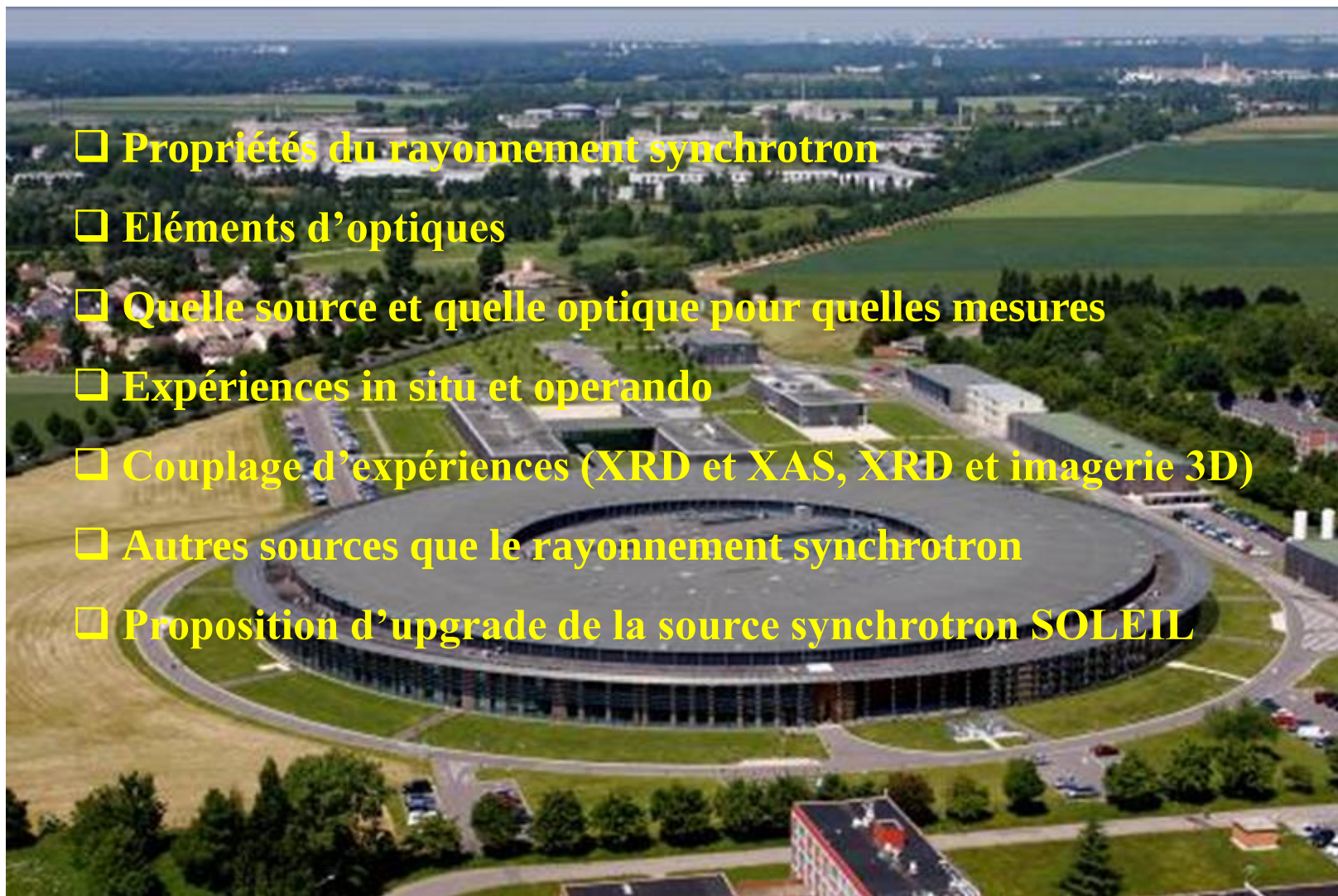


Instrumentation en cristallographie sur rayonnement synchrotron

- ❑ Propriétés du rayonnement synchrotron
- ❑ Eléments d'optiques
- ❑ Quelle source et quelle optique pour quelles mesures
- ❑ Expériences in situ et operando
- ❑ Couplage d'expériences (XRD et XAS, XRD et imagerie 3D)
- ❑ Autres sources que le rayonnement synchrotron
- ❑ Proposition d'upgrade de la source synchrotron SOLEIL



Production du rayonnement synchrotron par un aimant de courbure

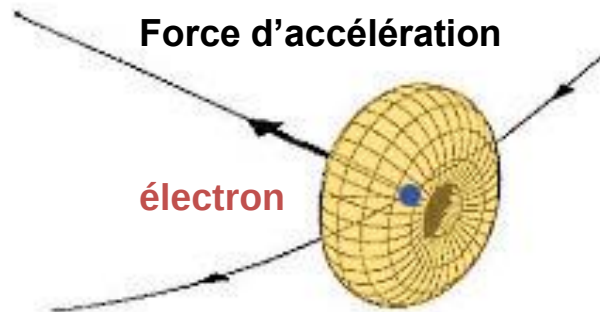
Quand les électrons sont accélérés avec une **faible vitesse** (ondes radio, par exemple), ils émettent un rayonnement électromagnétique dans **toutes les directions**.

Quand la vitesse des électrons **approche la vitesse de la lumière** (électrons relativistes), l'émission se fait dans **une seule direction** et toute la puissance est concentrée dans un **cône très étroit** (15 μm hauteur / 150 μm largeur sur dipôle).

Rayon de courbure

Force d'accélération

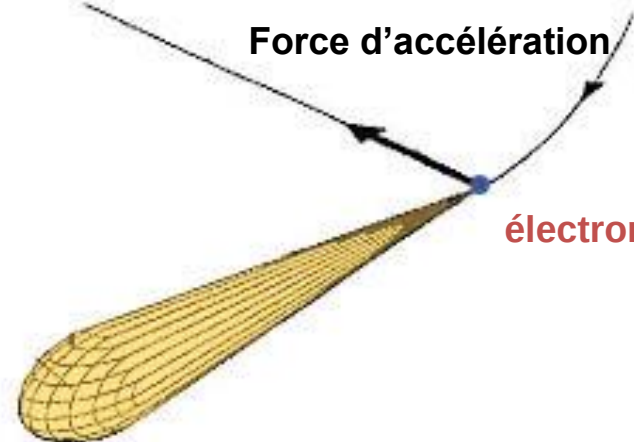
électron



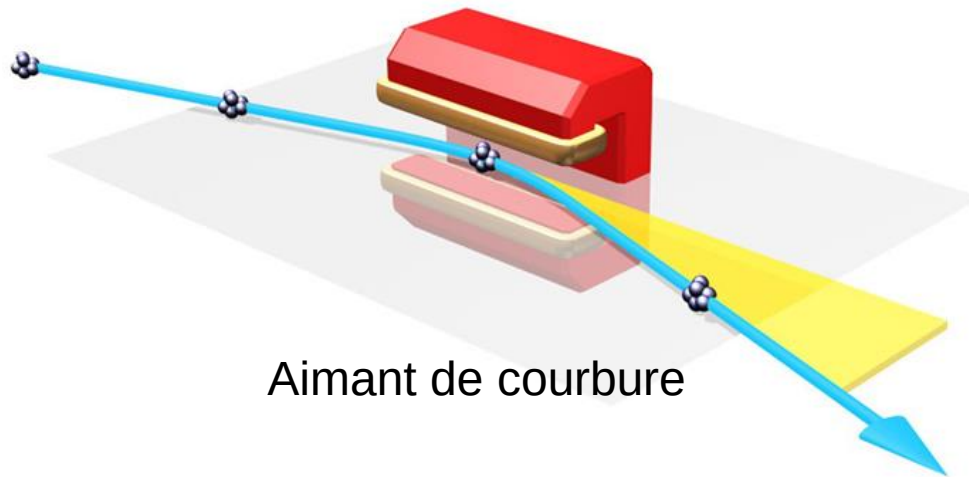
Rayon de courbure

Force d'accélération

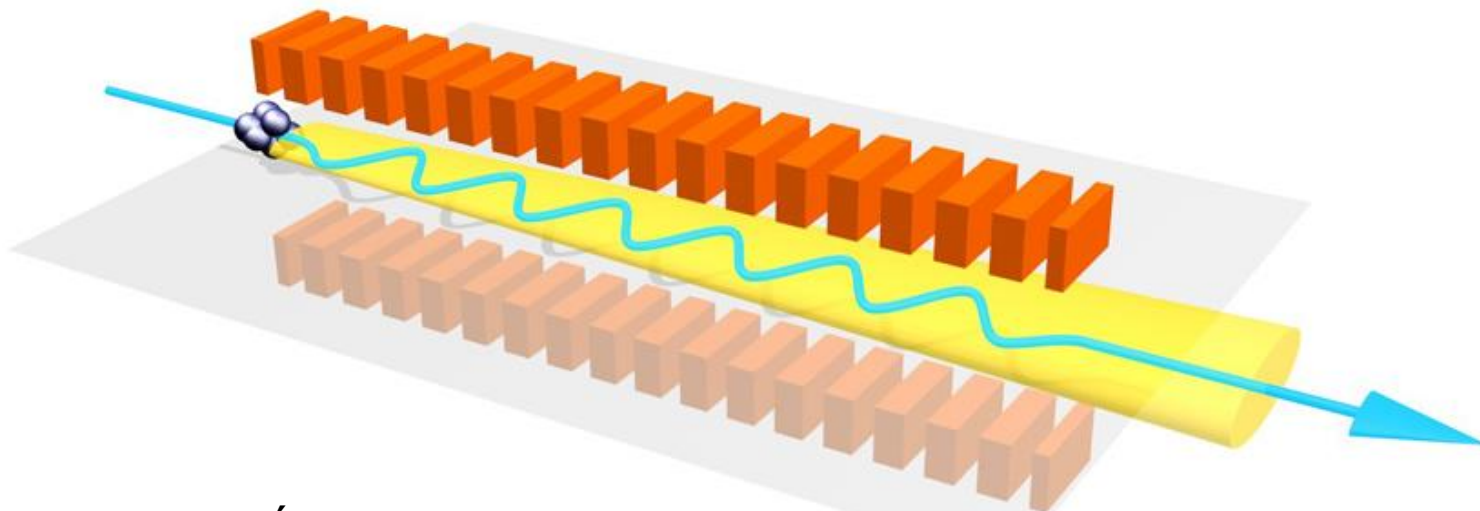
électron



Rayonnement électromagnétique

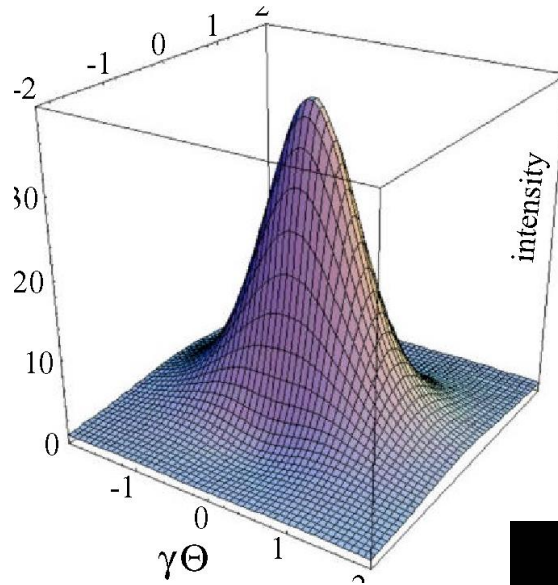


Aimant de courbure



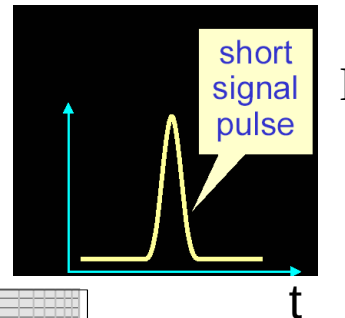
Élément d'insertion (onduleur, wiggler)

Quelques propriétés du rayonnement synchrotron

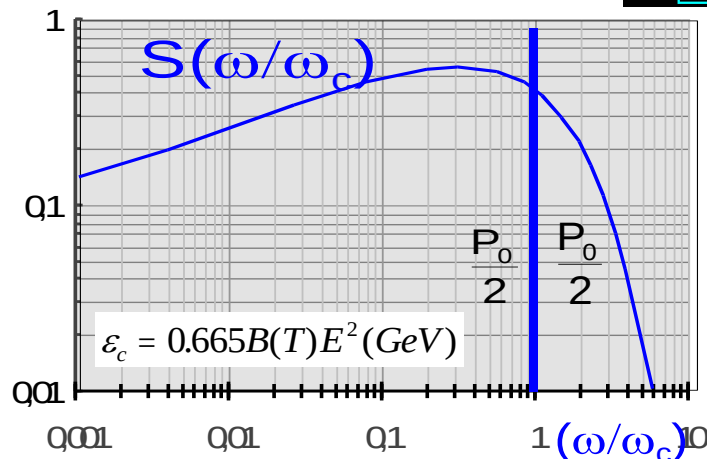


➤ Dans un cône étroit :

$$\theta_{rms} = \frac{mc^2}{E} = \frac{1}{\gamma}$$



➤ Un spectre large :



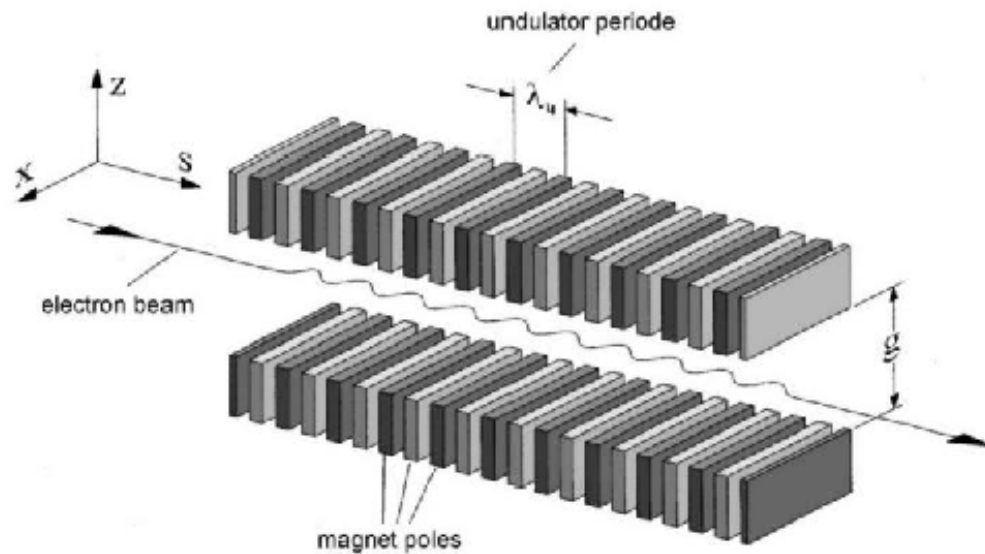
SOLEIL :

$E = 2.75 GeV$

$\gamma = 5382$

$\theta_{rms} = 0.186 \text{ mrad } (0.01^\circ)$

Élément d'insertion : **champ sinusoïdal**

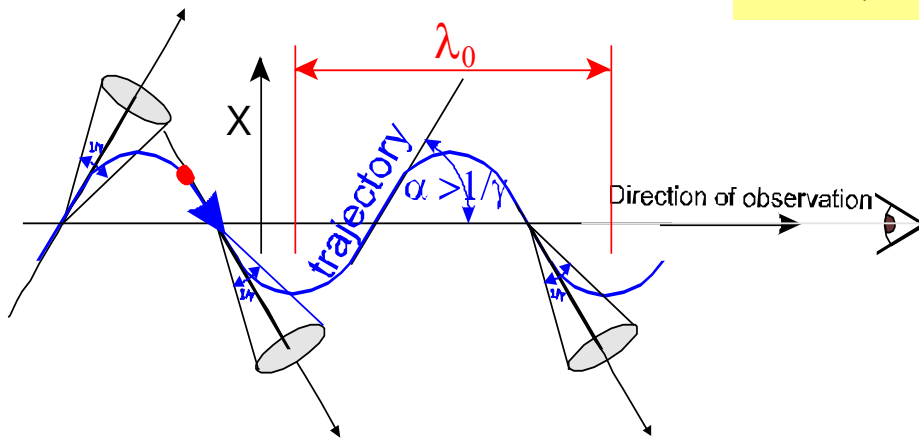


Un arrangement périodique d'aimants courts de polarité alternée

Wiggler and Undulator

$$\alpha = \frac{K}{\gamma}$$

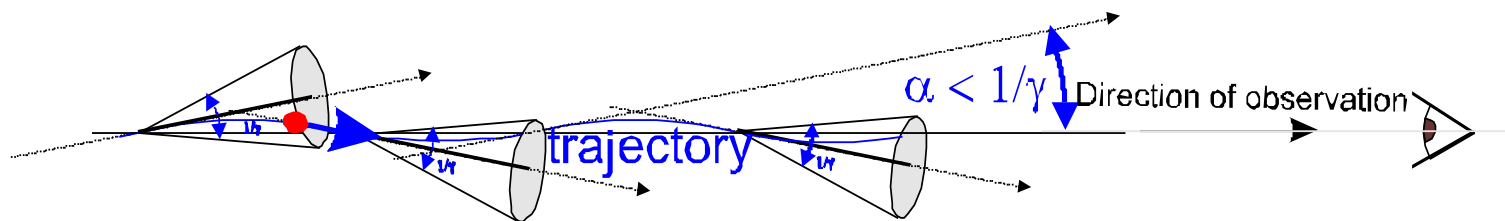
Wiggler Regime $\alpha > 1/\gamma$



In the wiggler regime the observer sees a train of distinct light pulses each of them similar to that observable from a bending magnet with the same magnetic field. The pulses add incoherently.

Undulator Regime $\alpha < 1/\gamma$

In the undulator regime the angle and the transverse displacement of the electron are so small that the observer can see the electron during the full length of the ID and therefore a much longer time interval. This results in a much thinner spectrum around privileged photon energies called undulator harmonics.



❖ Un paramètre essentiel dans le rayonnement synchrotron est la brillance spectrale définie par

$$B = \frac{dN_{ph}}{dA d\Omega dt d\lambda / \lambda}$$

$$\frac{\text{photons per second}}{\text{mm}^2 \text{mrad}^2 0.1\% \text{b.w}}$$

❖ En négligeant les effets de diffraction on a

$$dA d\Omega \approx \varepsilon_x \varepsilon_z$$

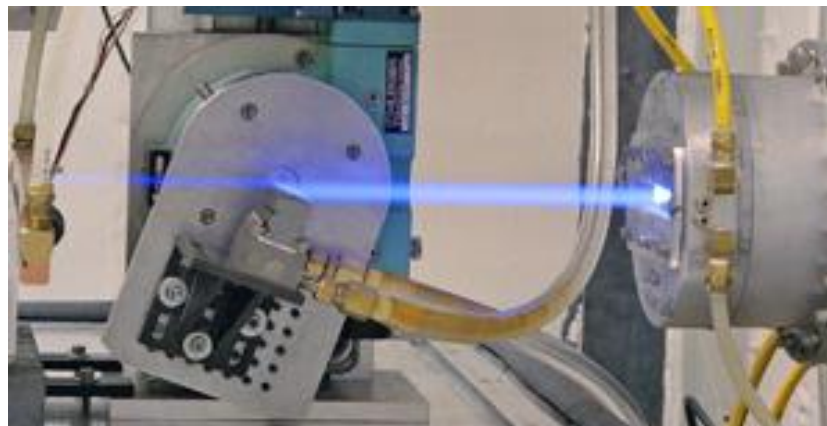
ε_x et ε_z sont les émittances transverses du faisceau, cad les surfaces occupées par le faisceau en horizontal (x,x') et vertical (z,z') dans l'espace des phases.

HAUTE BRILLANCE DU FAISCEAU DE PHOTONS $\Rightarrow$ FAIBLE EMITTANCE DU FAISCEAU D'ELECTRONS

Aimant de Courbure:	Wiggler :	$\propto N_e N_p$	Onduleur :	$\propto N_e N_p^2$
Brillance $\propto N_e$		(x 10 - 10 ²)		(x10 ⁴ - 10 ⁵)

La brillance est une constante de la source qui ne peut que se dégrader avec l'optique

Le rayonnement synchrotron est une source brillante

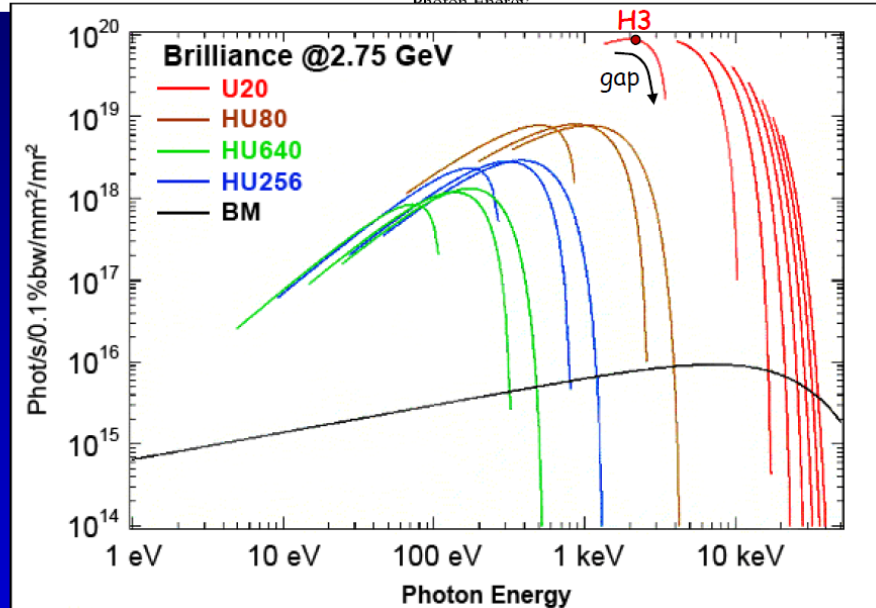
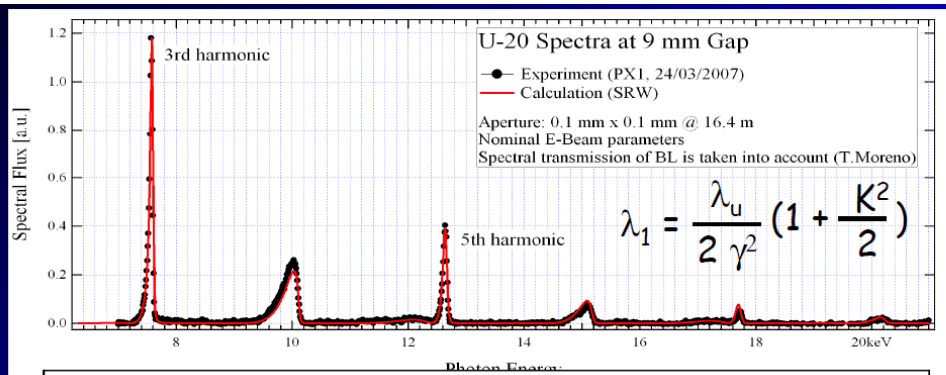


Aimant de courbure:

$$\text{Brilliance} \propto N_e$$

Wiggler : $\propto N_e N_p$
($\times 10 - 10^2$)

Onduleur: $\propto N_e N_p^2$
($\times 10^4 - 10^5$)



Source de rayons X synchrotrons: une lumière pulsée

Mode de remplissage: (ex. Soleil)

uniforme: 1 bouffée ~ 40 ps toutes les ~ 3 ns

8 paquets: ~ 70 ps toutes les ~ 150 ns

hybride: ex. $312 + 1$

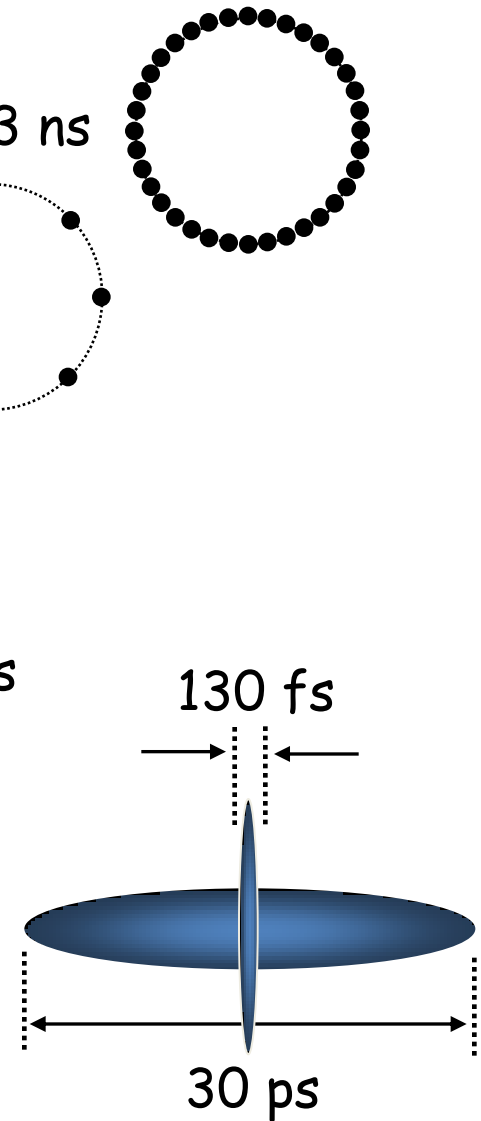
vers des bouffées encore plus courtes...

1 paquets « tranchés »: ~ 130 fs toutes les ~ 1.2 μ s

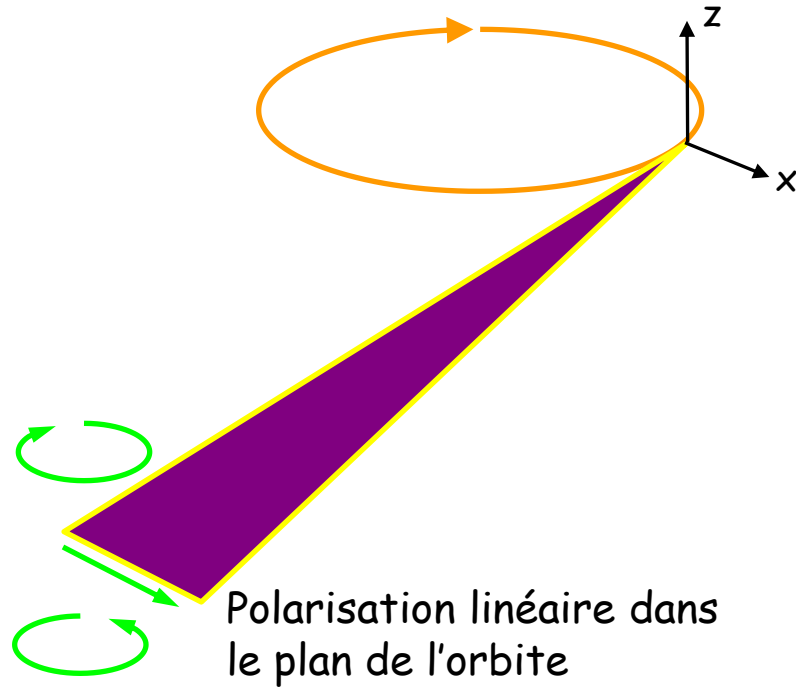
Chaque paquet est « tranché »
par une impulsion laser pour
créer un paquet plus court

Expériences résolues en temps

Voir cours de Claire Lahlé

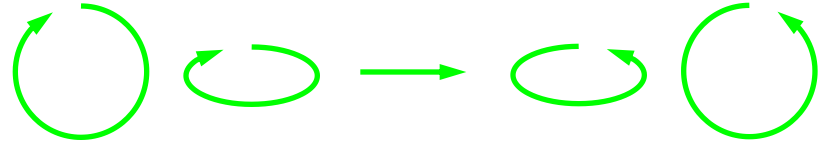


Source synchrotron: une lumière polarisée

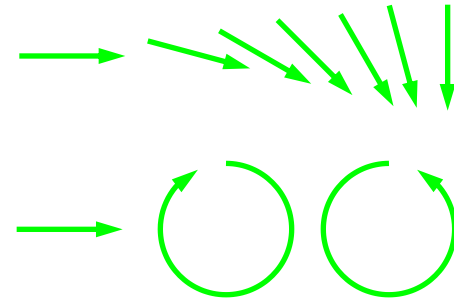


Onduleur avec $B_z + B_x$

Polarisation accordable



Onduleur + « phase plate »

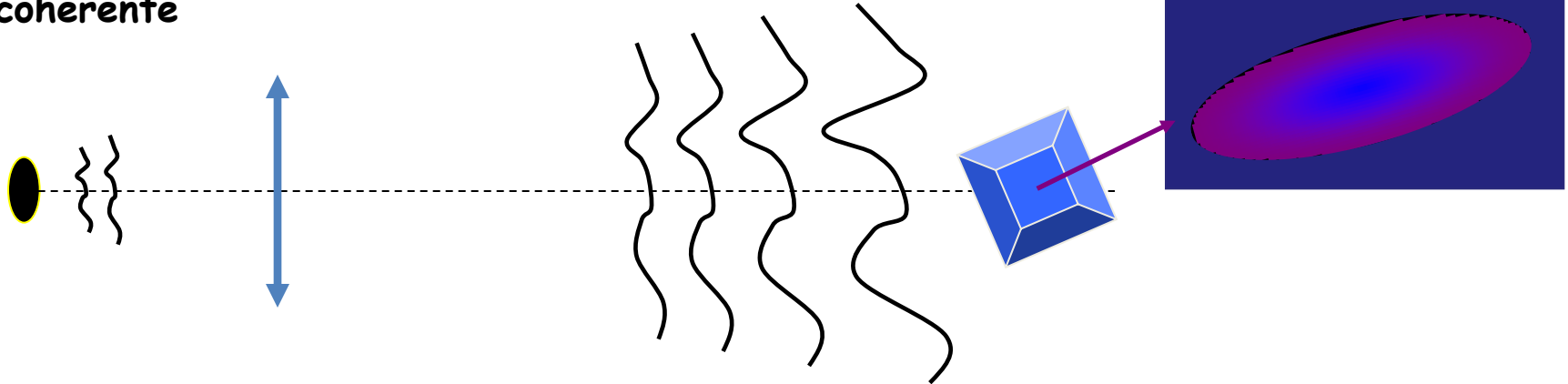


⇒ Diffraction magnétique

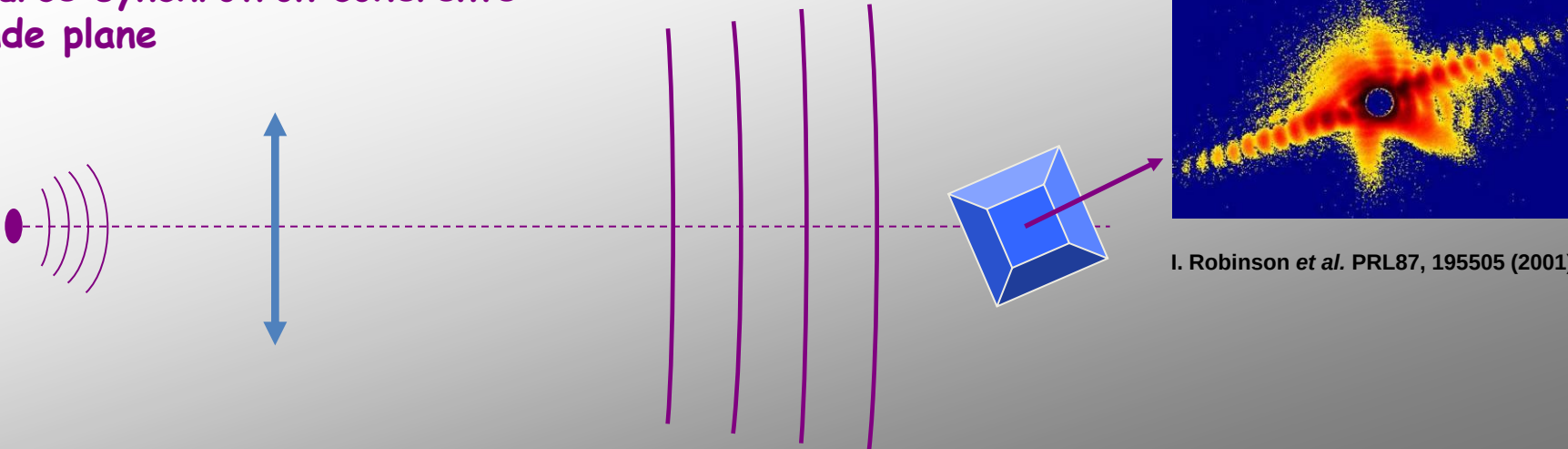
ex. domaines magnétiques,
structures magnétiques

Source synchrotron: une source cohérente

Source classique ne donne pas d'onde plane :
Incohérente

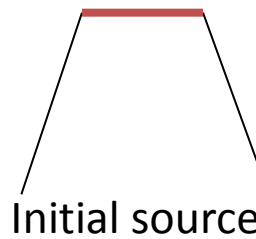


Source synchrotron cohérente :
Onde plane



I. Robinson *et al.* PRL87, 195505 (2001)

(cf. cours de V. Jacques)



Optics



Smaller spot
Larger divergence
Same number of photons

**X-ray absorption
spectroscopy**

Optics



Smaller spot
Smaller divergence
Less photons

X-ray diffraction

Optics

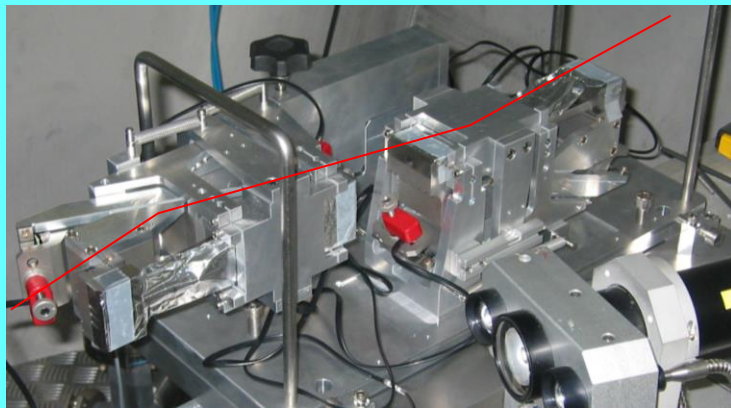


Smaller divergence Larger
spot
Same number of photons

**Optic before the monochromator to
improve the resolution**

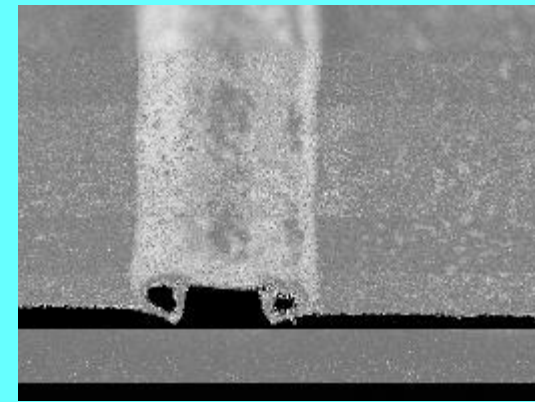
Reflective optics

- x-ray mirrors (curved, KB)
- capillaries (mono- or poly-)



X-ray resonators

- waveguides



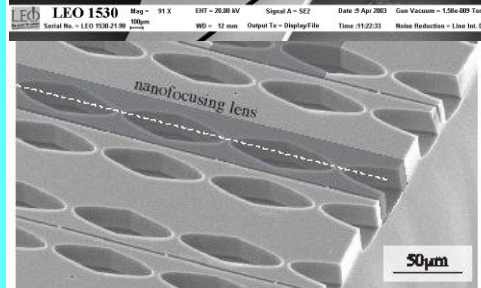
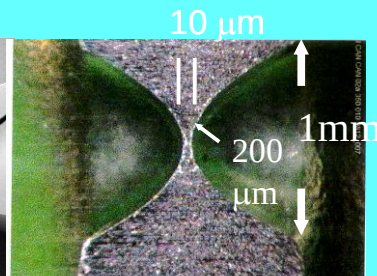
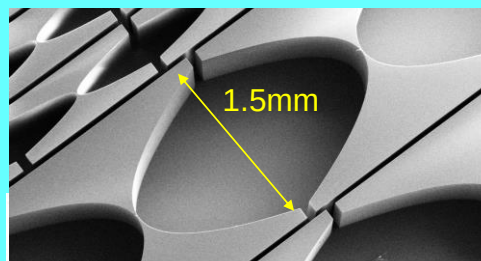
$$n = 1 - \delta + i\beta,$$

($\delta \sim 10^{-5}$; $\beta \sim 10^{-6}$)

- very weak refraction
- important absorption

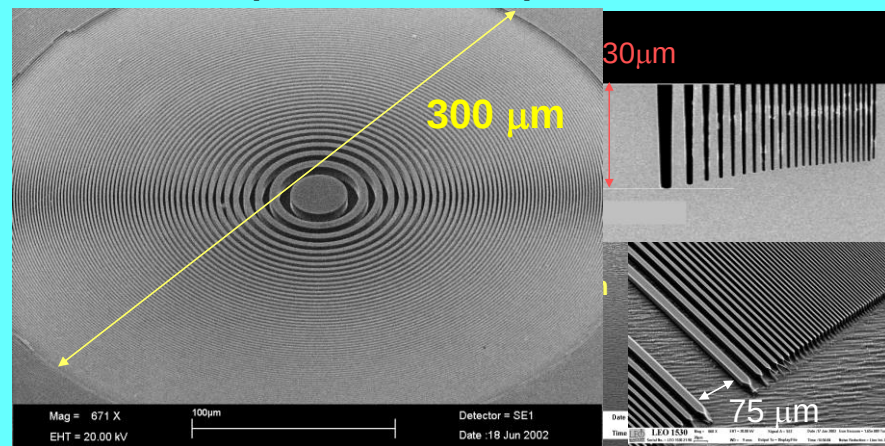
Refractive optics

- (Compound) Refractive Lenses
- Planar lenses
- Kinoform lenses

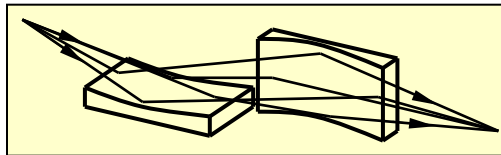
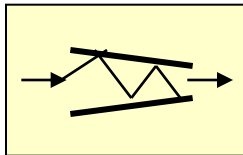
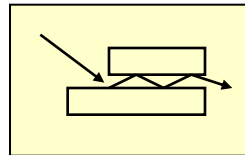
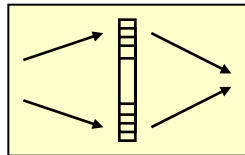
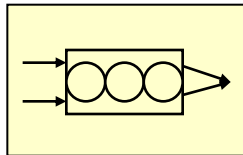


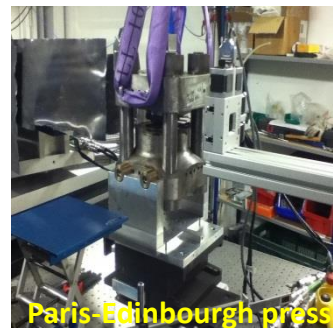
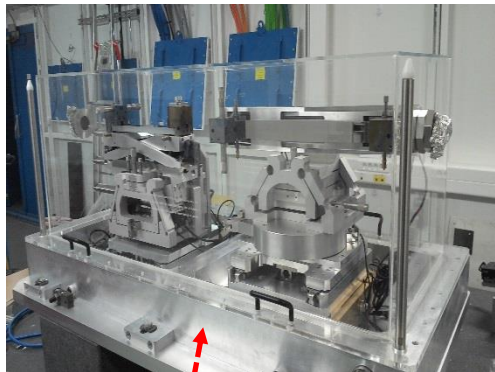
Diffractive optics

- crystals / multilayers / gratings
- (Bragg-) Fresnel lens
- photon sieves, pin-holes



Focusing Optics for Hard X-rays: 6 - 60 (200) keV

	REFLECTIVE			DIFFRACTIVE	REFRACTIVE	
	Kirkpatrick Baez systems		Capillaries	Waveguides	Fresnel Zone plates	Refractive lenses
	mirrors Kirkpatrick Baez, 1948	multilayers Underwood Barbee, 1986	Kreger 1948	Feng <i>et al.</i> 1993	Baez 1952	Snigirev <i>et al.</i> , 1996
						
E	< 30 keV	< 80 keV	< 20 keV	< 20 keV	< 30 keV (80)	<1 MeV
ΔE/E	wide band	10 ⁻²	wide band	10 ⁻² – 10 ⁻³	10 ⁻³ - 10 ⁻⁴	10 ⁻³ - 10 ⁻⁴
resolution/ min. spot size	25 nm 15keV Mimura (2006)	41×45 nm 24keV Hignette (2005)	50 nm Bilderback (1994)	40×25 nm² Salditt (2004)	30 nm 20keV Kang, (2006) ~15nm <1keV	50 nm@20keV Schroer (2004) 150 nm@50keV Snigirev (2006)
spot-size	+++	+++	+++	+++	+++	+++
flux	+++	+++	---	---	++	+
achromatic	YES	NO	YES	NO	NO	NO <i>but</i> f(N,E)
coherence	+	+	+/-	+++	++	+/-
in-line	NO	NO	YES	YES	YES	YES
long-f	YES	YES	NO	NO	YES	YES
easy to use	+/-	+/-	++	+/-	++	++
clean-spot	+++	++	+++	+	+	++



or

Multi-anvil press

Paris-Edinburgh press

37 m from
Wiggler
source

D2

KB

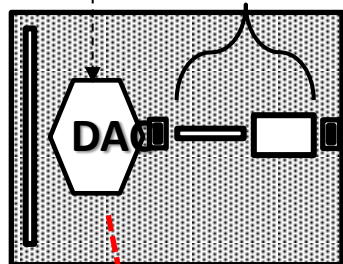


Table 3

Experimental hutch

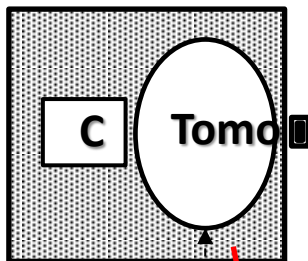


Table 2

31 m from
Wiggler
source

CAESAR

D1

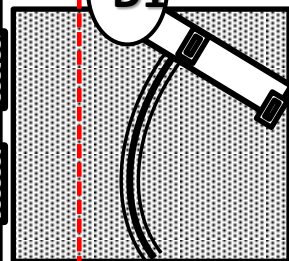


Table 1

Optics hutch

26 m from
Wiggler
source

LVP

slits

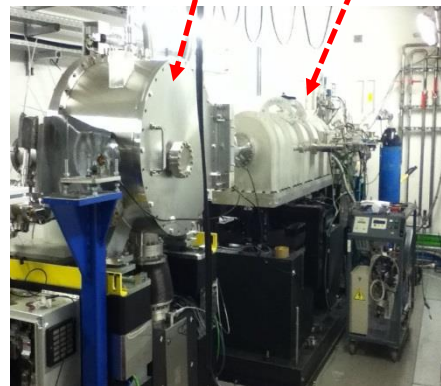
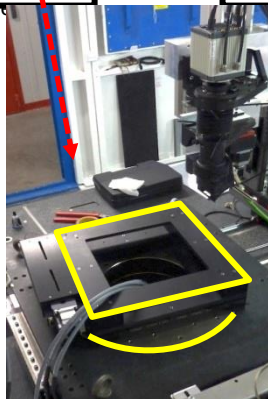
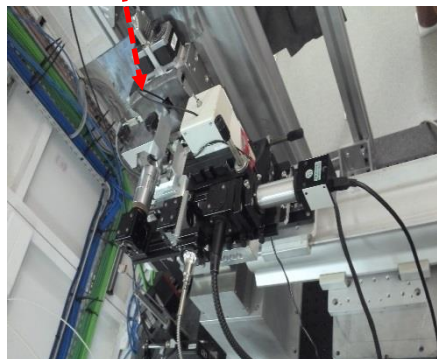
DCM

VFM

Primary slits

shutter

F



La détection des rayons X

- ✓ Compteurs à scintillations
- ✓ Compteurs à semi-conducteur
- ✓ Image plate
- ✓ Couplage de charge
- ✓ Pixels

} détecteur bi-dimensionnel 

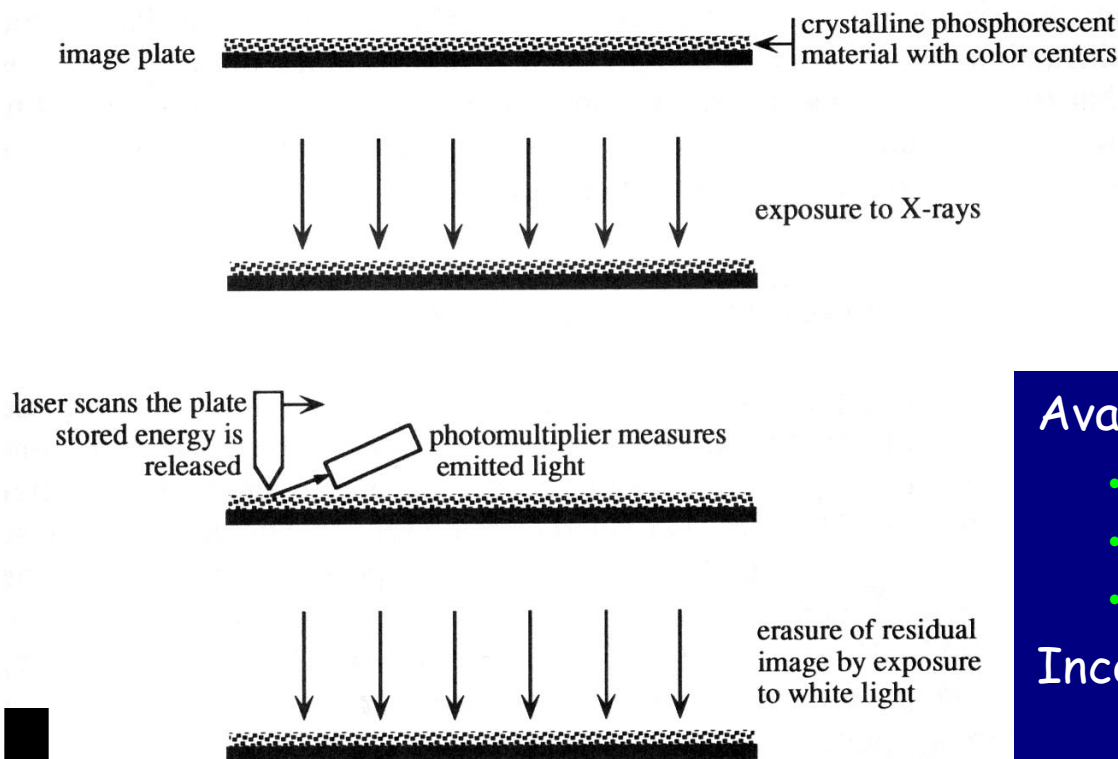
paramètres importants : {
Efficacité
Dynamique
Résolutions (spatiale/énergie)

Détection des Rayons X

Image Plate



Principe : Plaque avec un mélange de BaFBr:Eu^{2+}
cristaux photo-stimulables = centres photosensibles =
stockent une partie de l'énergie des rayons X qui les
touchent ($t_{1/2} \sim 8\text{h}$)



Avantages:

- grande surface
- bonne dynamique ($> 10^5$)
- résolution acceptable ($\sim 100\mu\text{m}$)

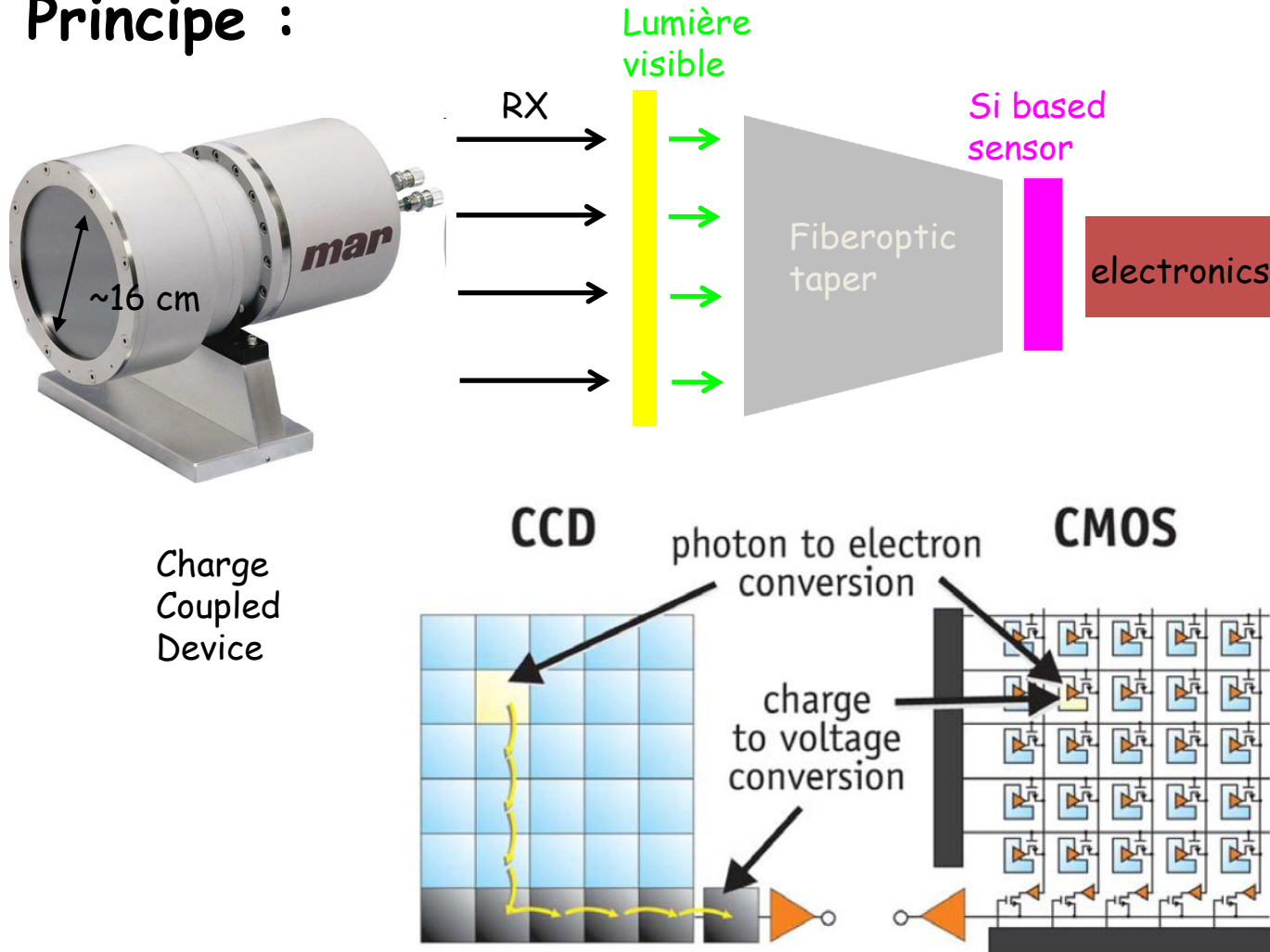
Inconvénient:

temps de lecture ($\sim 1\text{-}2\text{ min}$)

X Ray detection

Détecteur à intégration de charges (CCD/CMOS)

Principe :

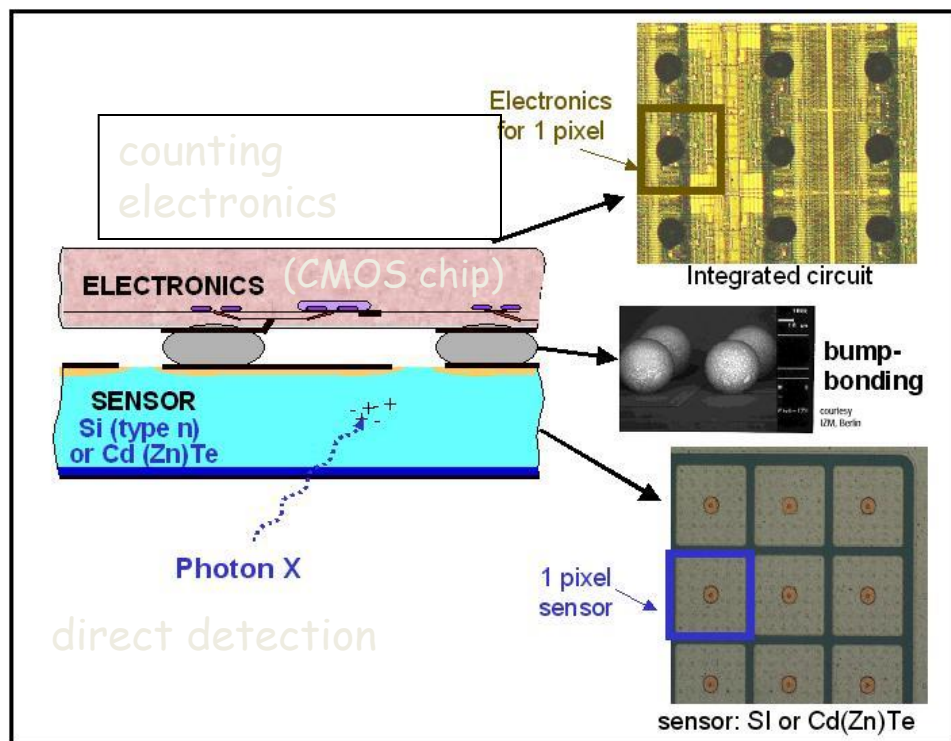


Complementary
Metal-Oxide
Semiconductor

Détection des Rayons X

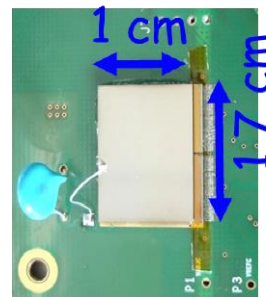
Détecteur compteur de photon (Hybrid Pixel Detectors)

Principe : chaque pixel est un petit détecteur indépendant, ayant sa propre chaîne de décision (amplification/seuil) et son système de lecture

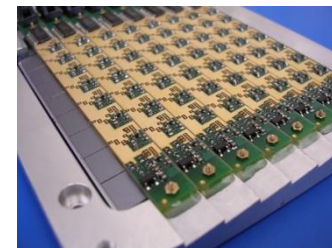


XPAD

$7 \times 12 \text{ cm}^2$



$80 \times 120 \text{ pixels}$



$8 * (7 \text{ chips})$



autre ex. : Medipix, Pilatus ...

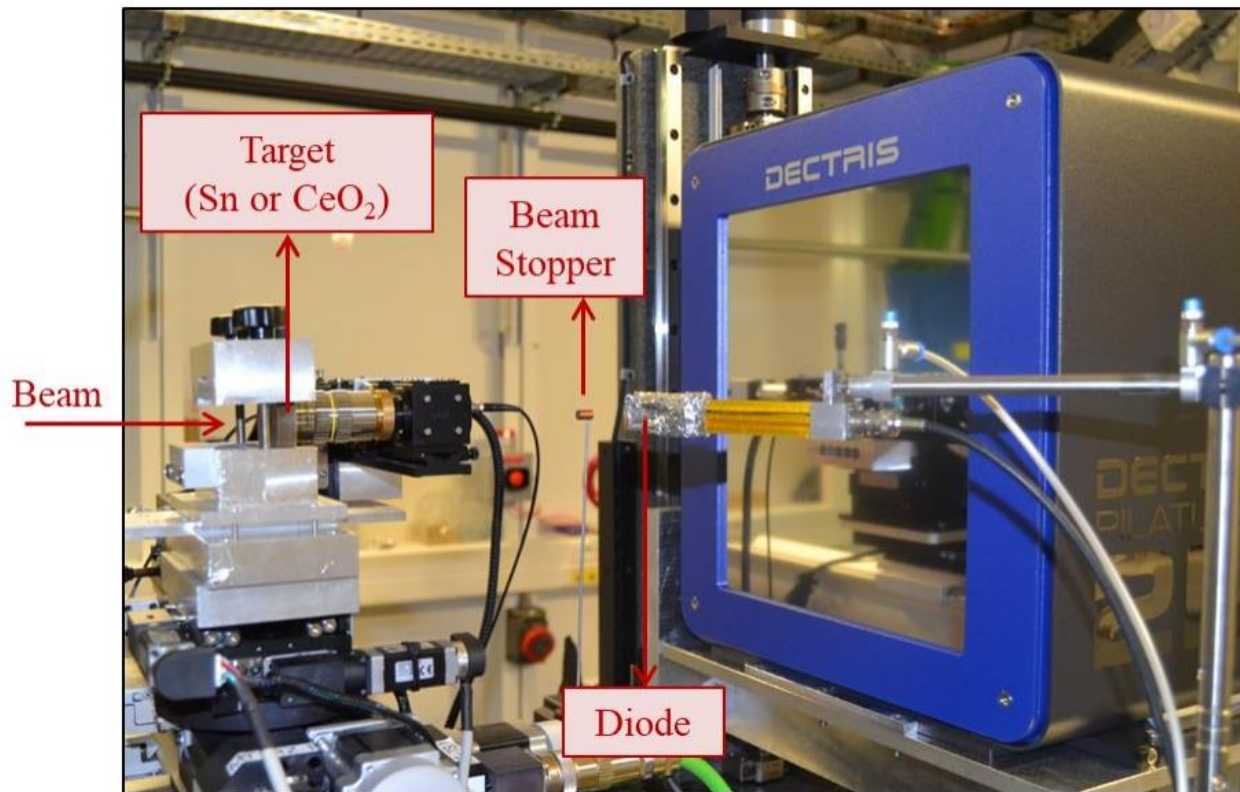
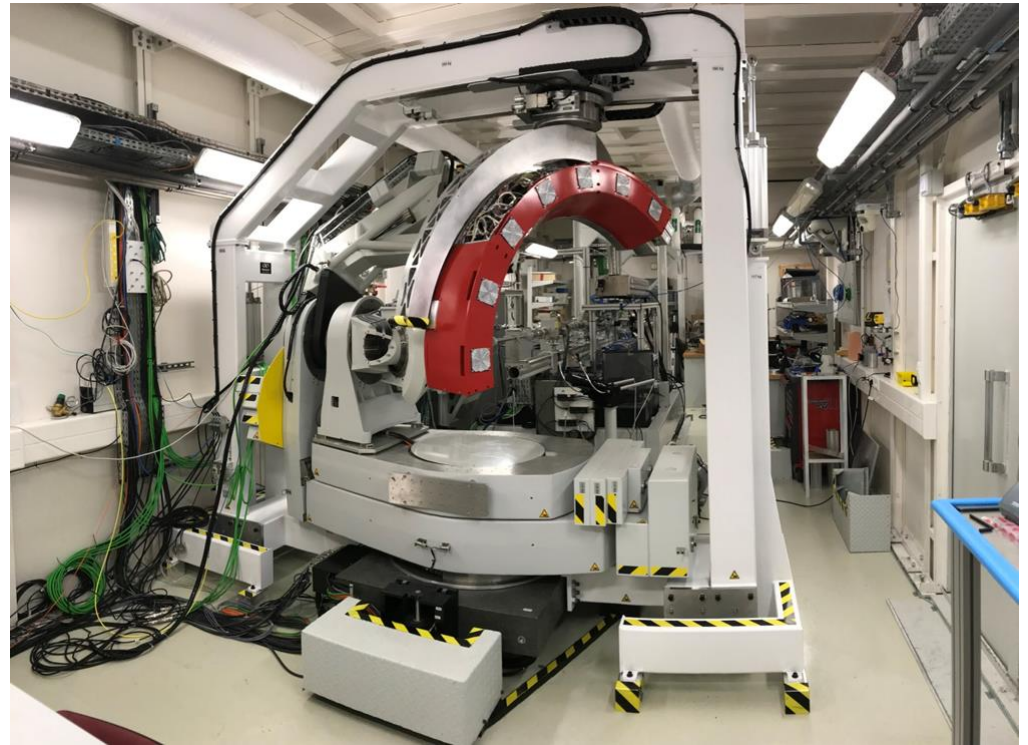
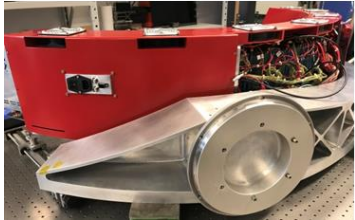
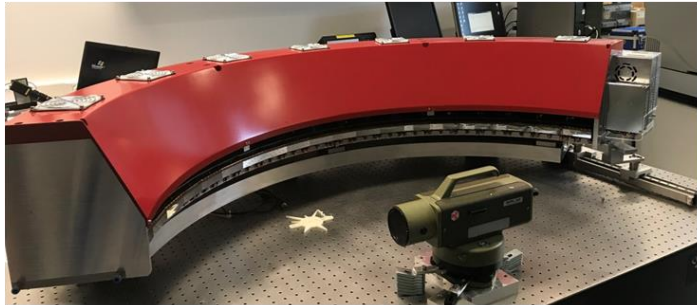
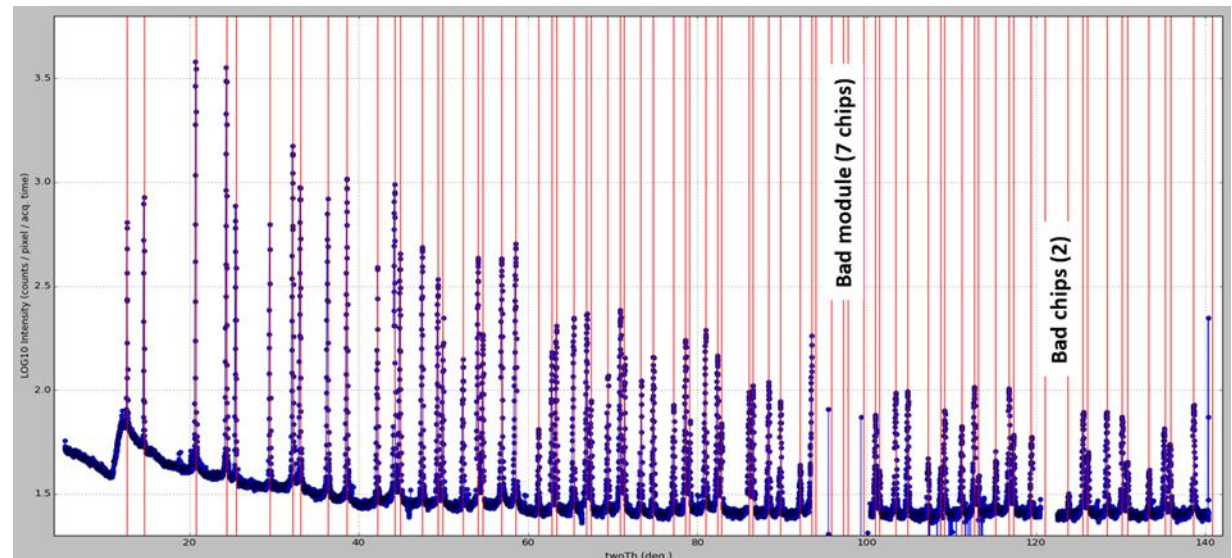


Figure 1. (Top) Drawing of the experimental setup used during the acceptance test at Psiche beamline. (Bottom) Picture of the experimental setup during the acceptance test at Psiche beamline.



Diffabs: le détecteur CirPAD



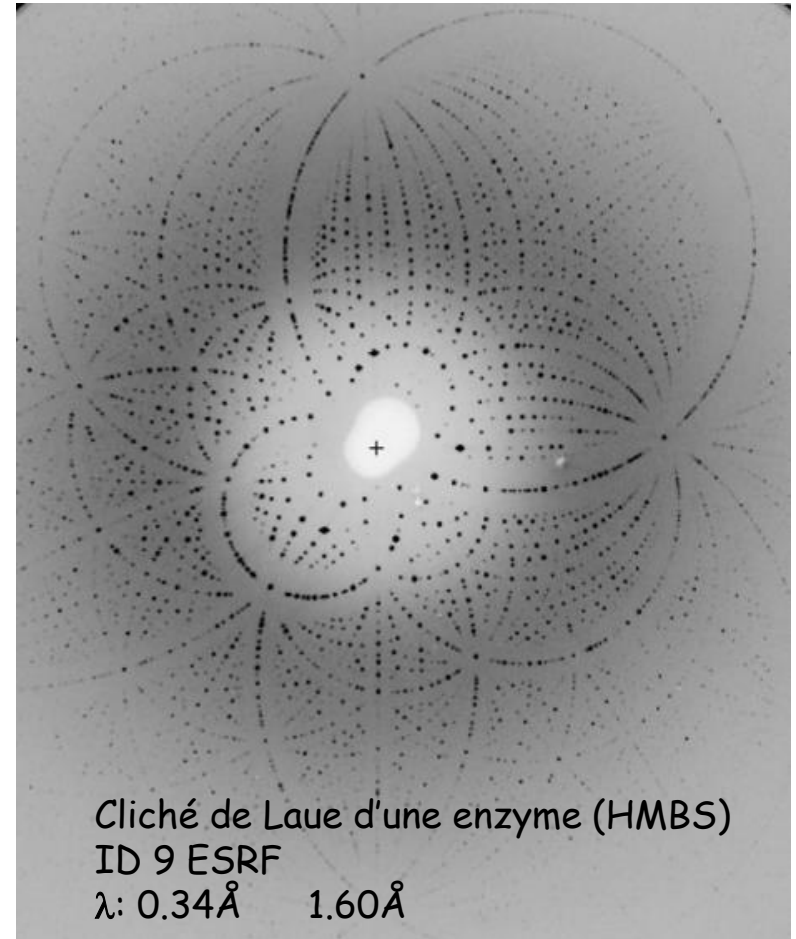
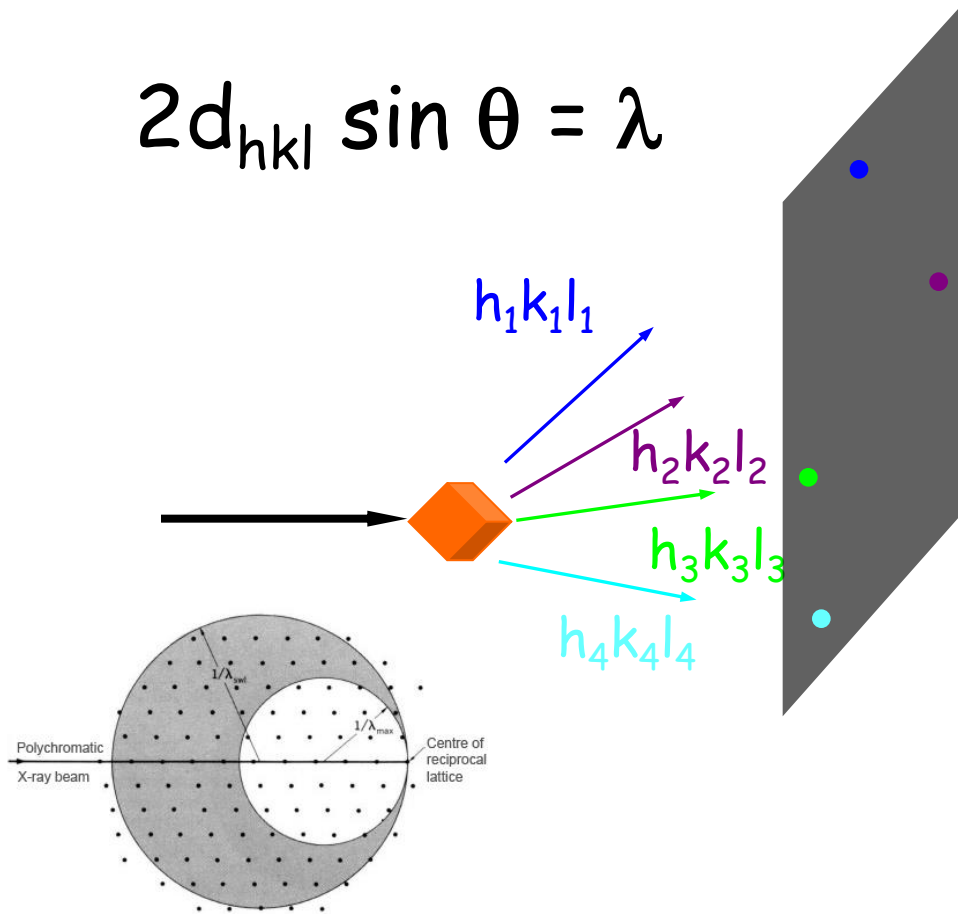
Les techniques de diffraction X en rayonnement synchrotron

- ❑ Diffraction en dispersion angulaire: $2d \sin(\theta) = \lambda$
 - ❑ Monocristaux (voir cours de Sébastien Pillet)
 - ❑ Méthode Laue: faisceau blanc
 - ❑ Faisceau monochromatique
 - ❑ Poudres (voir cours d'Erik Elkaïm)
 - ❑ Poudres haute résolution
- ❑ Diffraction en dispersion d'énergie: $d = 6.199/E \text{ (keV)} \sin(\theta_0)$
- ❑ Couplage dispersion d'énergie et dispersion angulaire: CAESAR set-up

Diffraction sur monocristal

Méthode de Laue faisceau blanc, capturer tous les θ

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$



Cliché de Laue d'une enzyme (HMBS)
ID 9 ESRF
 λ : 0.34 Å 1.60 Å

➡ Enregistrement simultané d'un grand nombre de raies de Bragg

Diffraction sur monocristal

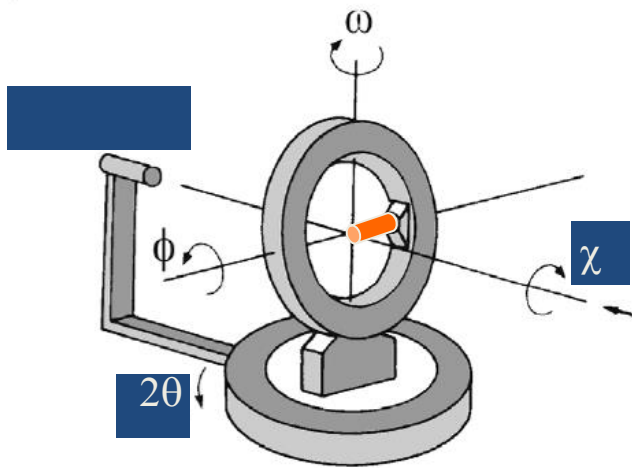
Diffractomètre 4 cercles

faisceau monochromatique

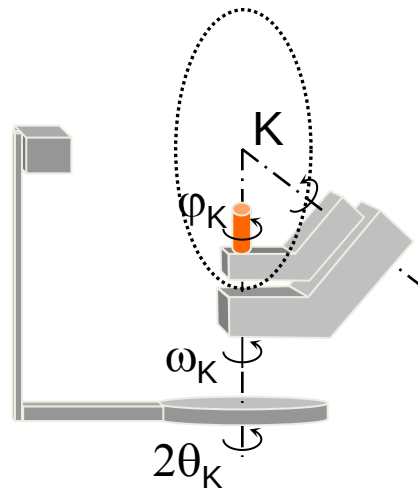
Orienter le cristal dans une direction quelconque

Mesurer l'intensité des taches de Bragg

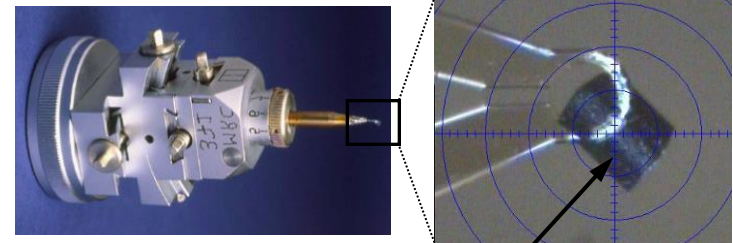
(le plus grand nombre possible
avec la meilleure précision)



Géométrie eulérienne



Géométrie « kappa »

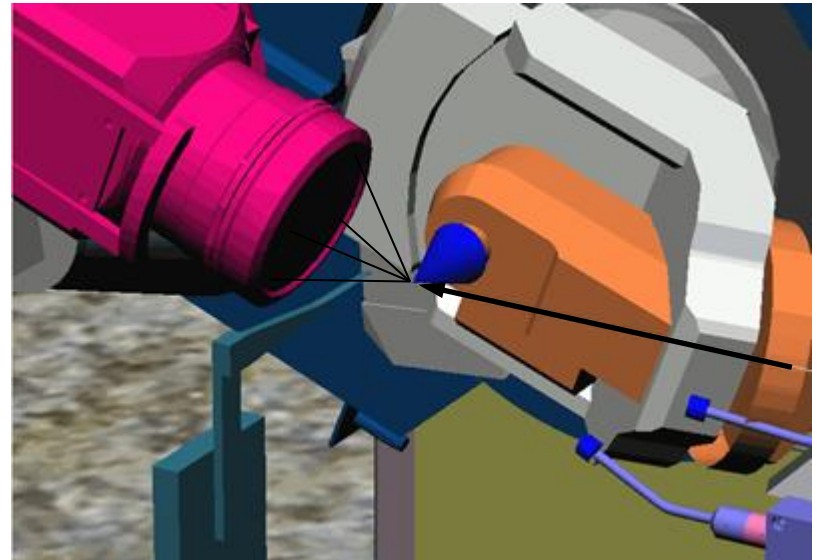
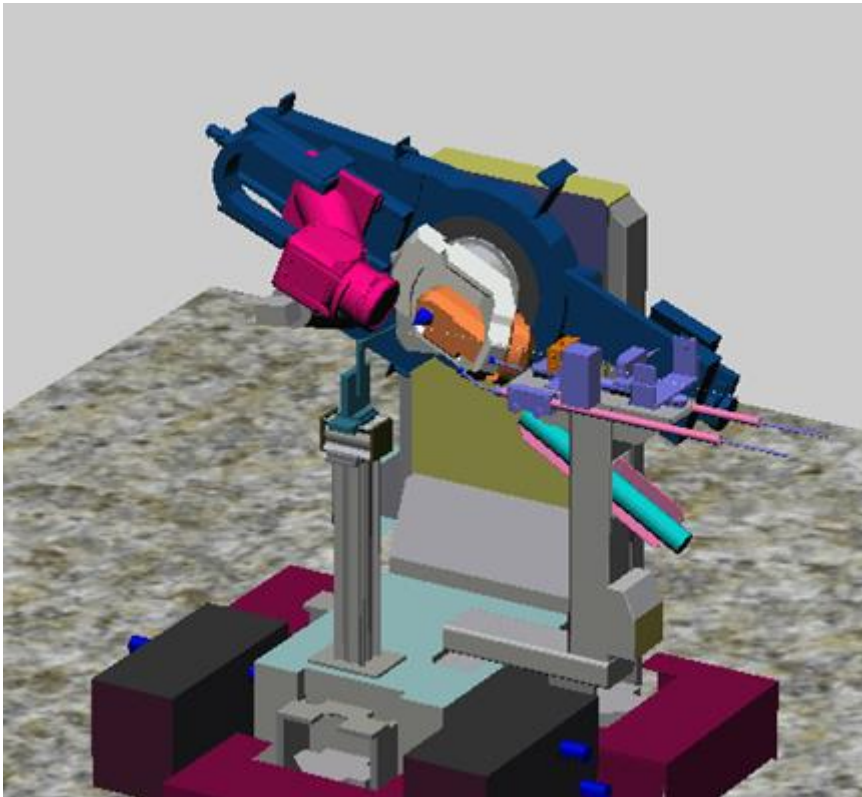


échantillon: $\text{dim}_{\text{max}} \sim 150 \mu\text{m}$

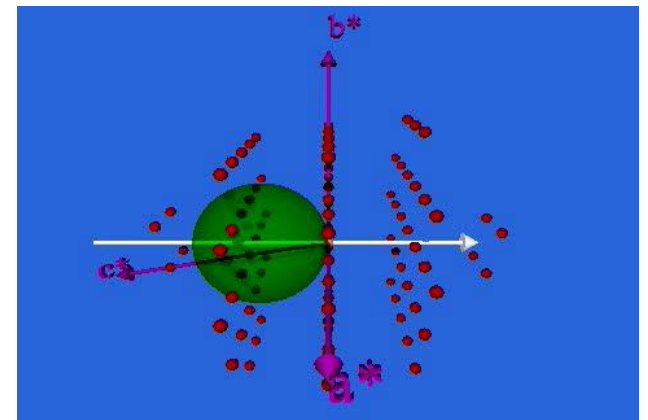
➔ Géométrie « kappa » pour réduire les effets d'ombrage
Détecteur 2D χ = combinaison des rotations ω , κ et ϕ

Méthode d'oscillation

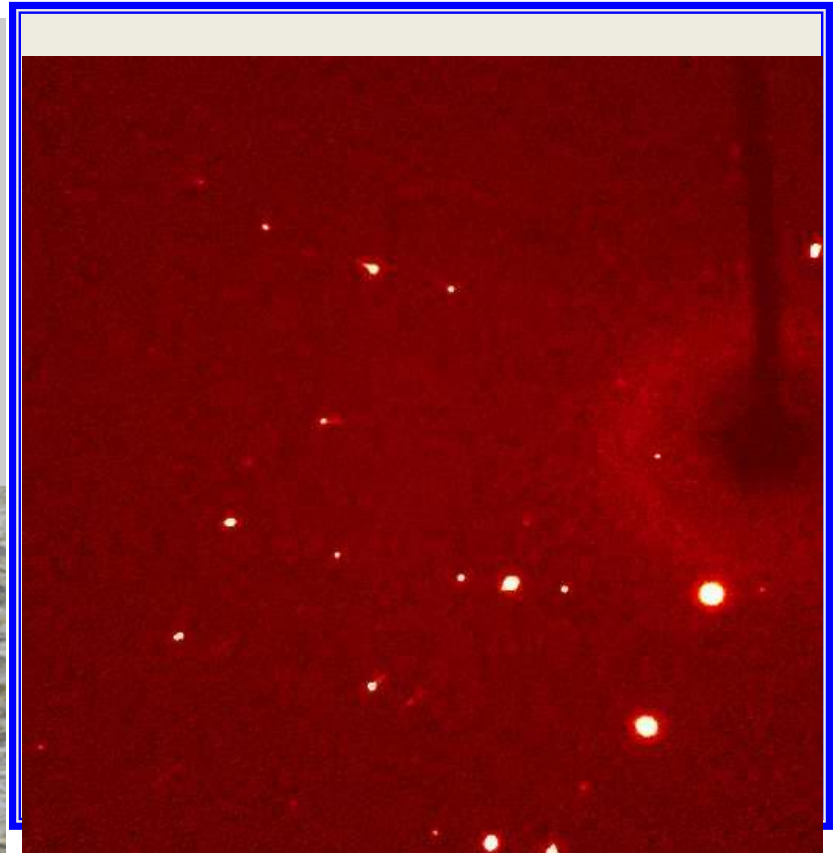
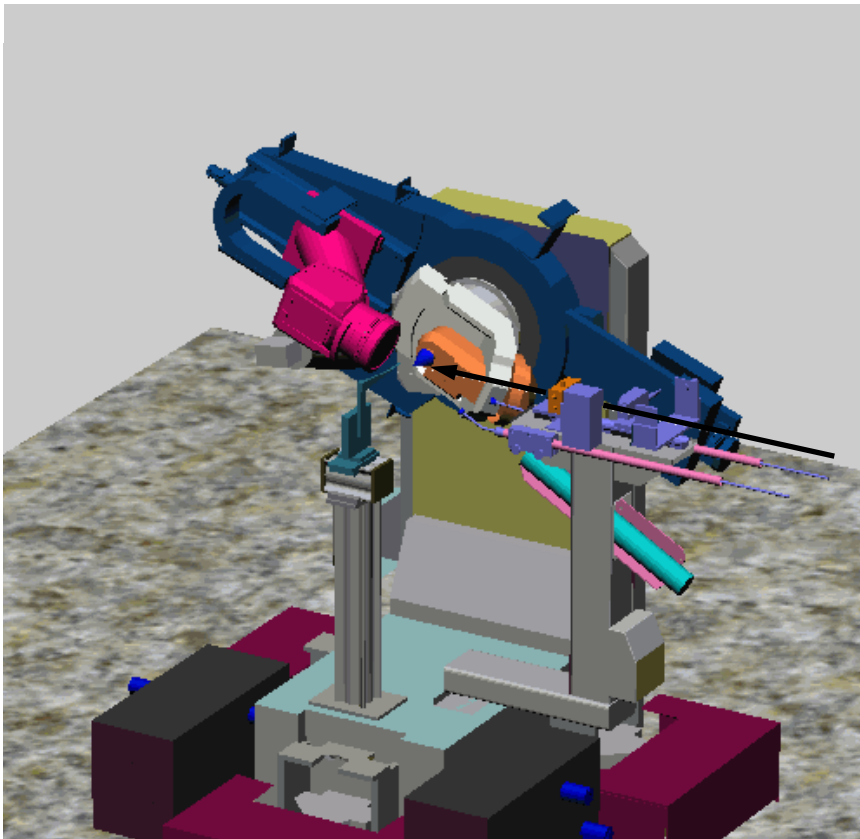
rotation du cristal (typiquement 1°) et collecte simultanée des intensités



Méthode d'oscillation



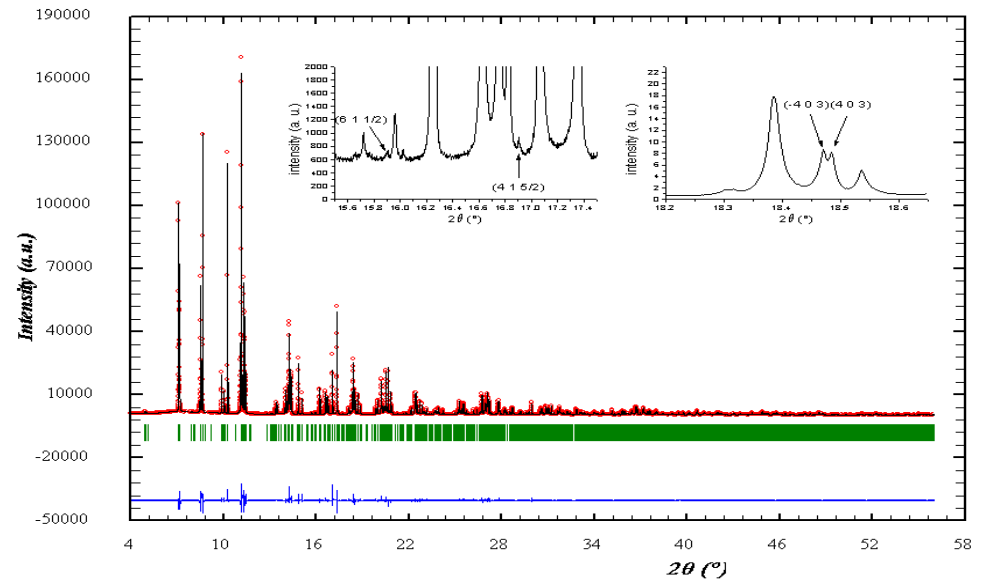
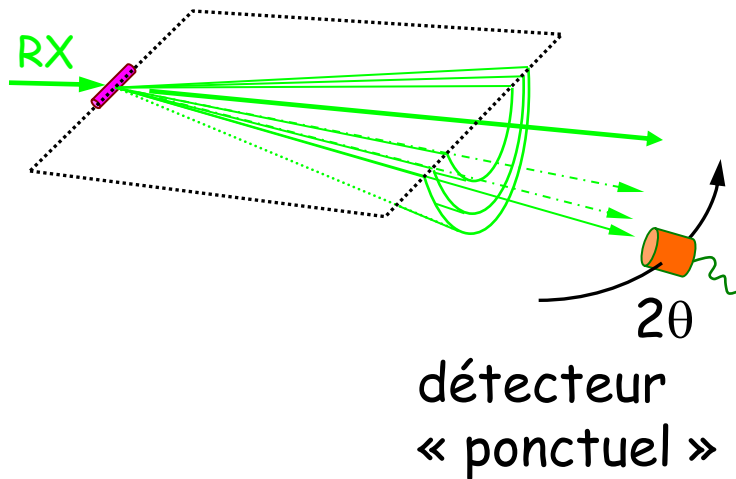
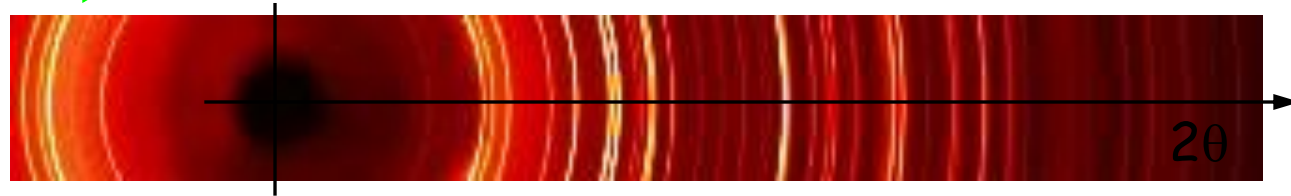
rotation du cristal (typiquement 1°) et collecte simultanée des intensités



Méthode des poudres

Poudre : ensemble de monocristaux (<1-10 μm) orientés aléatoirement.

➡ $2d \sin \theta = \lambda$ satisfaite $\forall d$



Méthode des poudres

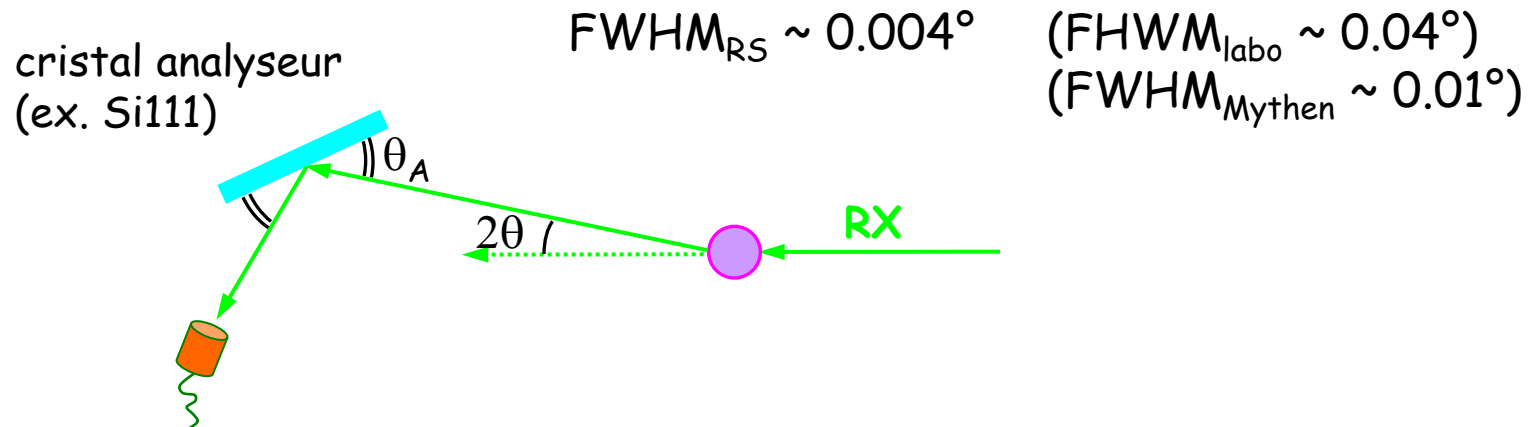
Haute résolution

améliorations :

✓ du rapport signal/bruit

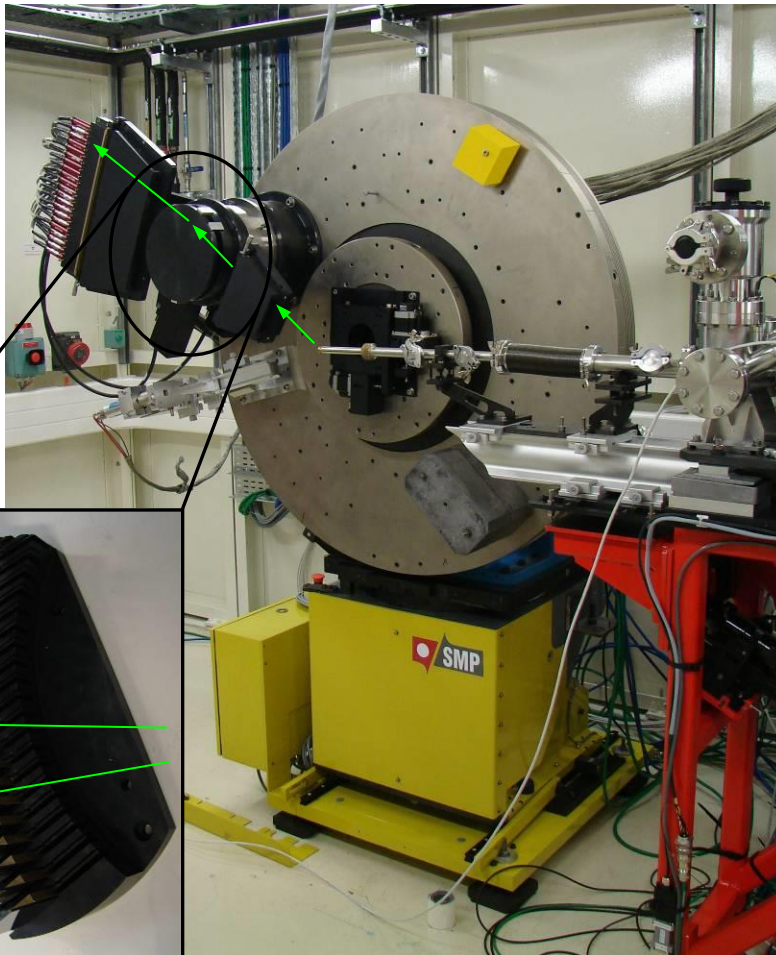
$$I_{\max} / \text{bruit} \sim 1000$$

✓ de la largeur des raies



Méthode des poudres

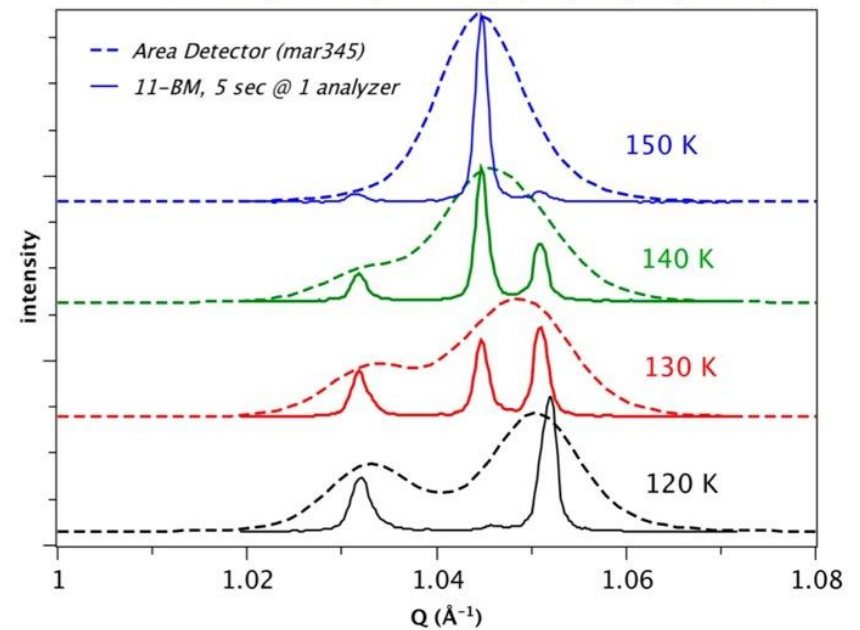
Diffractomètre 2 cercles @ CRISTAL



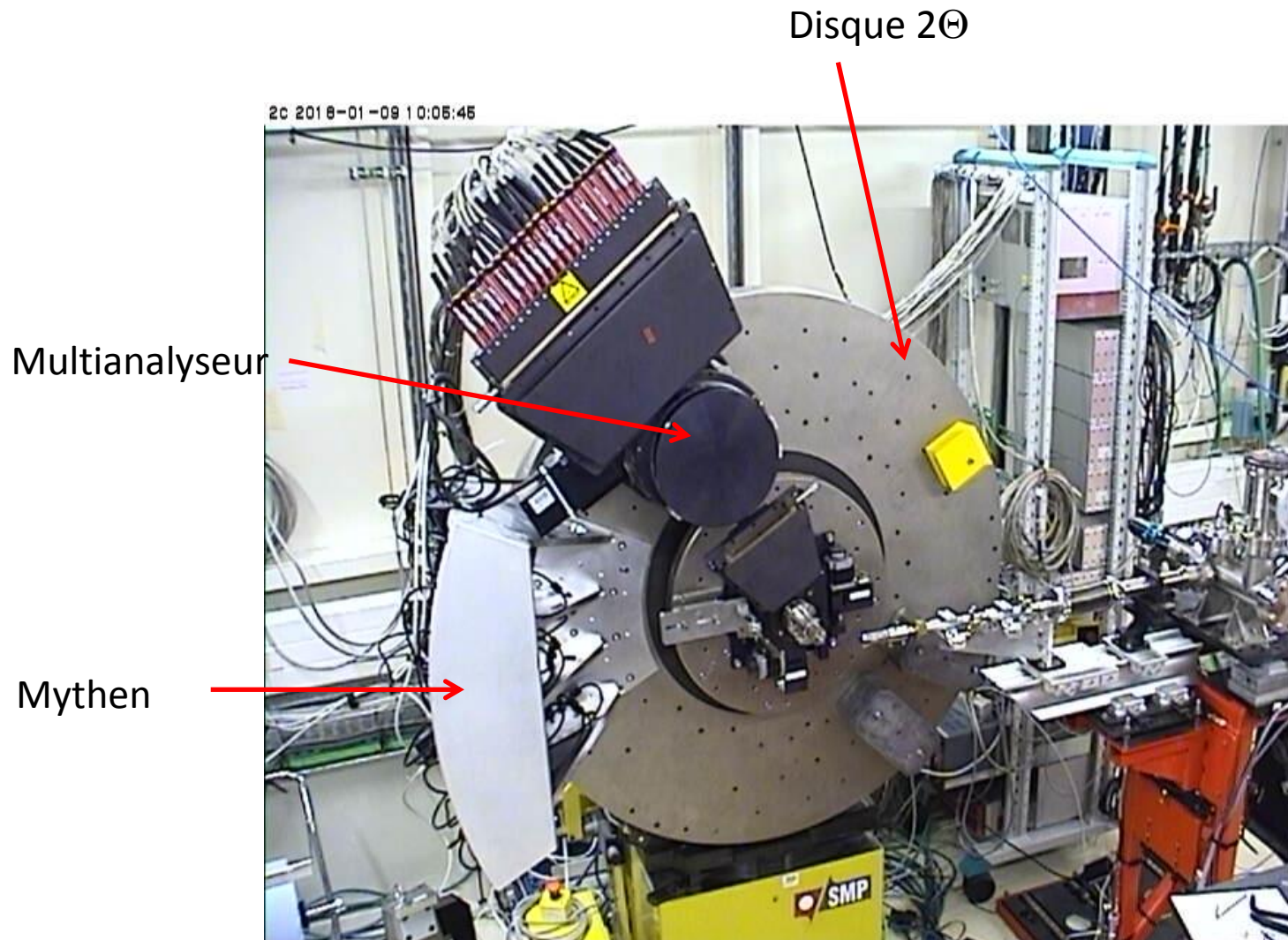
exemple: transition de phase structurale

Resolution Comparison Plot - Powder diffraction scans observing a structural transition on heating from 120 to 150 K.

Area Detector (dashed lines) vs. 11-BM Si(111) Analyzer Crystals (solid lines)



Montage sur disque 2théta du diffractomètre 2C



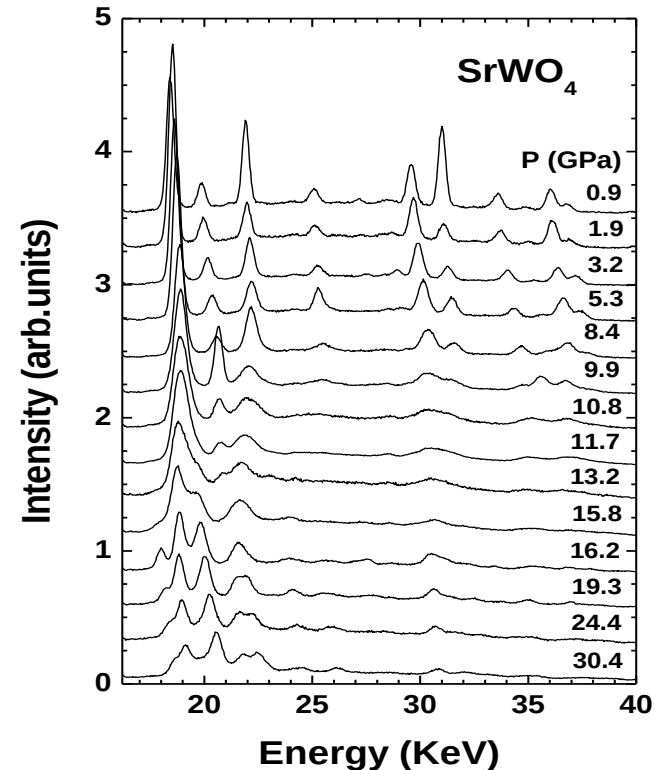
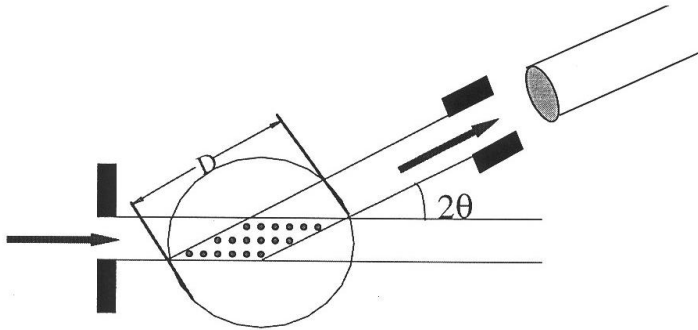
Diffraction X en dispersion d'énergie

Loi de Bragg : $2d \sin(\theta_{hkl}) = k\lambda$ devient $2d \sin(\theta_0) = 12,398/E_{hkl}(\text{keV})$

Détecteur Ge analyse l'énergie des photons diffractés et leur nombre pour chaque énergie

L'angle θ_0 est défini par la collimation du faisceau incident et du faisceau diffracté

Cette double collimation agit comme une fente de Soller et définit le parallélogramme de diffraction



Expériences in situ

Ma définition:

- Expérience sur un matériau soumis à des **conditions différentes des conditions normales**
- Conditions non normales: utilisation d'un (ou plusieurs) paramètre externe que l'on peut varier (pression, température, champs magnétique ou électrique, hygrométrie, ph...)

Problèmes:

- **L'expérience se fait sans enceinte de protection ou de confinement: pas de problèmes spécifiques sauf la mesure du paramètre externe.**
- **L'expérience se fait avec une enceinte de protection ou de confinement: problème de l'interaction avec le faisceau X entrant et sortant.**

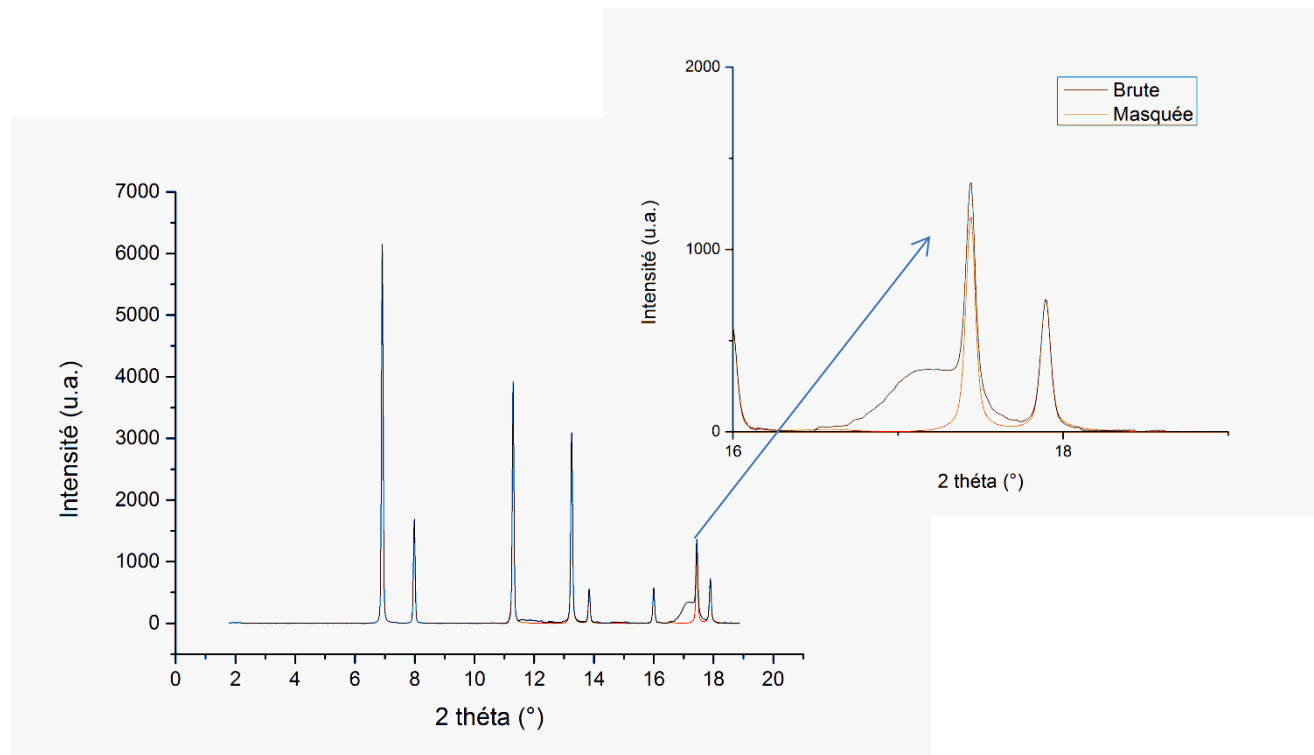
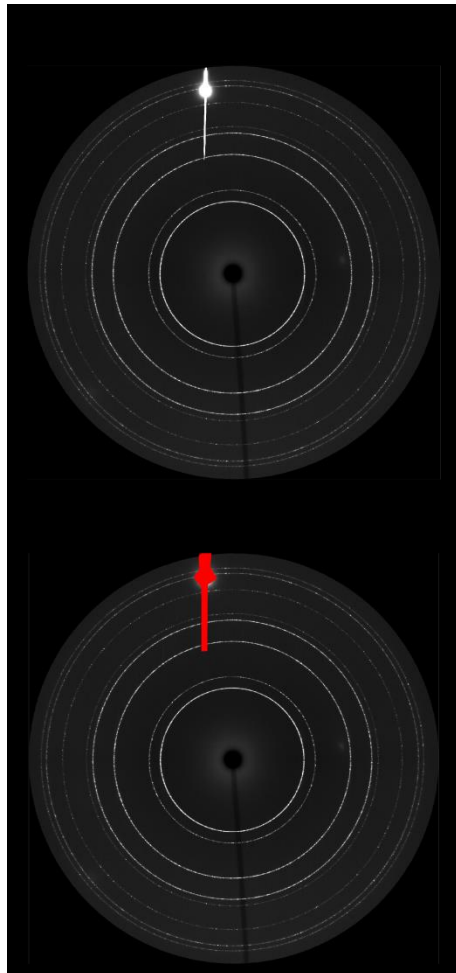
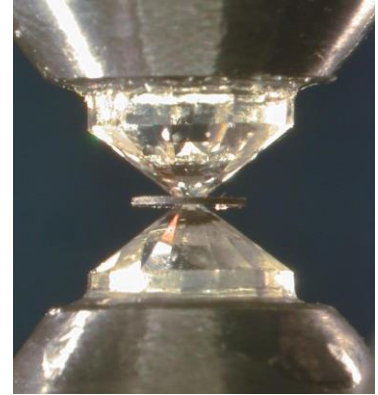
Choix des fenêtres

- ❑ Dépends du type d'expériences
 - ❑ Doit minimiser l'absorption des rayons X (éléments légers)
 - ❑ Ne pas interagir avec l'échantillon (contamination)
 - ❑ Ne doit pas interférer (ou le moins possible) avec l'expérience
-
- On peut faire l'expérience avec l'enceinte et les fenêtres sans échantillon puis retirer ce spectre aux spectres avec échantillon
 - Possible si faisceau X stable
 - Les conditions sur la fenêtre doivent être stables sinon le spectre va bouger
 - Il faut aussi prendre en compte l'absorption (diffraction, diffusion) de l'échantillon
 - Il faut avoir une fenêtre adaptée à l'expérience
 - Monocristalline pour la diffraction de poudres, polycristalline pour la diffraction de monocristaux
 - Peu diffusante pour l'imagerie
 - Polycristalline pour l'EXAFS (glitches dus à la diffraction des fenêtres)
 - Attention aux ruptures de la fenêtre
 - Elle doit résister aux conditions de l'expérience
 - Dangerosité du constituant (Be !!!)

Diffraction in situ sous pression: dispersion angulaire

❑ Cellules à enclumes de diamant

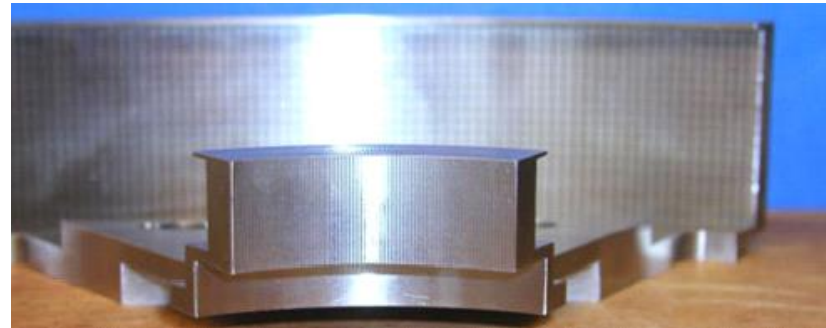
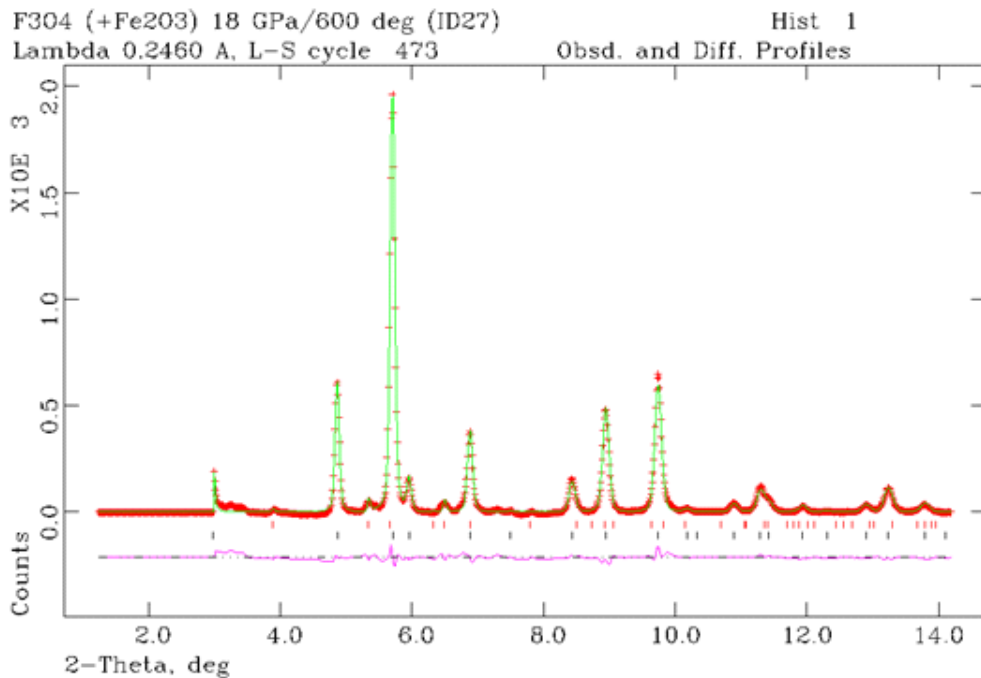
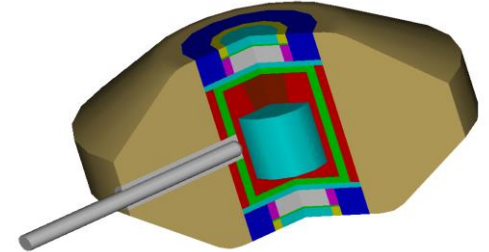
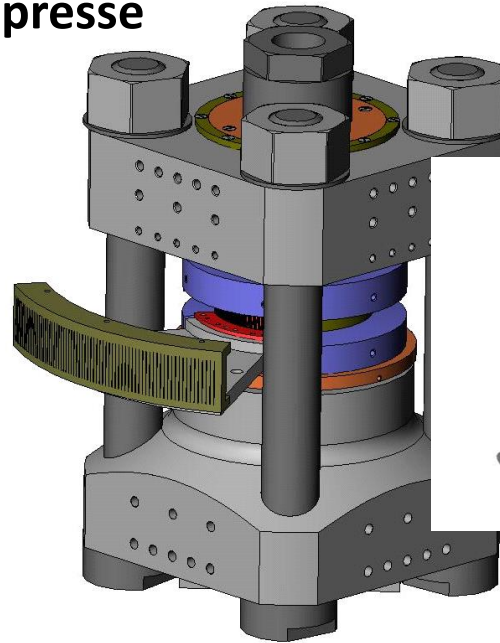
- En transmission dans l'axe des diamants avec détection 2D
- Rotation de la cellule (théta)
- Poudres ou monocristaux
- Présence de pic de Bragg des diamants facilement reconnaissable



Diffraction de poudre HP-HT dans une presse

❑ Cellule Paris Edinburgh

- Assemblage compliqué
- Fentes de Soller oscillantes
- Corrections à faire en fonction de l'angle



La diffraction en mode monochromatique avec des fentes de Soller

□ Avantages

- Qualité du spectre de diffraction
- Pas de contamination par l'environnement d'échantillon
- Détection quasi bidimensionnelle

□ Inconvénients

- Perte de flux (90%) due au rapport entre la partie absorbante et la partie qui transmet
- Doit se situer près de l'échantillon (taille du détecteur et résolution spatiale de la fente de Soller) (cf multi-enclumes)
- Nécessite une ouverture verticale suffisante (cf multi-enclumes)

❑ Cellule multi-enclumes

- Eloignement de l'échantillon
- Assemblage compliqué
- Fente de Soller unique et scan 2 θ du bras détecteur
- Correction possible en cours d'acquisition
- Acquisition plus longue

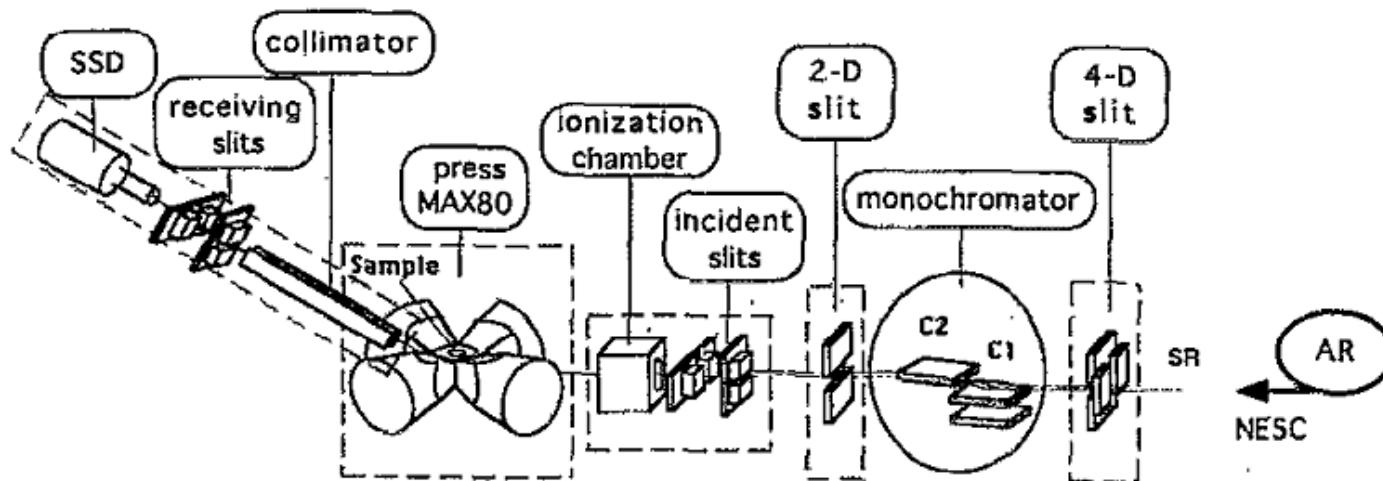


FIG. 1. Layout of the DDX diffraction system with cubic-type multianvil press MAX80 installed at the NE5C beamline of TRISTAN Accumulation Ring.

La presse Gros Volume de l'ESRF
ID06A
W. Crichton

20 GPa and 2000 K



Diffraction X en dispersion d'énergie

Intérêt

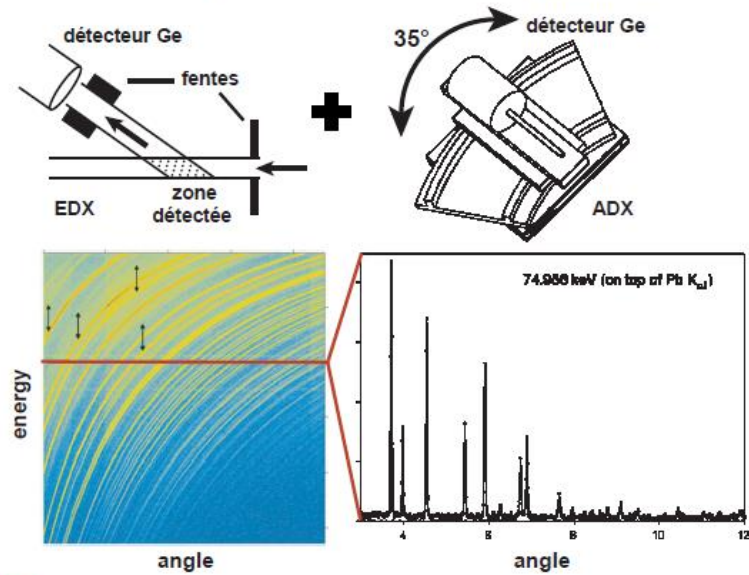
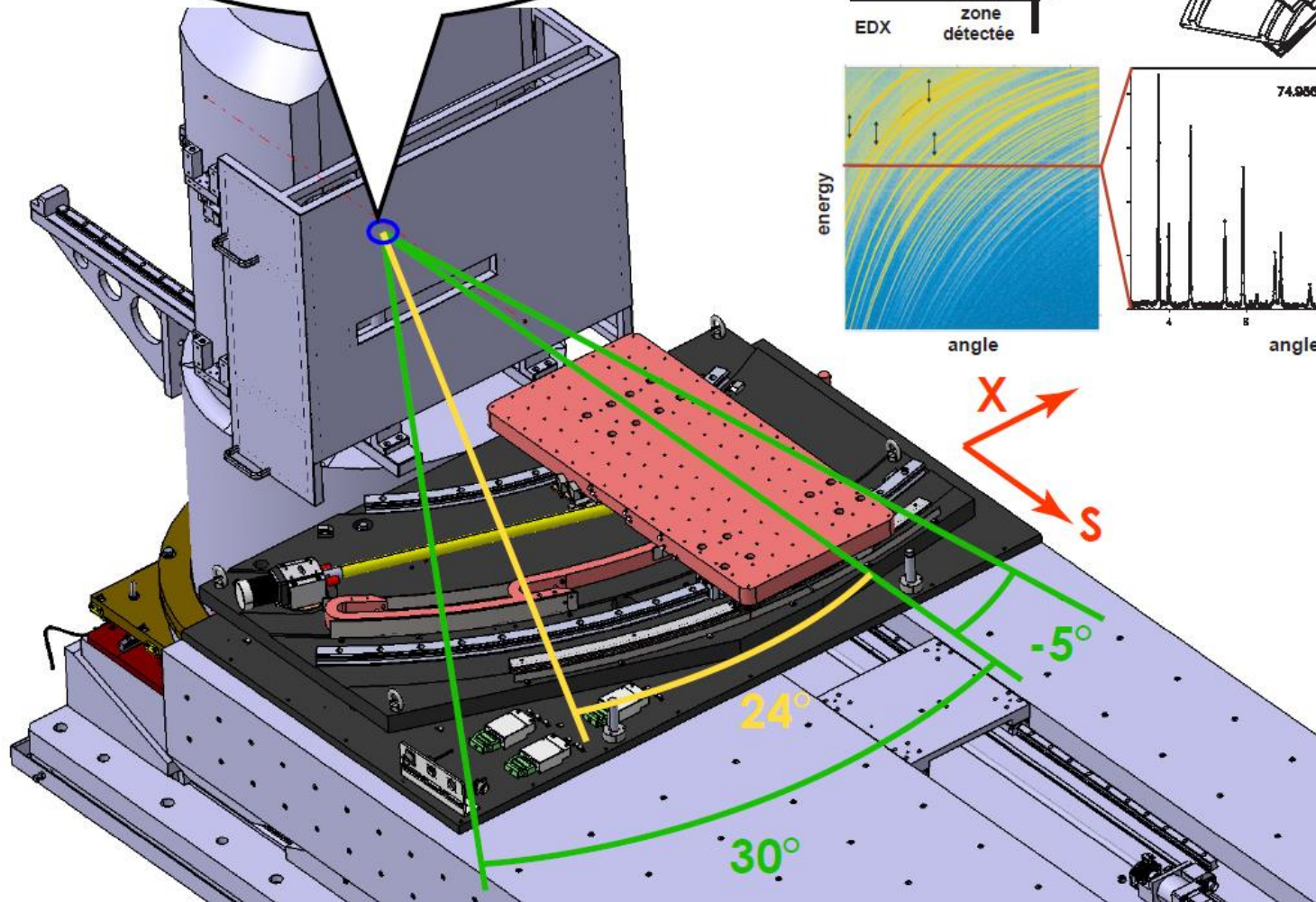
- Rapidité d'acquisition
- Pas de mouvement durant l'acquisition
- Pas d'optique
- Volume diffractant défini par les fentes avant et arrières (parallélogramme)

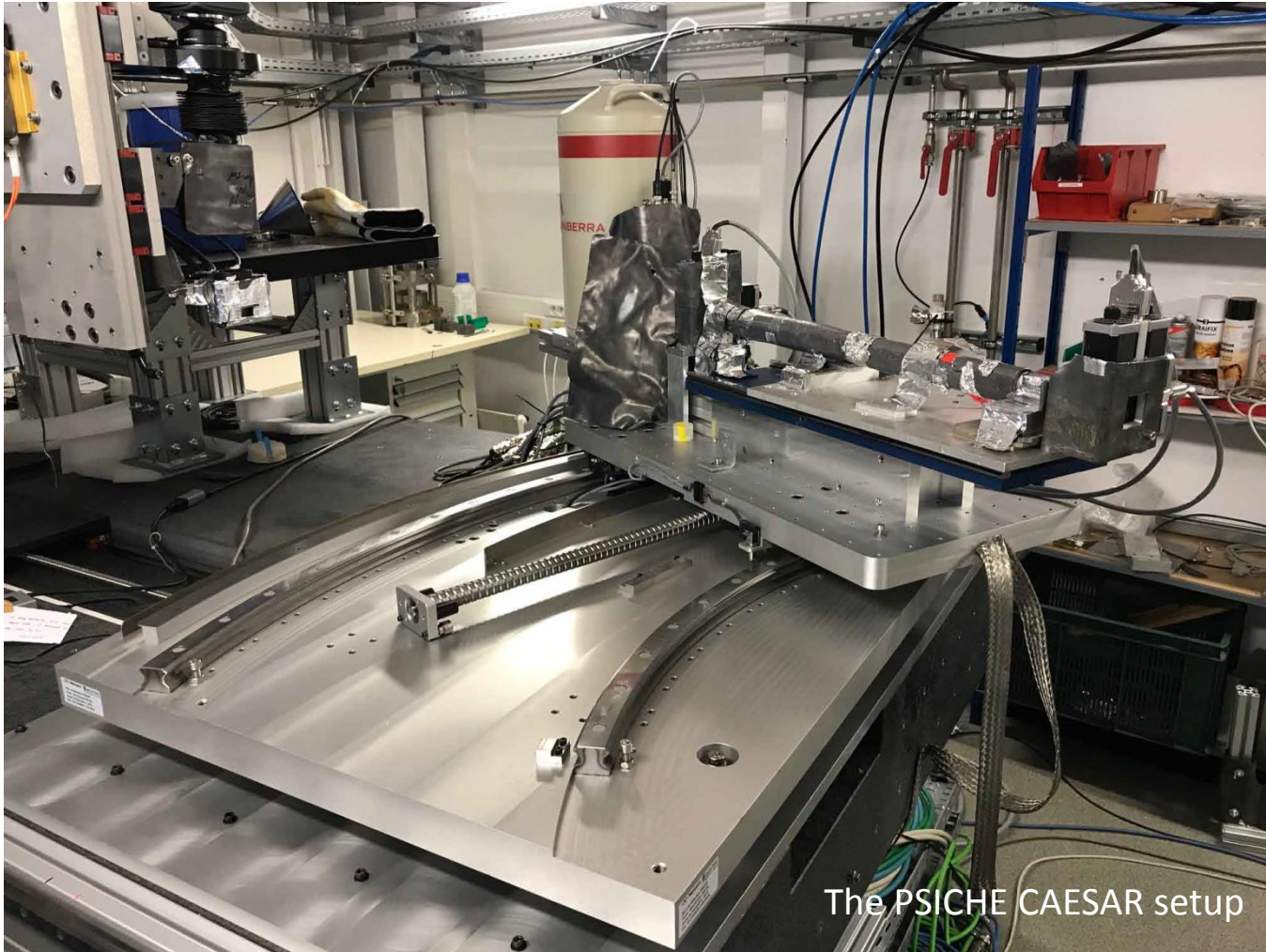
Inconvénients

- Résolution limitée ($\Delta E/E = A E^{-1/2}$) $10^{-2} - 10^{-3}$
- Acquisition 1D (en GV moins un problème)
- Absorption dépendante de l'énergie (peut se calibrer)
- Intensité des photons dépend de l'énergie (spectre calculé)
- Pics de fluorescence (facilement repérable et ne dépend pas de θ)
- Seuil d'absorption des éléments lourds (au-delà de 20 keV)
- Pics d'échappement (peuvent être réintégrés dans les pics de diffraction)

Système CAESAR (Combined Angle- and Energy-dispersive Structural Analysis and Refinement Wang et al. 2004)

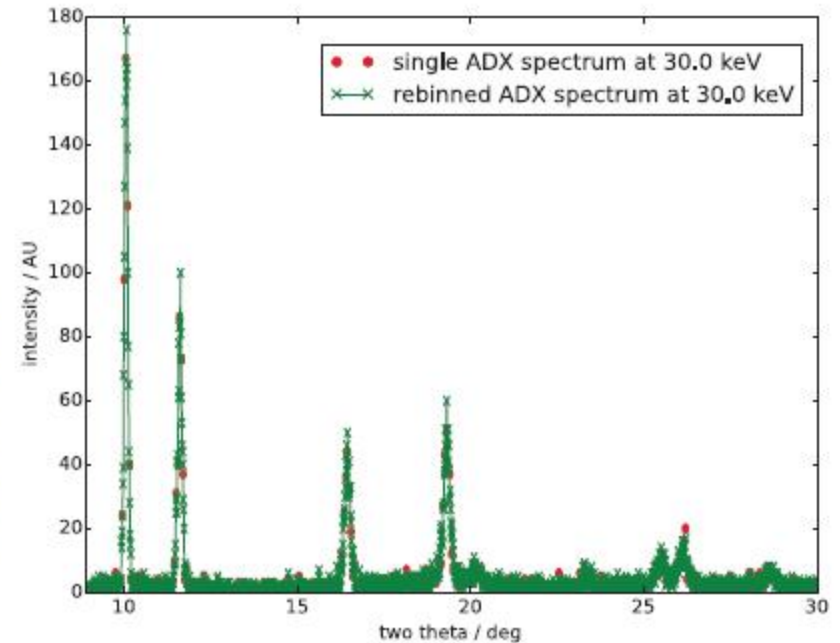
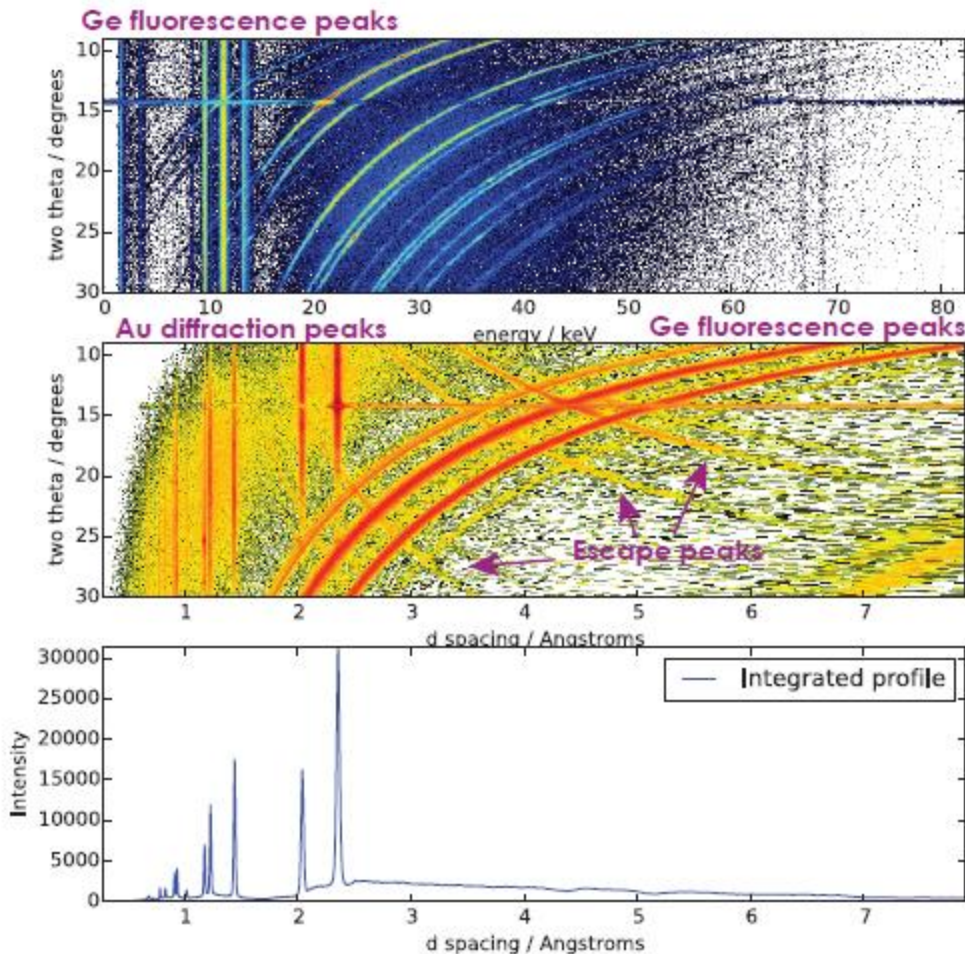
Cercle de confusion demandé :
20x20 μm^2 avec correction X-S
Obtenu : sans correction 55x18 μm^2
avec correction 6x3 μm^2





The PSICHE CAESAR setup

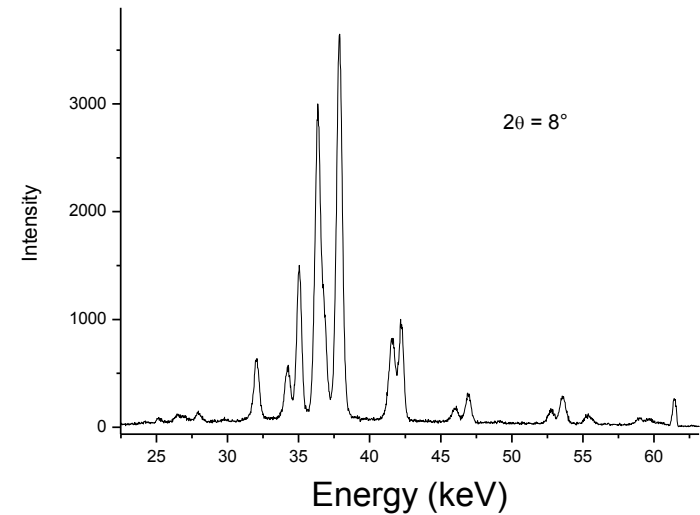
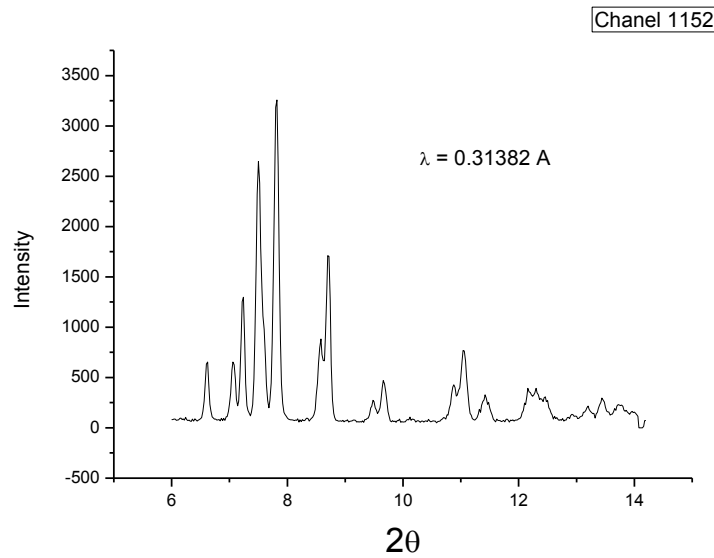
Caesar acquisition



Caesar dataset obtained with a 7 μm Au foil, from 9 to 30° in 2theta in less than 10 minutes (2 EDX /s). Coarse steps of 0.1° were used and we represent here a corresponding ADX pattern @30 keV with actual and rebinned data. Note how the rebinned data can be useful to reconstruct the complete peaks.

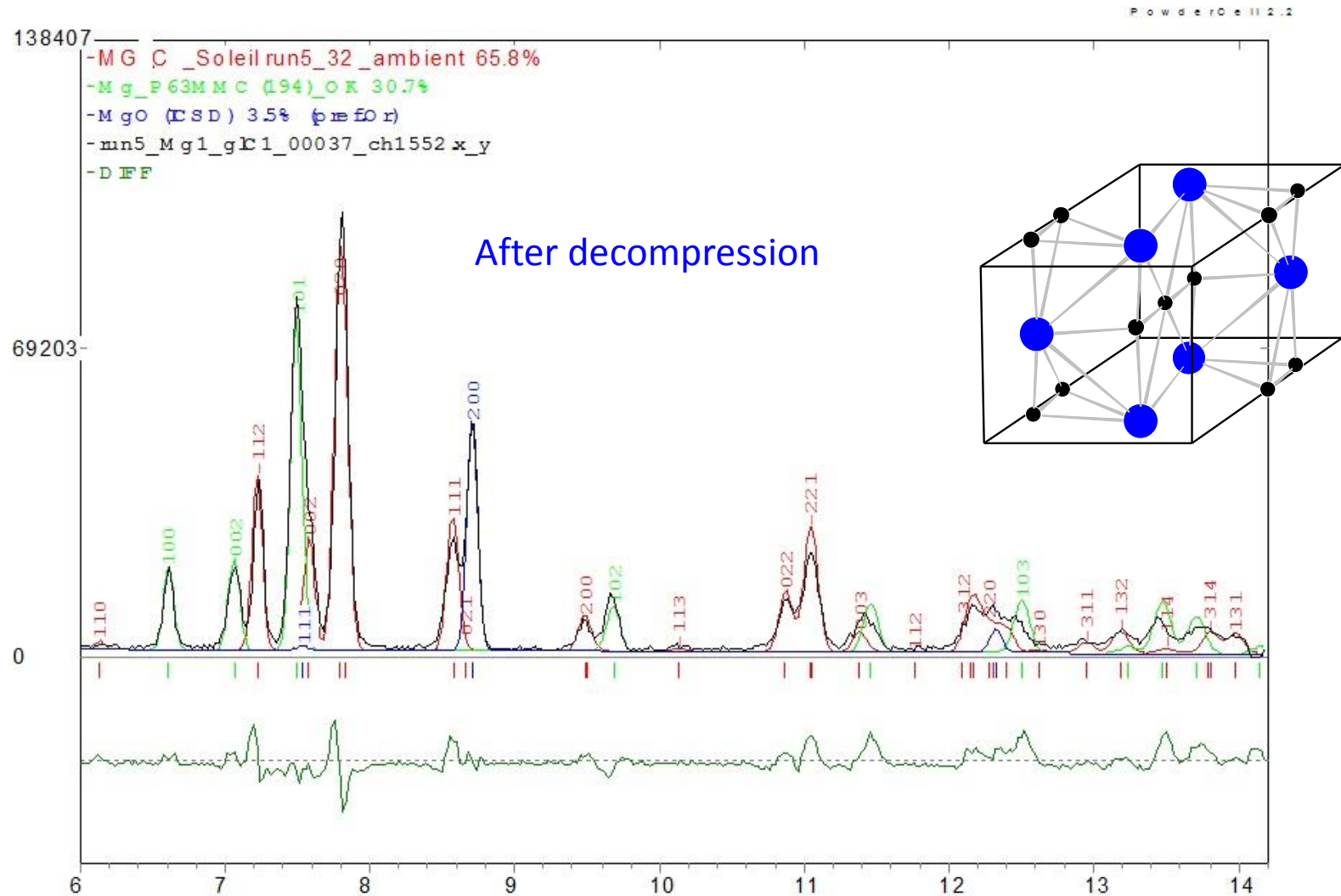
The Caesar 2D diagram is also very useful to discriminate diffraction peaks from fluorescence and escape peaks

Angular dispersive versus Energy dispersive



Monoclinic Mg-C phase in HP cell

Strobel, T.A *et al* Inorganic Chemistry., 53(13): 7020–7027. (2014).

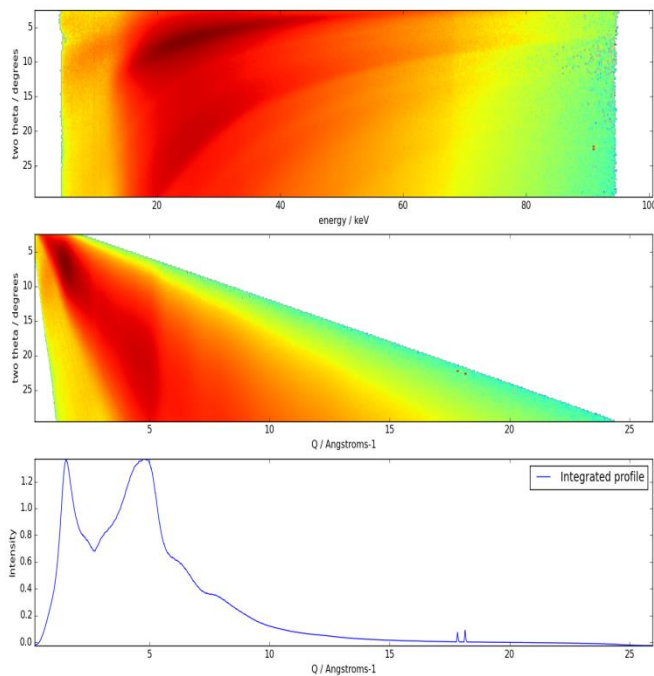


CAESAR Data Analysis

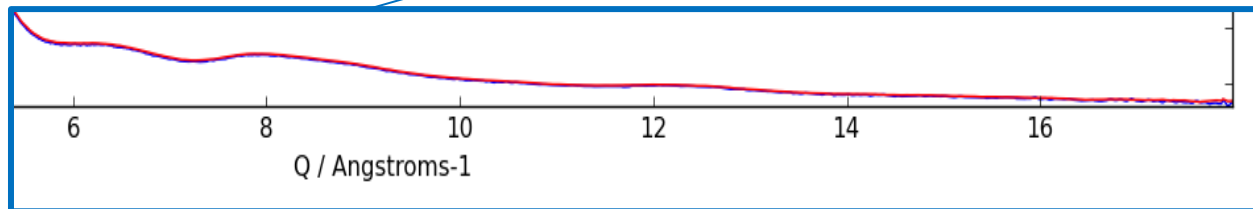
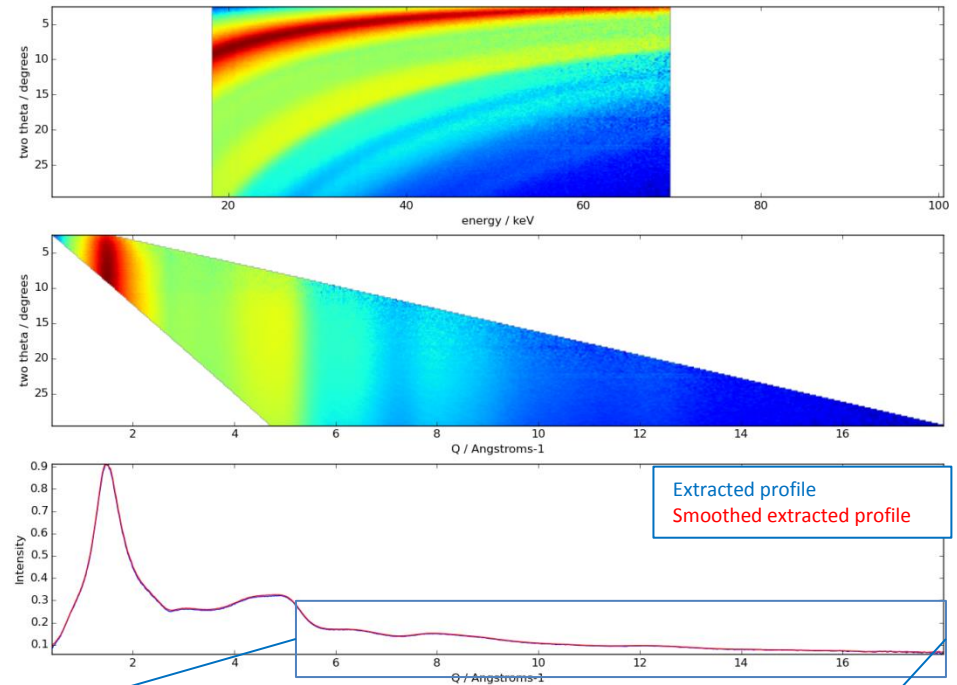
Collaboration with IMPMC (UPMC)

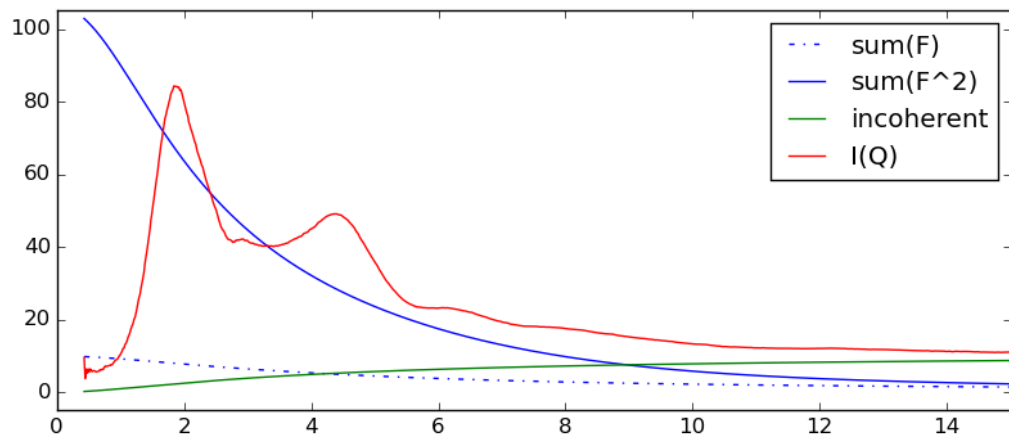
- Spectra obtained on amorphous samples
- Determination of the energy profile from spectrum normalisation
- High quality up to $18 \text{ \AA}^{-1}$ ($2\theta = 29.5^\circ$, $E_{\text{max}} = 70 \text{ keV}$)

Before normalisation

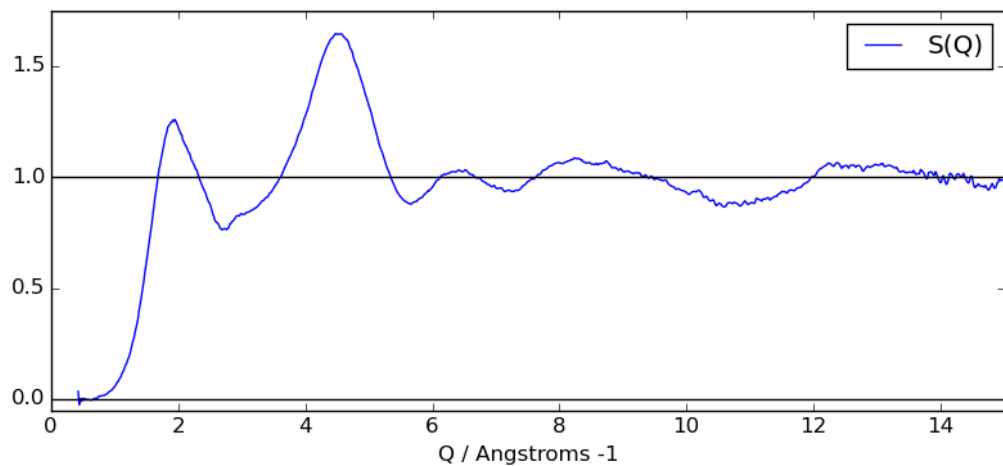


After normalisation





$$I(Q) \sim I_{coh}(Q) + I_{inc}(Q)$$

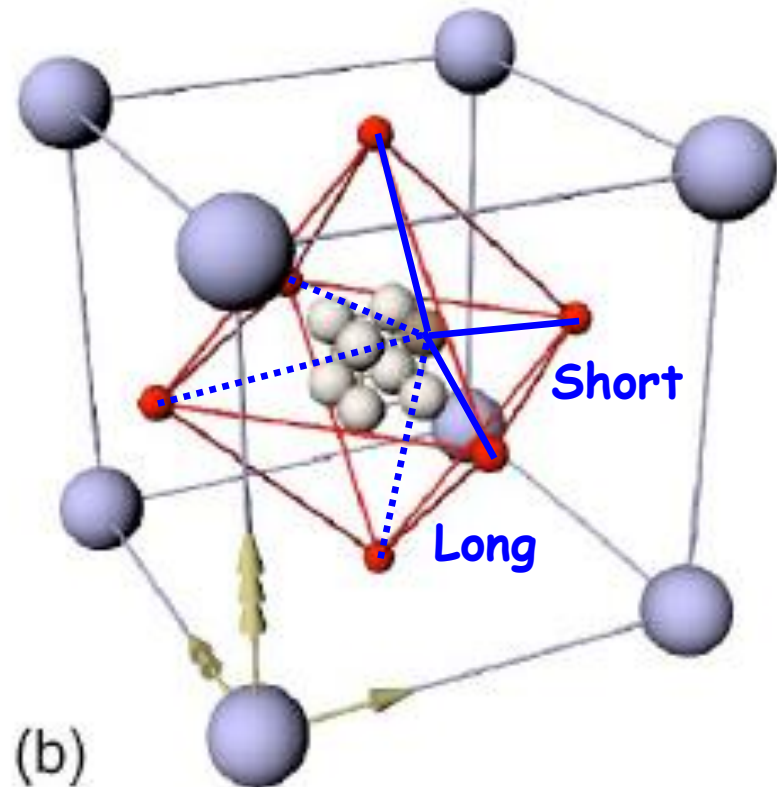
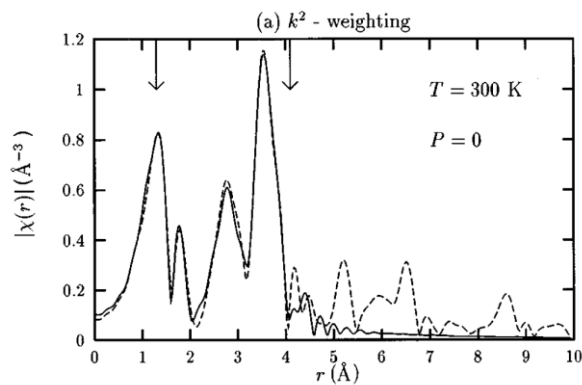
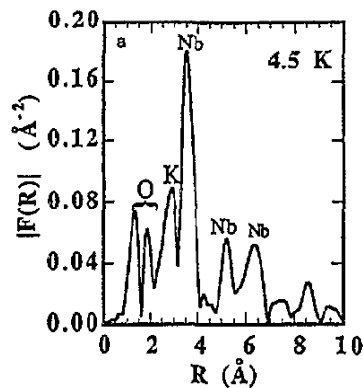


$$S(Q) = \frac{I_{coh}(Q) - \langle f(Q)^2 \rangle}{\langle f(Q) \rangle^2} + 1$$

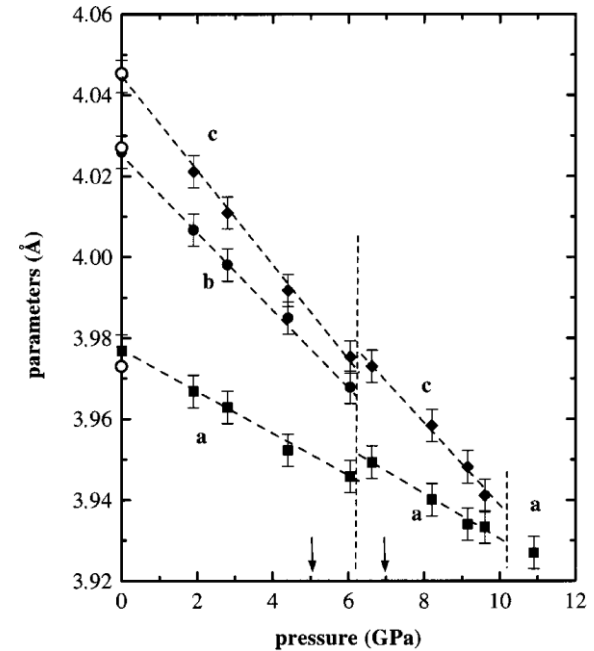
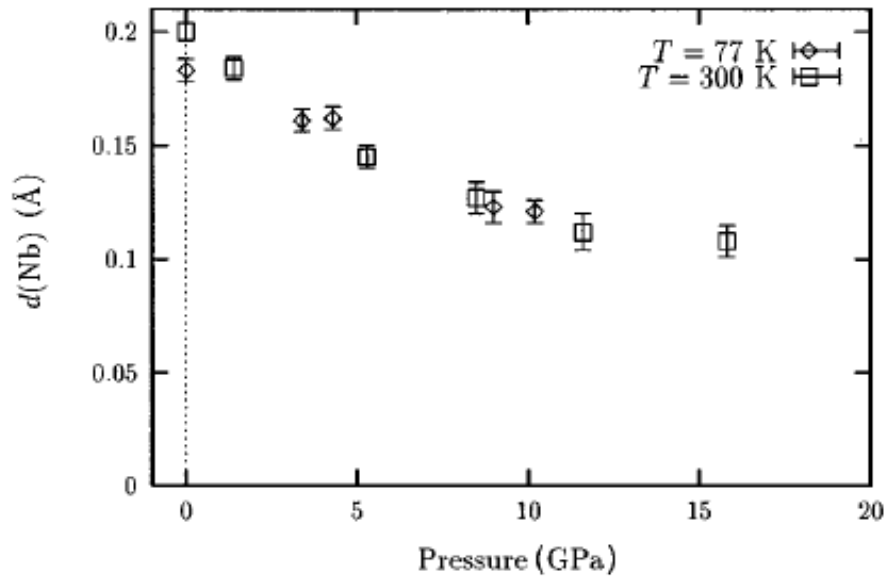
$2\theta = 24^\circ$, $E_{max} = 80$ keV)

Combinaison de technique: diffraction et absorption X

- ❑ L'absorption X donne une information sur l'ordre local
- ❑ La diffraction donne une information sur l'ordre à grande distance



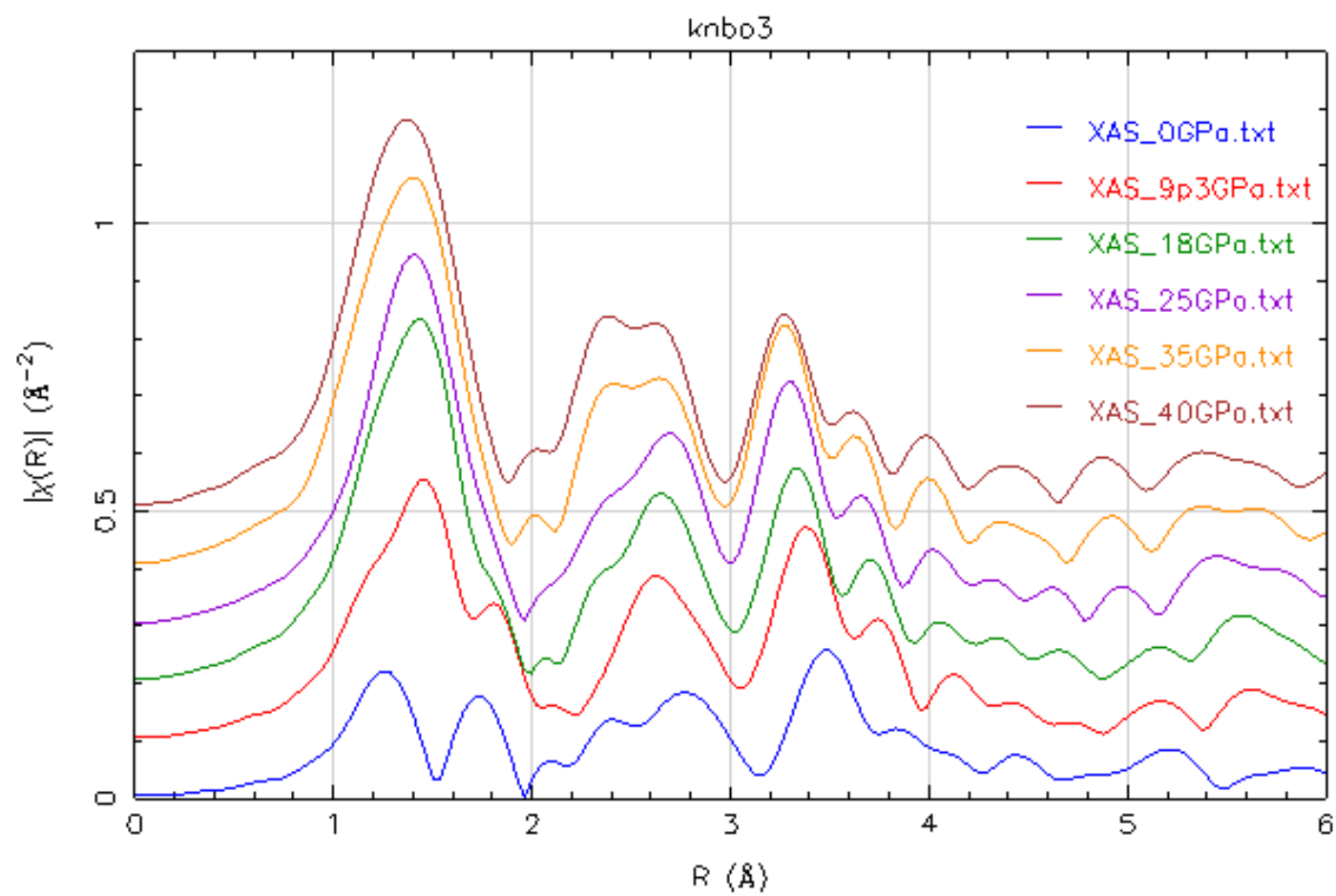
Evolution sous pression

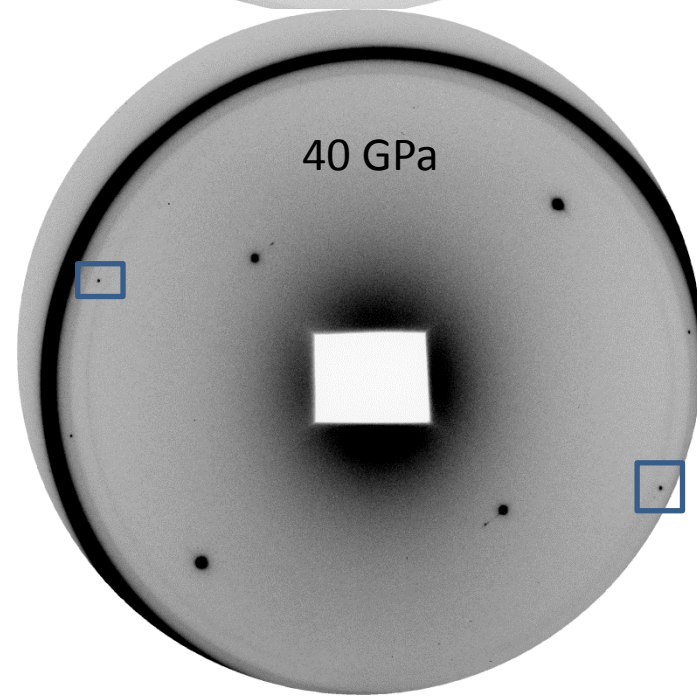
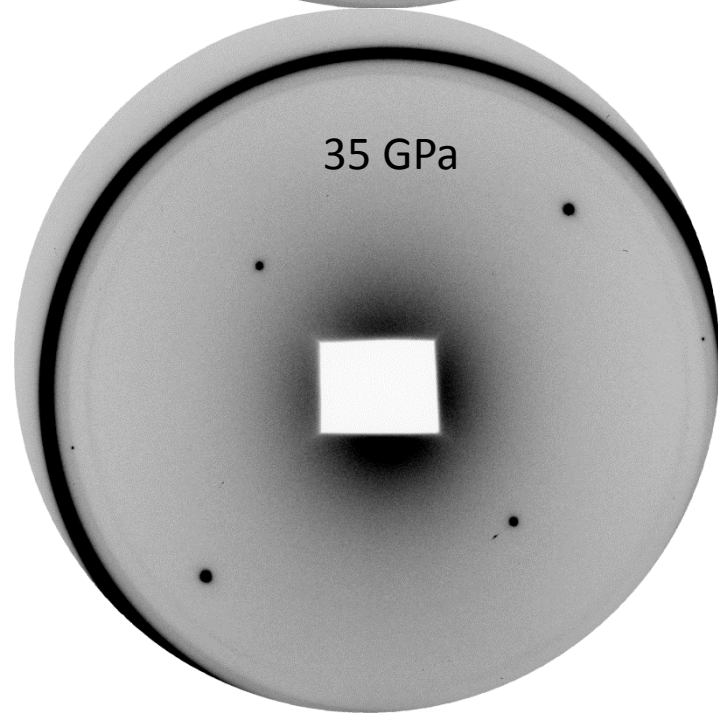
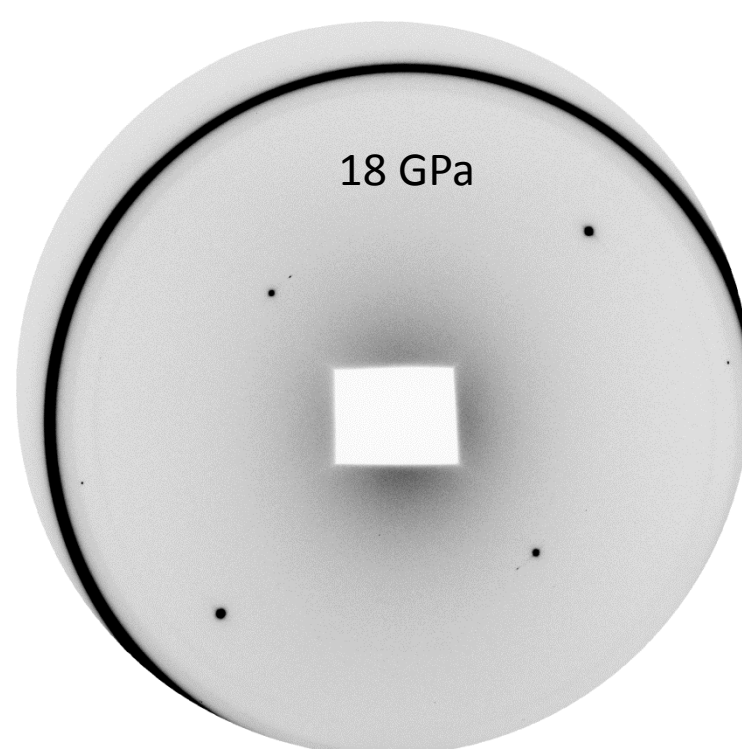
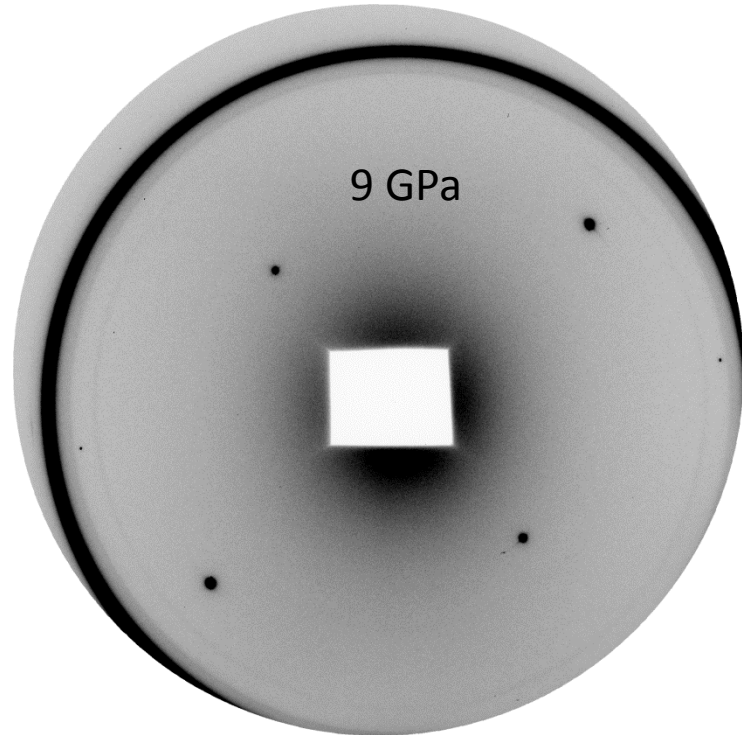


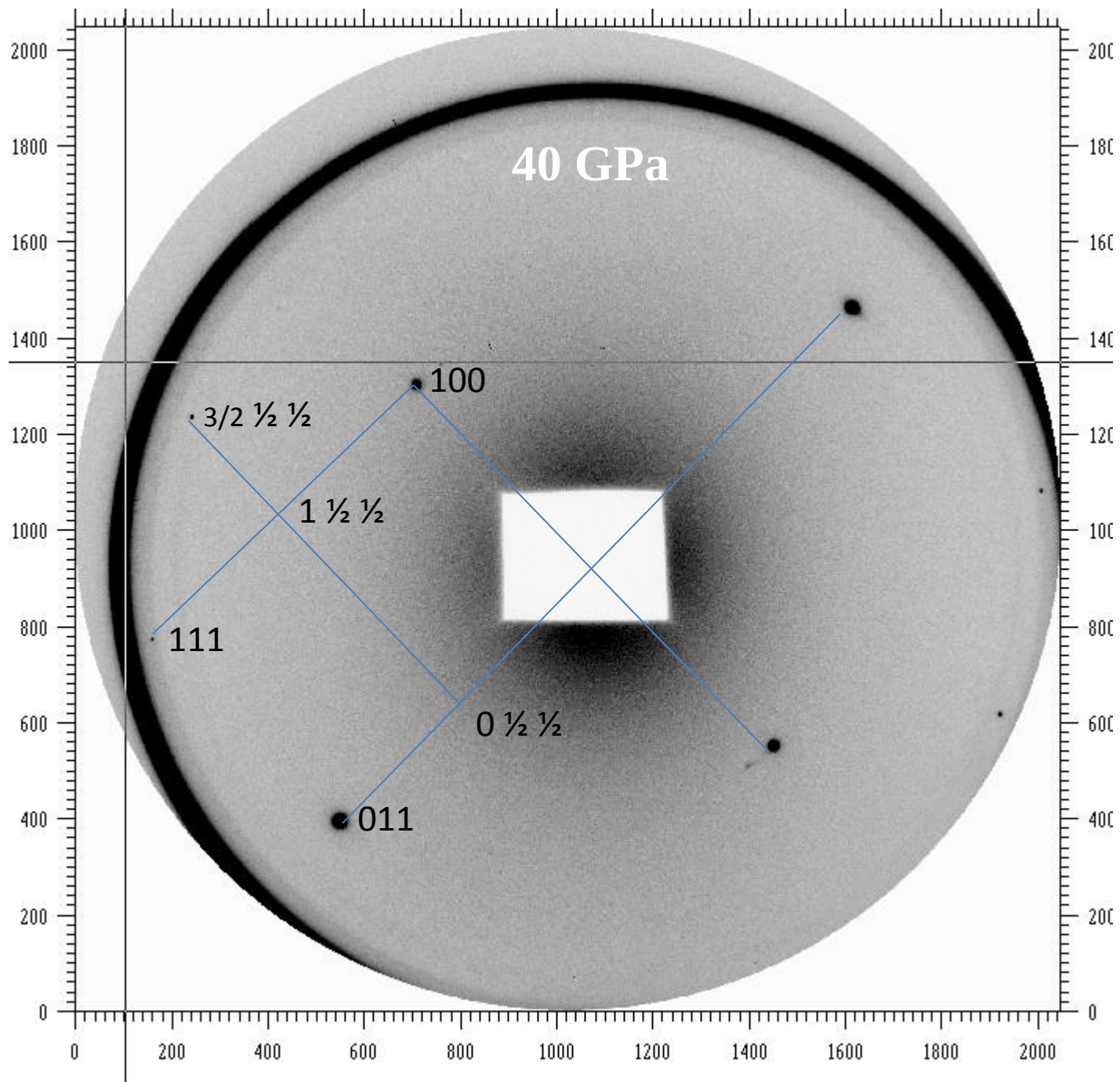
Diffraction : KNbO_3 est cubique

Absorption: Le Nb n'est pas au centre de l'octaèdre d'oxygène

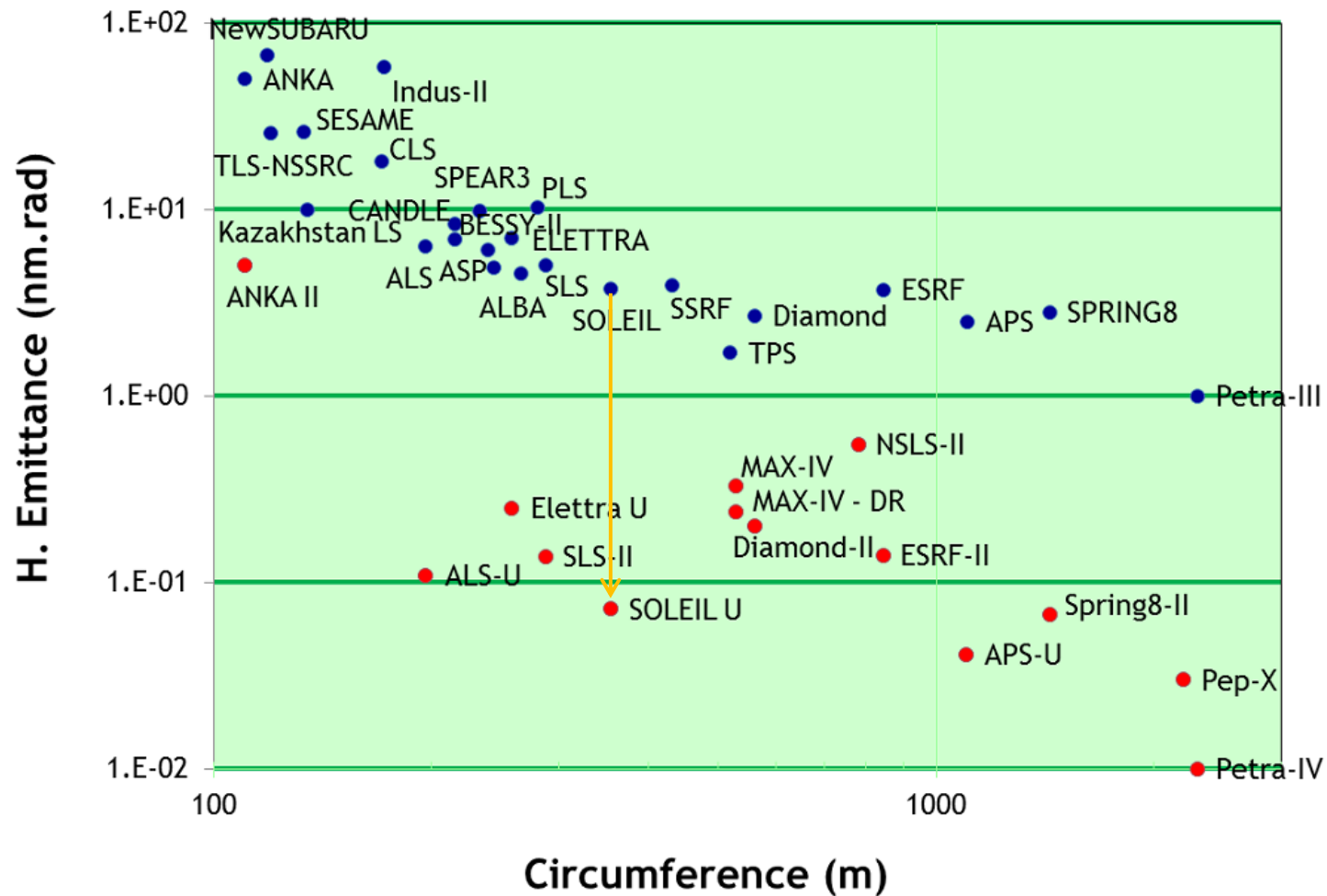
Conclusion: dans ce cas la diffraction est une moyenne de l'ordre local



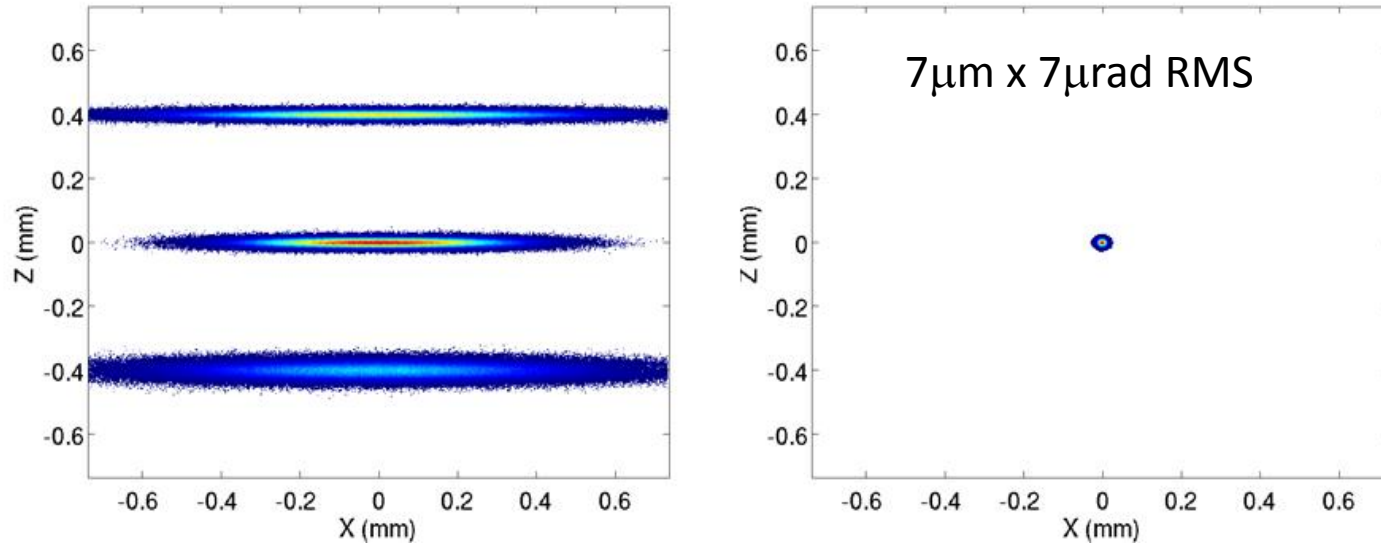




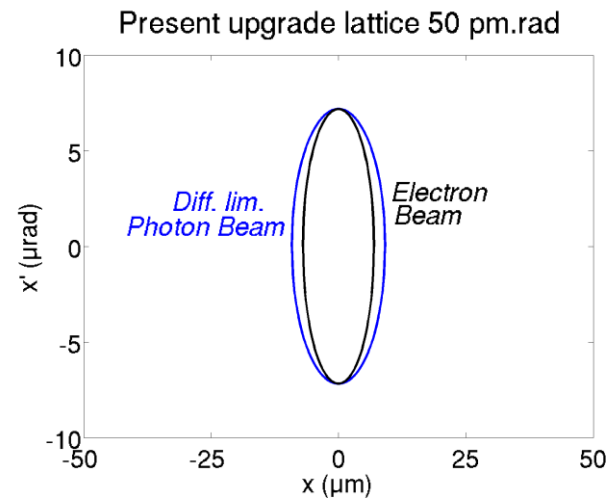
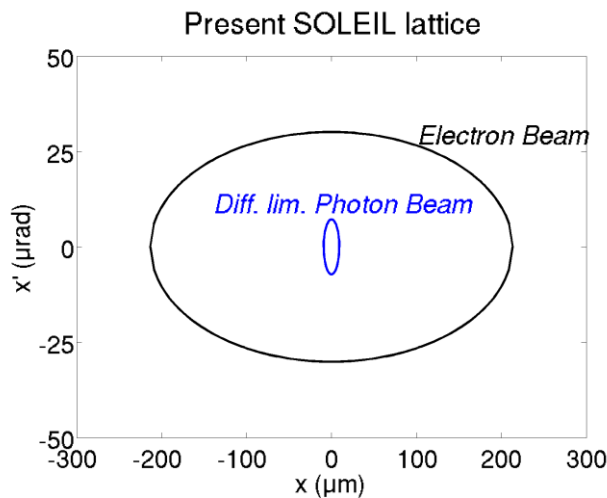
Horizontal emittance for 3rd generation lattices (blue) and for 4th generation lattices (red).



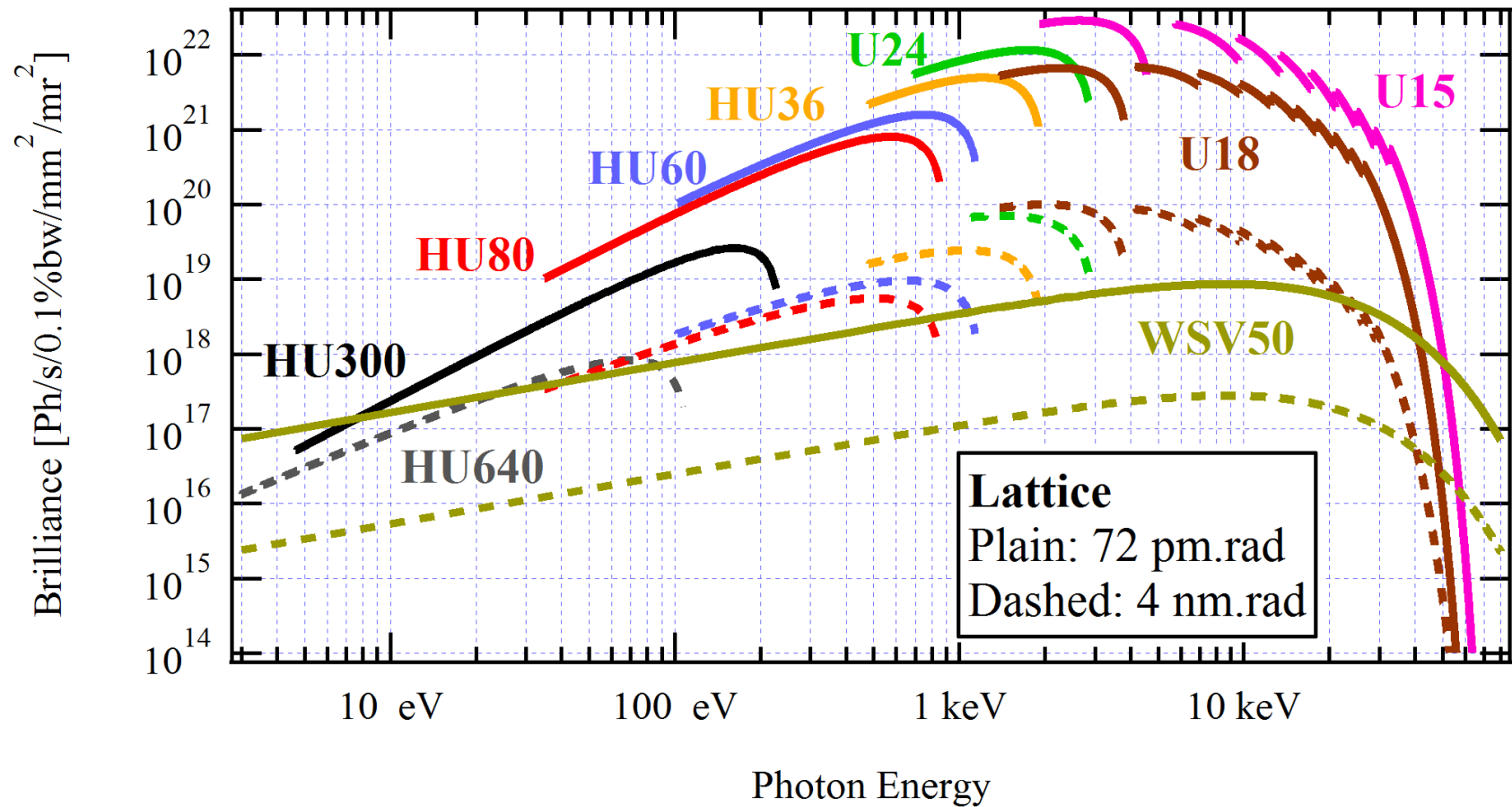
- Comparison of the transverse beam profiles of present SOLEIL (left) for the three straight sections (SDC, SDM and SDL) and SOLEIL Upgrade baseline (right) with 50 pm.rad emittance in each planes.



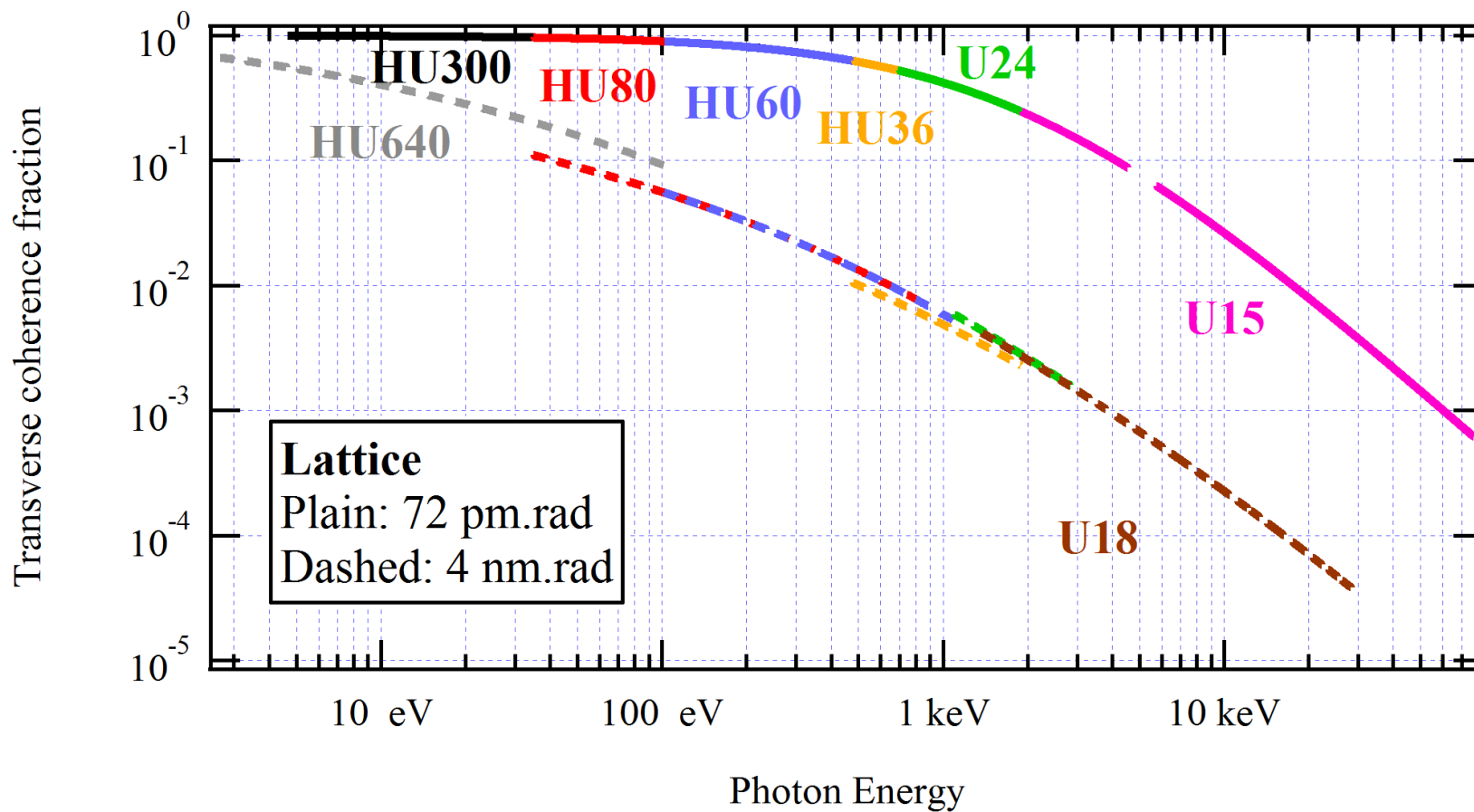
- Horizontal phase space of the electron beam (black) and diffraction limited photon beam at 3 keV (blue).



Photon Brilliance Comparison



Transverse Coherence Fraction Comparison



Conclusion

- ❑ L'utilisation du rayonnement synchrotron ouvre un grand nombre de possibilités en cristallographie
 - ❑ Résolution spatiale
 - ❑ Résolution temporelle
 - ❑ Résolution spectrale
 - ❑ Mesures in situ avec des environnements d'échantillon variés et souvent encombrant
 - ❑ Possibilité de combiner différentes techniques (Diffraction, pdf, Absorption, Diffusion inélastique....)
- ❑ Grace aux nouvelles sources possibilité d'aller encore plus loin