

Lumière

sur les systèmes dynamiques



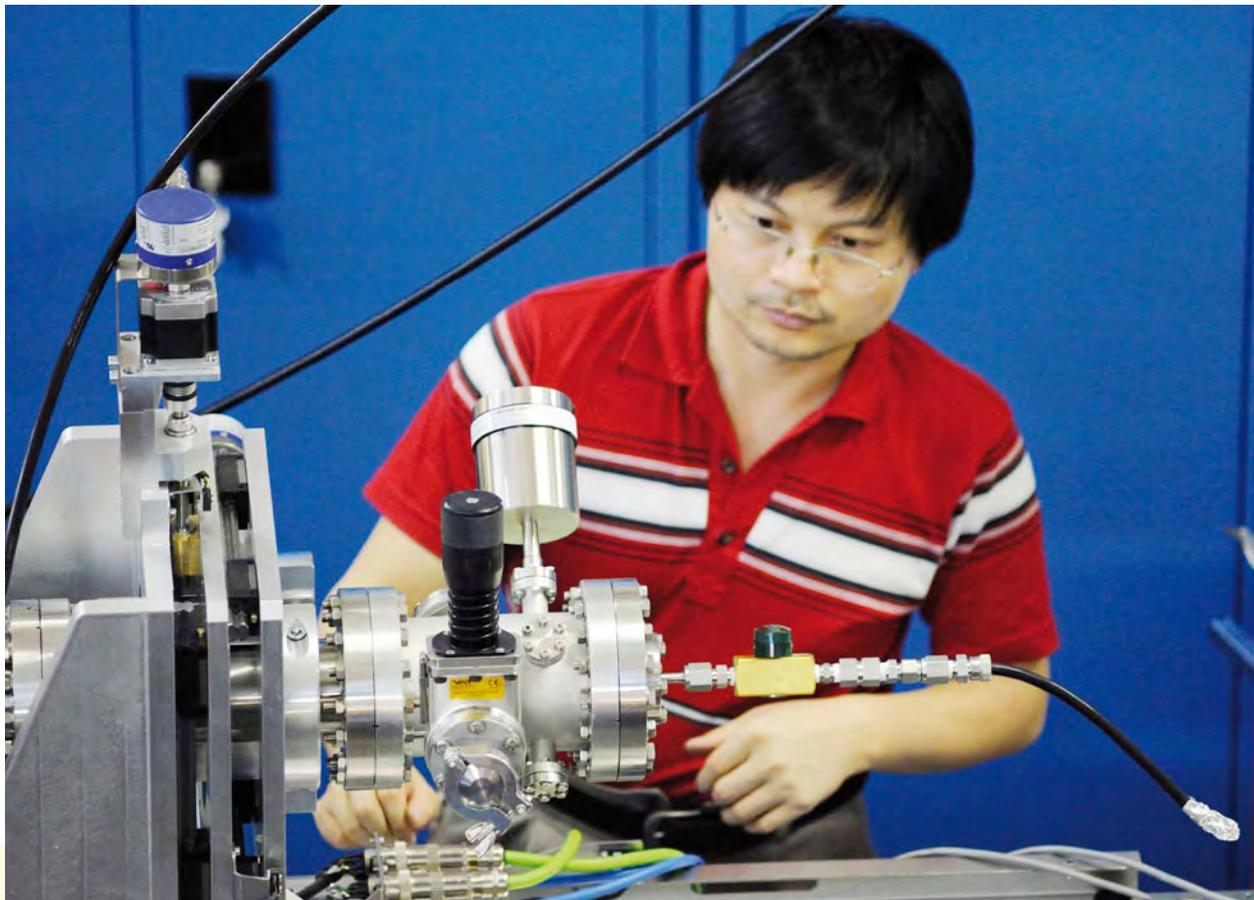
Lorsque l'on parle de dynamiques à SOLEIL, on se réfère à un très large domaine temporel allant de la milliseconde jusqu'à quelques centaines de femto-secondes ! Par là même s'offre un vaste panorama d'applications, puisque l'on part de l'étude du mouvement des atomes, de leurs propriétés locales, pour passer à l'établissement de changement d'état à l'échelle macroscopique faisant appel à des effets coopératifs ou réactionnels plus ou moins rapides à s'établir.



Lumière

sur les systèmes dynamiques

Xiaojing Liu, scientifique sur la ligne PLEIADES, ajuste la source de nano-objets isolée basée sur une technique de génération d'aérosols, développée dans le cadre du projet ANR Nano-PLAIDES.



Le rayonnement synchrotron est un outil de choix pour développer des études résolues en temps, à la fois parce qu'il possède une structure naturellement pulsée (les impulsions délivrées sont de quelques dizaines de ps, ou quelques ps en mode « low alpha », voire quelque centaines de femtosecondes en mode « slicing »), mais aussi parce que sa brillance permet des acquisitions avec des temps d'intégration extrêmement brefs (quelques secondes, voire quelques millisecondes ou dizaines de microseconde avec les détecteurs ad hoc), permettant par exemple un suivi réactionnel. Une autre approche, complémentaire du point de vue de la mécanique quantique, consiste à développer des études spectroscopiques à très haute résolution spectrale : il est alors possible en suivant le principe d'incertitude d'accéder aux informations temporelles à des échelles d'autant plus courtes que la résolution atteinte sera bonne. Les quelques exemples rassemblés dans ce dossier ne visent certainement pas à l'exhaustivité (pratiquement toutes les lignes de SOLEIL

sont ou seront concernées par des études dynamiques) mais plutôt à illustrer ces quelques considérations générales, dans des champs disciplinaires très variés.

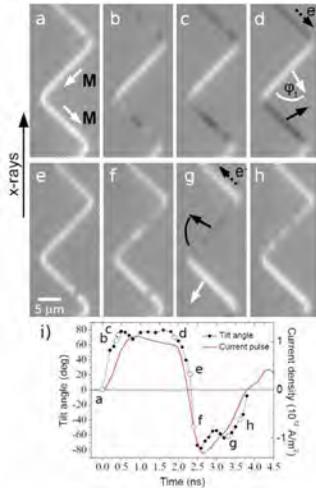
Etude de nano-objets

L'intérêt marqué pour les nano-objets, dont les propriétés particulières ont trait aux effets de confinement liés à leur taille, a suscité de nombreuses études dynamiques portant sur la compréhension des phases de nucléation et de croissance. Les expériences réalisées sur SAMBA et SWING, combinant absorption et diffusion résolues dans le temps, ou bien sur ODE (XANES en mode dispersif) permettent de mieux comprendre ces phénomènes complexes qui mettent souvent en jeu des états transitoires. Le but de telles études vise, par un meilleur contrôle des conditions de nucléation, de contrôler la synthèse des nanoparticules et d'optimiser leurs propriétés finales. Les études portant sur des aérosols et nanoparticules libres (DESIRS, PLEIADES) viendront compléter ces approches.

TEMPO

Dynamique d'aimantation révélée par XMCD-PEEM résolue en temps

FIG. 1 : images XMCD-PEEM résolues en temps des domaines magnétiques de nanofils de NiFe de 400 nm d'épaisseur. La partie supérieure de la figure présente 8 des dizaines d'images enregistrées, toutes les 100 ps, pendant l'impulsion de courant de 4,5 ns appliquée au nanofil. La partie inférieure (i) montre à quels moments de la courbe d'impulsion ces 8 images ont été enregistrées, ainsi que l'angle d'inclinaison de l'aimantation due au champ d'Oersted θ .



Les utilisateurs de l'Institut Louis Néel de Grenoble ont fait usage de la microscopie magnétique pour étudier le mouvement des parois de domaines induit par un courant, mais tous ont employé des mesures quasi-statiques consistant à visualiser la position et la forme de la paroi de domaines magnétiques avant et après l'impulsion de courant. Pour acquérir une meilleure compréhension théorique et expérimentale de l'interaction entre les courants polarisés en spin et les parois de domaines, il est crucial d'observer directement la configuration magnétique des nanofils pendant les impulsions de courant. Les utilisateurs de l'Institut Louis Néel de Grenoble ont

utilisé la microscopie électronique par photo-émission de rayons X résolue en temps (PEEM) pour étudier la dynamique de l'aimantation induite par des impulsions nanosecondes de courant dans des nanofils de NiFe(5nm)/Cu(5nm)/Co(5nm) de 300 nm et 400 nm d'épaisseur. Les mesures ont été effectuées sur la ligne de lumière TEMPO par une technique pompe-sonde utilisant la synchronisation entre les impulsions de courant injectées dans les fils et les impulsions de rayons X émises par le synchrotron (mode de remplissage de l'anneau 8 paquets). Les images magnétiques prises pendant les impulsions de courant montrent directement, et pour la première fois, que des effets quasi-statiques et précessionnels sont induits par le champ magnétique d'Oersted qui existe pendant ces impulsions. Le champ d'Oersted induit une inclinaison importante (jusqu'à 80 degrés) de l'aimantation de la couche magnétique dans la direction transverse au fil. Ceci pourrait jouer un rôle important dans le rendement élevé du mouvement des parois de domaines induit par le courant observé dans les nanofils de NiFe/Cu/Co.

Les parois de domaines dans les nanofils magnétiques ont été proposées comme nouveau type de support de stockage magnétique rapide et économique, les mémoires dites racetrack. Le déplacement des parois de domaines dans ces nanofils est induit par des impulsions brèves de courant en utilisant l'effet dit de couple de transfert de spin (STT). Beaucoup de travaux

utilisé la microscopie électronique par photo-émission de rayons X résolue en temps (PEEM) pour étudier la dynamique de l'aimantation induite par des impulsions nanosecondes de courant dans des nanofils de NiFe(5nm)/Cu(5nm)/Co(5nm) de 300 nm et 400 nm d'épaisseur. Les mesures ont été effectuées sur la ligne de lumière TEMPO par une technique pompe-sonde utilisant la synchronisation entre les impulsions de courant injectées dans les fils et les impulsions de rayons X émises par le synchrotron (mode de remplissage de l'anneau 8 paquets). Les images magnétiques prises pendant les impulsions de courant montrent directement, et pour la première fois, que des effets quasi-statiques et précessionnels sont induits par le champ magnétique d'Oersted qui existe pendant ces impulsions. Le champ d'Oersted induit une inclinaison importante (jusqu'à 80 degrés) de l'aimantation de la couche magnétique dans la direction transverse au fil. Ceci pourrait jouer un rôle important dans le rendement élevé du mouvement des parois de domaines induit par le courant observé dans les nanofils de NiFe/Cu/Co.

➔ **Contacts : fausto.sirotti@synchrotron-soleil.fr
jan.vogel@grenoble.cnrs.fr**

Références :

Parkin S.S.P. et al., Science 320, 190 (2008).
Uhlir, V. et al. arXiv:1002.1302v2 [cond-mat.mtrl-sci].
Grollier, J. et al., Appl. Phys. Lett. 83, 509 (2003).
Uhlir, V. et al., Phys. Rev. B 83, 020406 (2011).

Modélisation de dynamique

L'exemple détaillé sur la ligne DISCO concerne un tout autre domaine puisqu'il s'agit de mesurer, in situ, des dynamiques de diffusion d'éléments trace au sein de systèmes complexes concernant par exemple l'alimentation. Un enjeu de taille concernant la santé est le problème de la contamination des produits alimentaires par certains additifs présents dans leur emballage. La modélisation de la dynamique à l'échelle moléculaire basée sur ces mesures vise à mieux comprendre en particulier le rôle de la taille des solutés dans leur vitesse de diffusion.

Pompe-sonde

Les études aux temps beaucoup plus courts concernent des aspects plus fondamentaux. Alors que, dans les exemples précédents, l'élément déclenchant le processus temporel à suivre ne nécessitait pas une synchronisation poussée, il n'en est plus de même aux temps très courts, où cette synchronisation est généralement obtenue

« LA QUESTION PRIMORDIALE DANS L'ÉTUDE DES DYNAMIQUES STRUCTURALES EST DE COMPRENDRE COMMENT LES INTERACTIONS ATOMIQUES ET ÉLECTRONIQUES DIRIGENT LES MACHINES MOLÉCULAIRES. »

FRANCESCO SETTE, DIRECTEUR GÉNÉRAL DE L'ESRF, GRENOBLE.

par des expériences de type pompe-sonde. En bref, l'excitation est apportée de manière très rapide par interaction du système avec un laser pulsé, et l'évolution du système est sondée par analyse à l'aide du rayonnement synchrotron, en ajustant le retard entre les deux impulsions. Ce type d'expérience, basé sur une statistique

PLEIADES

Lumière polarisée circulairement - sonde de la dynamique des noyaux atomiques dans les espèces achirales

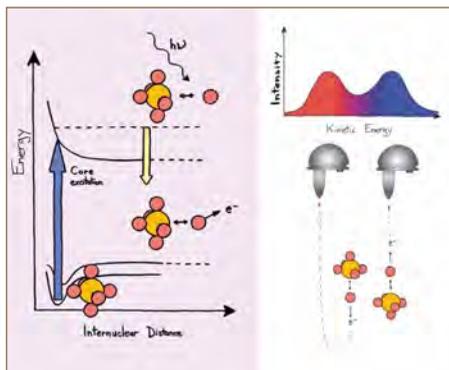


Figure - A gauche: Schéma d'un processus de dissociation ultrarapide avec l'observation, par Spectroscopie Auger Résonante (SAR), de raies atomiques à partir des fragments neutres générés. A droite: Schéma de formation des profils Auger-Doppler observés en SAR, suite à l'émission d'électrons Auger à partir des fragments s'approchant ou s'éloignant du détecteur.

La lumière polarisée circulairement (LPC) trouve aujourd'hui de nombreuses applications, que ce soit dans les écrans de dernière génération ou bien grâce aux mesures de dichroïsme circulaire de matériaux magnétiques ou de macromolécules chirales en biologie structurale, et permet d'étudier l'origine fascinante de l'homochiralité du vivant. Pour la première fois, sur la ligne de lumière PLEIADES, cette lumière polarisée circulairement a été utilisée pour sonder la dynamique nucléaire de molécules neutres hautement excitées, qui se dissocient en seulement quelques femtosecondes (10^{-15} s) après absorption d'un photon X.

Les molécules SF_6 excitées en couche interne $F1s^{-1}a_1^+$ se relaxent par émission d'un électron de valence, appelé « l'électron Auger ». Cependant, comme le processus de fragmentation est très rapide, l'électron Auger peut être éjecté par les fragments déjà dissociés de la molécule.

Comme cela a déjà été observé avec de la lumière polarisée linéairement, on peut distinguer les électrons Auger éjectés des fragments s'approchant

ou s'éloignant du détecteur d'électrons, en raison d'une petite différence de leur énergie cinétique. Cet effet est basé sur l'orientation des molécules en direction du vecteur polarisation de la lumière. Par analogie avec l'effet de Doppler acoustique, il est appelé effet Auger-Doppler. C'est sur la ligne PLEIADES qu'il vient d'être observé pour la première fois en utilisant la LPC, et ce malgré la distribution uniforme des liaisons chimiques se dissociant, induite par la LPC. Sur la base de ces résultats, il sera dorénavant possible d'utiliser les mesures de dichroïsme circulaire dans les profils Auger-Doppler comme une sonde efficace de la dynamique de photoionisation, de la structure moléculaire et de l'environnement chimique, et ce, même dans les espèces achirales jusque-là impossibles à sonder de cette manière.

→ **Contact :**
catalin.miron@synchrotron-soleil.fr

Référence : O. Travnikova et al., Phys. Rev. Lett 105, 233001 (2010)

... Suite de la page 15

d'analyses suffisante, nécessite d'enregistrer un grand nombre de mesures et donc ne s'adresse qu'à des phénomènes réversibles dans la fenêtre de temps d'analyse. En science des matériaux, on peut ainsi sonder la dynamique d'établissement de transition de phase à partir de processus photo-déclenchés en enregistrant des figures de diffraction résolues dans le temps. La ligne CRISTAL sera bientôt équipée d'un tel système pour l'étude dynamique de quelques ps puis quelques fs (voir perspectives offertes par le projet slicing). Les lignes PLEIADES et TEMPO sont, ou seront bientôt, équipées de lasers synchronisés avec les pulses synchrotron pour des expériences en phase diluée (dynamique de fragmentation) et dynamique en surface (réactivité, magnétisme) à l'échelle là aussi de quelques dizaines de ps (puis fs avec le slicing). L'encadré issu d'études sur la ligne TEMPO,

concerne la dynamique d'aimantation induite par injection de courant dans des nanofils magnétiques. Ces études s'inscrivent dans l'optimisation de matériaux permettant le stockage d'information avec toujours plus de densité et avec des temps de commutation les plus courts possibles. A noter que, pour ces études, on combine à la fois la résolution temporelle (ici quelques 100ps) à la résolution spatiale (sub-micronique), grâce à la technique XPEEM, les propriétés magnétiques étant révélées par dichroïsme circulaire.

Une lacune électronique pour horloge interne

L'exemple détaillé sur la ligne PLEIADES rentre dans une autre catégorie puisqu'il s'agit d'effets dynamiques approchés par la spectroscopie dite « sub-durée de vie »,

DISCO

Mesures *in situ* de coefficients de molécules traceurs dans des matrices polymères

La détermination de la relation existant entre la structure chimique de solutés traceurs de masse moléculaire intermédiaire (monomères, additifs plastiques, résidus) et leurs coefficients de diffusion (D) dans les polymères est important pour plusieurs domaines de recherche tels que l'évaluation de la contamination des produits alimentaires par les constituants des emballages, le vieillissement des polymères ou la réactivité dans les solides. Pour une raison qui n'a pas encore été totalement élucidée, il a été observé que la dépendance par rapport à la masse moléculaire était bien supérieure dans les structures semi-cristallines que dans les fondus de polymères. L'objectif général de cette étude est de contribuer à la mise au point d'une

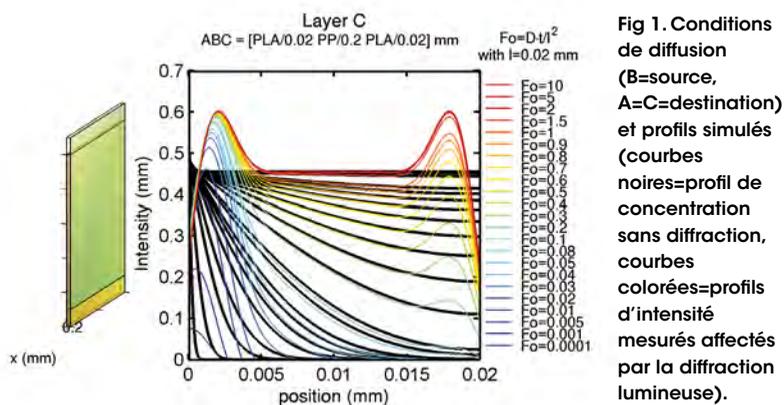
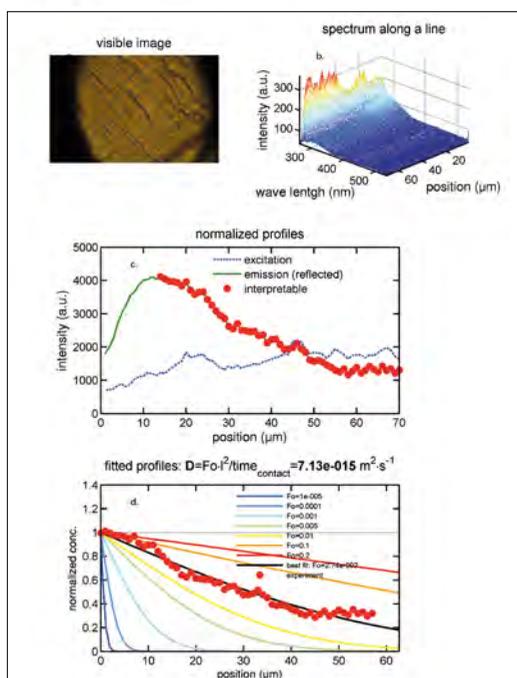


Fig 1. Conditions de diffusion (B=source, A=C=destination) et profils simulés (courbes noires=profil de concentration sans diffraction, courbes colorées=profils d'intensité mesurés affectés par la diffraction lumineuse).

Fig 2. Profils typiques :
a) vue d'ensemble de la coupe transversale de B (PP) dans la gamme visible,
b) spectres sur une ligne,
c) intensités intégrées,
d) ajustement numérique.



technique de spectroscopie de molécules uniques qui puisse être appliquée au suivi de la diffusion de traces dans des matériaux polymères ou nanocomposites sur la ligne de lumière DISCO. Une étape intermédiaire a consisté à élaborer une technique de microscopie de référence pour déterminer des valeurs de D pour des séries homologues arbitraires de marqueurs et des coefficients de diffusion supérieurs à $10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La méthodologie mise au point est basée sur la mesure de profils spectraux 2D (longueur d'onde x position) sur des coupes transversales des matériaux en configuration epi. Les seules conditions requises sont la présence de bandes d'absorption (noyaux aromatiques ou liaisons doubles conjuguées) dans la gamme d'énergie accessible avec la ligne de lumière DISCO, et la possibilité de séparer la fluorescence associée de la fluorescence naturelle du polymère ou de ses constituants. Trois couches de matériaux, notées ABC, sont mises en contact dans des conditions thermodynamiques contrôlées (la Fig. 1 présente l'une des configurations testées) puis coupées au microtome afin d'être observées. La couche B est formulée avec la substance désirée lors d'une étape préliminaire de sorption. A et C sont des couches de réception qui ne contiennent pas la substance à tester. Les intensités de fluorescence déterminées le long de chaque épaisseur d'échantillon sont comparées aux solutions numériques d'un modèle de transport par diffusion (incluant les effets de séparation si nécessaire). En pratique, la diffraction lumineuse causée par la défocalisation (coupe non idéale, échantillons non plans) et les aberrations optiques doivent également être prises en compte.

Un ajustement typique est décrit dans la Fig.2 pour une longueur d'onde d'excitation de 275 nm. Une méthode semi-automatisée a été mise au point pour extraire des lignes de base, intégrer des pics d'émission spécifiques (Figs. 2b et 2c) et ajuster des valeurs de D (ou de manière équivalente des nombres de Fourier Fo sans dimension). En traçant les énergies d'activation et les relations d'échelle pour D identifiées sur la ligne de lumière DISCO avec une série de molécules de diphenyle dans du polypropylène (PP) et de l'acide polylactique (PLA), il apparaît que l'ajout d'un carbone entre les deux phényles a diminué les valeurs de D d'un facteur 3. Cette variation était inattendue.

Des résultats semblables ne dépendant pas de la forme détaillée du polymère (pentes similaires) sont en cours d'analyse par simulations de dynamique moléculaire afin d'établir une théorie.

→ **Contacts : olivier.vitrac@agroparistech.fr**
matthieu.refregiers@synchrotron-soleil.fr
xiaoyi.fang@agroparistech.fr
cecile.courgneau@agroparistech.fr

ODE

Nanoparticules d'or : cinétique sous la seconde et mécanismes de formation

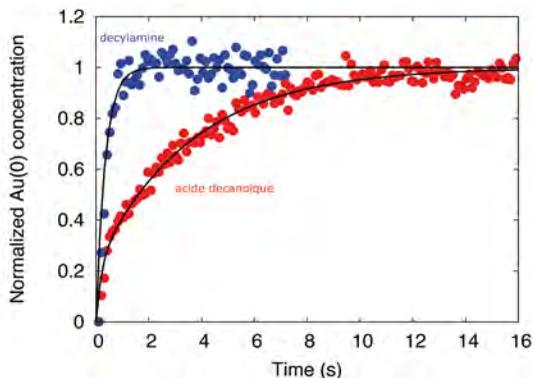
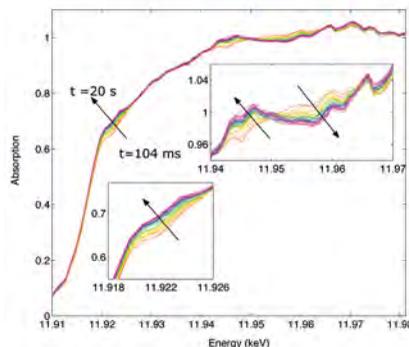


figure 1 :
(gauche) : Lois d'alimentation en Au(0) dans la solution pour les 2 ligands (acide décanoïque ou décylamine) issues des expériences de XANES *in situ* (droite) : spectres d'absorption XANES au seuil de l'or pour différents temps de la synthèse de nanoparticules d'or en présence d'acide décanoïque.

Les applications potentielles des nanoparticules d'or espèrent mettre à profit leurs propriétés particulières (couleur, réactivité,...) intrinsèques grâce au grand rapport surface sur volume de ces objets et à leur forme et polydispersité. De nombreuses voies de synthèse permettent d'obtenir à façon ces nanoparticules, mais le contrôle de la dispersion est mal maîtrisé et les mécanismes sous-jacents sont encore mal compris. L'observation expérimentale des premiers instants de la synthèse est difficile et l'on possède en retour un très faible contrôle de la phase de nucléation. Les études menées sur ODE se placent dans ce contexte, et visent à développer des expériences de suivi *in situ* de la formation des



nanoparticules d'or du point de vue de la structure des matériaux en formation et de la spéciation des espèces chimiques présentes dans le milieu. L'objectif est de comprendre le mécanisme de formation des nanoparticules métalliques pour en contrôler leur synthèse. Un des axes a consisté à coupler la spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES) au mélange rapide d'un stopped-flow Biologic © en développant une cellule adaptée aux gammes de concentration en or (3mM). La formation des nanoparticules est obtenue par réduction par du borohydrure d'un sel d'or solubilisé. Ce sont des réactions qui peuvent être très rapides (une à quelques secondes pour des particules sphériques). La mesure du spectre

d'absorption en mode dispersif réalisée au seuil de l'or (XANES) a permis d'accéder quantitativement aux différents états d'oxydation de l'or (Au(III), Au(I), Au(0)) pendant la synthèse de nanoparticules en présence de ligands (acide décanoïque ou décylamine) (Fig 1). La très grande résolution temporelle (~100 ms) de ces expériences a permis d'établir la loi d'alimentation en Au(0) dans la solution, et de démontrer son rôle fondamental dans le contrôle de la taille finale des nanoparticules. Il a notamment été mis en évidence une très forte sursaturation transitoire en monomères d'Au(0) au plus fort de la nucléation des nanoparticules (1s), et l'absence d'agrégation secondaire pour ce schéma de synthèse. Ces expériences-clefs pour la compréhension des mécanismes réactionnels en cours lors de la formation de nanoparticules sont également utilisées pour comprendre le développement de l'anisotropie.

→ **Contacts :**
fabienne.testard@cea.fr
olivier.spalla@cea.fr
francois.baudalet@synchrotron-soleil.fr

Références : Abécassis B. et al, Langmuir 2010, (26)17, 13847-13854

... suite de la page 16

appliquée sur une molécule isolée. Il s'agit d'utiliser la durée de vie très courte d'une lacune créée en couche électronique interne d'un atome comme « horloge interne » de l'évolution du système ainsi excité. La condition requise pour extraire l'information pertinente est de combiner une résolution, tant à l'excitation qu'à l'analyse, inférieure à l'élargissement induit par la durée de vie finie du trou interne (dans l'exemple donné 100 meV correspond à une dynamique de quelques dizaines de femtosecondes).

Pour terminer ce bref aperçu des possibilités offertes à SOLEIL dans le domaine des études en temps résolu, signalons deux actions prospectives à plus ou moins long terme :

- le projet d'une ligne optimisée pour les cinétiques aux

temps courts pour les nanomatériaux en catalyse hétérogène et l'énergie (batteries). Ce projet, retenu dans le dispositif EQUIPEX, permettra aux communautés d'utiliser l'absorption rapide (QuickEXAFS) dans des conditions *in situ*.

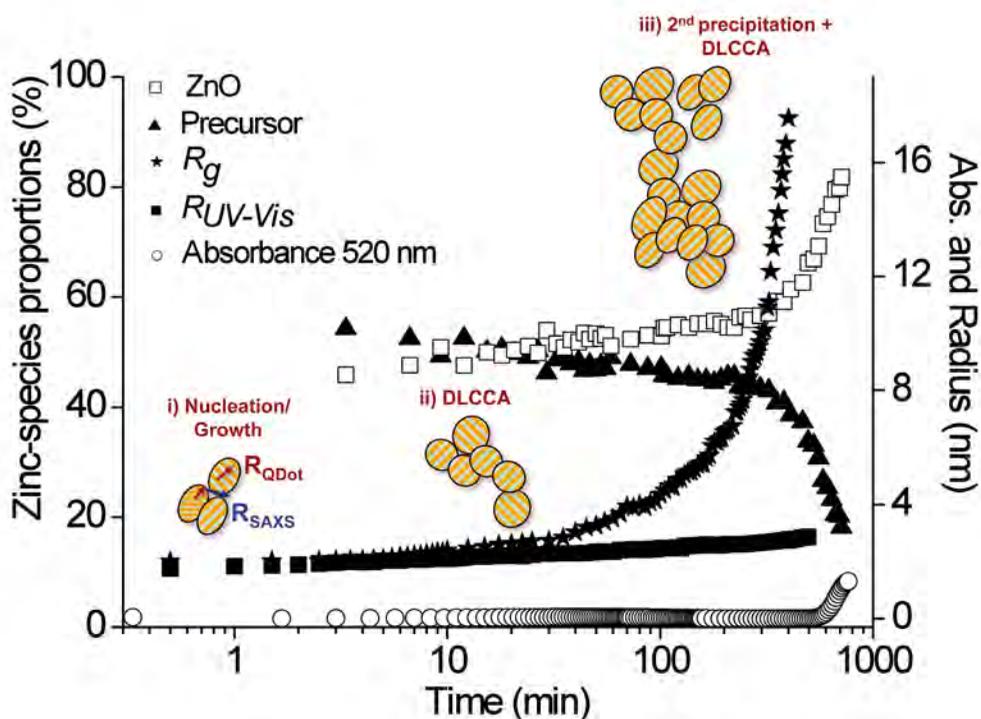
- la génération de pulses femtoseconde par interaction d'un laser fs intense avec le paquet d'électrons stocké dans l'anneau. Les pulses X ainsi générés dans les insertions des lignes TEMPO et CRISTAL seront ensuite extraits sur ces lignes pour des expériences de type pompe-sonde (cf. article p.11).

Ces actions bénéficieront directement des développements spécifiques entrepris au niveau de la détection (détecteur XPad, déviation locale du faisceau, etc.)

SAMBA- SWING

Études résolues en temps de la formation et de la croissance de points quantiques de ZnO

Figure 1 : Evolution temporelle de la proportion des différentes espèces contenant du zinc déterminée par EXAFS (points quantiques ZnO et précurseurs), de la valeur d'absorbance à 520 nm et du rayon des points quantiques déterminés par UV-Vis, RUV-Vis, et du rayon de giration des diffuseurs déterminé par SAXS, R_g .



Ces dernières années, la synthèse de nanoparticules a suscité un intérêt considérable de la part des chercheurs en raison de leurs propriétés électroniques, luminescentes, opto-électroniques et catalytiques qui varient fortement en fonction de la taille de la particule. L'élargissement de la bande interdite en fonction de la réduction de la taille de la particule est l'un des sujets les plus étudiés dans le domaine des nanoparticules semi-conductrices. La compréhension des processus de nucléation et de croissance de telles nanoparticules est de première importance pour l'ajustement fin de leurs tailles et de leurs propriétés. Dans ce contexte, les résultats obtenus à SOLEIL sur les lignes de lumière SWING et SAMBA lors de l'observation in situ de la formation de points quantiques de ZnO, induite par l'ajout d'une solution de KOH ($[OH^-]/[Zn] = 0,5$) à une solution éthanolique d'oxy-acétate de zinc à 40°C, ont été

combinés avec succès afin de comprendre la complexité des mécanismes mis en jeu. L'absorption in situ UV-visible résolue en temps a été combinée aux techniques de Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et de Structure fine d'absorption des rayons X (XAFS) et a permis de relier ces deux techniques de rayonnement synchrotron en redimensionnant les deux expériences résolues en temps. L'observation par XAFS a permis de déterminer les proportions des phases à base de Zn présentes en fonction du temps (les boîtes quantiques de ZnO et les précurseurs d'oxy-acétate de zinc n'ayant pas subi de réaction) ainsi que de révéler des transformations par paliers : i) augmentation rapide du nombre de points quantiques de ZnO (~47 %) au détriment des précurseurs ; puis ii) un régime transitoire sans augmentation du nombre de points quantiques de ZnO mais avec une augmentation des

diamètres révélée par les mesures UV-visible ; et enfin iii) une augmentation jusqu'à ~82 % du nombre de points quantiques au cours d'une période pendant laquelle les mesures UV-visible montrent une agrégation ou une forte croissance des particules. En mettant l'analyse SAXS en perspective avec les conclusions tirées de XAFS et des mesures UV-visible, il a été démontré que les processus par paliers qui se produisent lors de la formation des nanocristaux colloïdaux de ZnO sont : i) nucléation et croissance de points quantiques de ZnO ; ii) croissance d'agrégats compacts de points quantiques de ZnO suivie d'une croissance d'agrégats fractals décrite par un modèle d'agrégation limitée par la diffusion ; et enfin iii) nucléation secondaire et agrégation fractale.

→ **Contacts :** sandrap@iq.unesp.br
valerie.briois@synchrotron-soleil.fr
florian.meneau@synchrotron-soleil.fr
caetano@synchrotron-soleil.fr