser ou découper un petit échantillon

10 *µ*m

Diffraction par un grain d'or individuel

(N. Vaxelaire (PhD), S. Labat et O. Thomas, IM2NP, Marseille) :





Le bloc d'Au consiste en 133 grains, principalement (111) et quelques (100) (vérifié par μ -diffraction à l'ESRF-BM32)



On repère le bloc par fluorescence

On sélectionne le grain...

Cartes de diffraction 3D

Rocking Curves d'une tache de Bragg (111) pour différents azimuths

Azimuth phi=90°





Azimuth phi=0°







Mesures sur un grain en fonction de la température



Reconstruction du champ de déformation 60 nm res.

Révèle une anisotropie des déformations à basse température reliée aux propriétés mécaniques du film



Merci ! www.synchrotron-soleil.fr

Séisme au japon, mars 2011





- |4 ▷ ▶| 1 4| |▶ 6

CRISTAL 2011

janv 2011	févr 2011	mars 2011	avr 2011	mai 2011	juin 2011	juil 2011	août 2011	sept 2011	oct 2011	nov 2011	déc 2011	janv 2012
sam 01 dim 02 lun 03	mar 01 T T T mer 02 jeu 03	mar 01 mer 02 jeu 03	ven 01 sam 02 dim 03	dim 01 Krexme lun 02 A A A mar 03	mer 01 jeu 02 ven 03	ven 01 sam 02 dim 03	lun 01 mar 02 mer 03	jeu 01 A A A ven 02 A A A sam 03 A A A	sam 01 7 7 dim 02 7 7 lun 03 A A A	mar 01 mer 02 jeu 03	jeu 01 ven 02 sam 03	dim 01 lun 02 mar 03
mar 04 mer 05	ven 04	ven 04 A A A	lun 04 A A A mar 05 T T T	mer 04 jeu 05	sam 04	lun 04 A A A mar 05 Infant	jeu 04	dim 04 A A A	mar 04 T T T mer 05	ven 04 A A A	dim 04	mer 04
jeu 06	dim 06	dim 06 A A A	mer 06	ven 06	lun 06 A A A	mer 06 e 0670	sam 06	mar 06 M M M	jeu 06	dim 06 A A A	mar 06	ven 06
sam 08	mar 08 T T T	mar 08 T T T	ven 08	dim 08	mer 08	ven 08 roudic	lun 08	jeu 08	sam 08	mar 08	jeu 08	dim 08
lun 10	jeu 10 p 800	jeu 10	dim 10	mar 10	ven 10	dim 10 0454	mer 10	sam 10	lun 10 A A A	jeu 10 sie de la	sam 10	mar 10
mar 11 mer 12	sam 12	sam 12	mar 12 T T T	jeu 12	sam 11 🕿 😤 dim 12	mar 12 T T T	yen 12	lun 12 A A A	mar 11 T T T	sam 12	lun 12 A A A	jeu 12
jeu 13 ven 14	dim 13 lun 14 A A A	lun 14 A A A	mer 13 jeu 14	sam 14	lun 13 A A A mar 14 T T T	jeu 14 🗳 🕞	sam 13 dim 14	mar 13 T T T mer 14 M M M	yen 14	dim 13 lun 14 A A A	mar 13 M M M mer 14 M M M	sam 14
sam 15 dim 16	mar 15 T T T mer 16 M M M	mar 15 T T T mer 16	sam 16	dim 15 lun 16	mer 15 jeu 16	ven 15 8.00 sam 16 2.00	lun 15 mar 16	jeu 15 ven 16 🗄 🖥	sam 15 7 8 🕫 dim 16	mar 15 T T T mer 16	jeu 15 M M M ven 16 g	dim 15 lun 16
lun 17 mar 18	jeu 17 M M M ven 18	jeu 17 1 4 ven 18	dim 17	mar 17 mer 18	sam 18	dim 17	mer 17 jeu 18	sam 17	lun 17 A A A mar 18	jeu 17 191501 ven 18 01501	sam 17 📲 dim 18 📓 🚽	mar 17 mer 18
mer 19 jeu 20	sam 19 dim 20	sam 19 Handim 20	mar 19 8 mer 20	jeu 19 ven 20	dim 19 lun 20 A A A	mar 19 TTT mer 20 g	ven 19 sam 20	lun 19 A A A mar 20	mer 19 jeu 20 🖥 🛃 🚆	sam 19 S S	lun 19 mar 20	jeu 19 ven 20 A A A
ven 21 A A A sam 22 A A A	lun 21 mar 22	lun 21 A A A mar 22	jeu 21 📕 ven 22	sam 21 dim 22	mar 21 T T T mer 22	jeu 21 ven 22	dim 21 lun 22	mer 21	ven 21	lun 21 A A A mar 22 T T T	mer 21	sam 21 A A A dim 22 A A A
dim 23 A A A	mer 23	mer 23	sam 23	lun 23	jeu 23	sam 23	mar 23	ven 23	dim 23	mer 23	ven 23	lun 23 A A A mar 24 1 1 1
mar 25 T T T	ven 25	ven 25	lun 25 A A A	mer 25	sam 25	lun 25	jeu 25		mar 25	ven 25 HO	dim 25	mer 25 1 1 1
jeu 27 4C	dim 27	dim 27	mer 27	ven 27 A A A	lun 27 A A A	mer 27 60	sam 27	mar 27 T T T	jeu 27	dim 27	mar 27	ven 27 1 1 1
sam 29	1011 2.0	mar 29	ven 29	dim 29 A A A	mer 29	ven 29	lun 29	jeu 29	sam 29	mar 29 T T T	jeu 29	dim 29 1 1 1
lun 31 A A A		jeu 31 Foury		mar 31	jeu 50 rertey	dim 31	mar 30	ven 30	lun 31	mer 30 M	sam 31	mar 31 1 1 1

CRISTAL 24/06/2011

	5328 heures	Faisceau Lignes
Α	1176 heures	Temps Accélérateurs
	2280 heures	Arrêt Machine
	366,0 J	Verif
1	222 Jours	Faisceau Lignesonctionnement

1	222 Jours	Faisceau Lignesonctionnement	38,7	semaines
А	49 Jours	Temps Machine		
	95 Jours	Arrêt Machine	13,6	semaines

Objectif		
5 500	heures	Faisce

5 500	heures	Faisceau Lignes + RP
1 200	heures	Temps Machine

Fonc	tion	nement	38,7	Semaines
				Lignes
Run	1	39 j	5,6 sem	32 j
Run	2	40 j	5,7 sem	32 j
Run	3	21 j	3,0 sem	19 j
Run	4	66 j	9,4 sem	55 j
Run	5	55 j	7,9 sem	45 j
Run	6	50 j	7,1 sem	41 j
То	tal	271 ј		224 ј

8h x 365 = 2920 !!!

Arrêt		13,6	Semaines
			Ouvrés
Arrêt	1	18 j	12 j
Arrêt	2	11 j	9 j
Arrêt	3	5 j	3 ј
Arrêt	4	11 j	8 j
Arrêt	5	29 j	20 j
Arrêt	6	10 j	8 j
Arrêt	7	11 j	6 j
Tota	1	95 j	66 j

Optique

Mise en forme du faisceau : Monochromatisation (choix de l'énergie, domaine, résolution) Focalisation (taille, où)

Monochromateur 2 cristaux parfaits

 $2d\sin\theta = \lambda$



Focalisation Horizontale (450 μ m) Verticale (miroirs : 20 μ m)



Transition de phases photo-induite : ~ 500 ps







ESRF ID9: E.Collet et al., Science 300, 612 (2003)



Ordre ferroélectrique à longue distance photo-induit en ~ 500 ps (Laser 800 nm)

> • Etude des mécanismes des transitions de phase en temps et non en température...

CRISTAL: future installation for pump-probe experiments



Sub-ps resolution: slicing



• Time resolution ~ 100 fs



6-C Diffractometer

- 6-circles Kappa : 4-circles sample + 2 circles detector (+ 3 analyzer)
- Bulky environments
- Detectors :
 - CCD 4-C
 - Direct illuminated CCD
 - Point detectors

• General characteristics :

- Weight : ~ 4.5 T
- Volume available (R=296 mm)
- Load on phi circle : 20 kg (35 kg max)
- SOC sample = 60µm
- SOC detector = 44 μm (70 kg @ 400 mm)
- COC μ and gamma < 10 μ m
- Velocity : 4 et 8°.s⁻¹
- Resolution (encoders) : 0.0001°
- Accuracy : 0.001°
- Control system software : SOLEIL



Resonant, Coherent Diffraction, Diffuse scattering

Le site et son budget

(€ courants)

Le budget total pour la période de 2002 à 2012 : 634 M€

TTO MILLING BARRAND

Répartition du budget pour 2002-2012

- Investissement 276,1 M€ bâtiments 86,7 M€, sources 79 M€, lignes 87,7 M€, supports 22,7 M€
- Fonctionnement 100,6 M€

CHROTRO

- Salaires (2002-2009) 257,3 M€

Budget de fonctionnement à régime constant (CE2009) : 57,0 M€/an dont 60% personnel (357 permanents+ 50 thésards/postdoc)





Pourquoi les ciels des toiles de Murillo ont-ils viré au gris ?

Comprendre l'origine de la détérioration du smalt, pigment bleu, très utilisé entre le XVIe et le XVIIIe siècle par de grands peintres tels que Véronèse ou Murillo.

Cette altération qui rend grisâtre les ciels bleus des toiles de Murillo, est décrite dès le XVIIe siècle mais le phénomène restait encore inexpliqué.

Les analyses réalisées montrent qu'il existe un lien entre la migration des ions potassium hors des grains de pigment (processus par ailleurs connu d'altération des verres), et le changement de coordination de l'ion cobalt, Ce changement d'environnement de l'ion cobalt implique la perte de la couleur blette Heavenly and Earthly Trinities ('The Pedroso Murillo') oeuvre



Ligne LUCIA **Absorption X** Rayons X tendres

de Bartolomé Estaban Murillo. Les prélèvements ont été réalisés dans la zone située à droite de la tête de l'enfant, au centre du tableau. © National Gallery, London.



Une ligne : 3 cabanes... au moins

