

Avant-propos

Cet ouvrage s'inscrit dans la série des livres *Rayons X et Matière*. Il s'agit du quatrième livre de cet ensemble éditorial initié en 2006 et dont l'ambition est de présenter des revues de différents aspects de l'interaction rayonnement X-matière, qu'il s'agisse de développements instrumentaux, d'applications de l'étude de l'interaction rayons X et matière à un champ scientifique spécifique ou encore d'approches méthodologiques particulières. L'objectif global de la série est de fournir, dans un souci pédagogique, des synthèses de référence dans le domaine concerné. Ces chapitres sont rédigés par des auteurs reconnus et correspondent à des conférences invitées qui ont été présentées lors du colloque « Rayons X et Matière – RX2011 » qui s'est tenu fin novembre 2011 à Tours.

La même année que le lancement de la nouvelle édition du colloque « Rayons X et Matière », la France s'est dotée d'un nouvel outil pour explorer, à l'aide des rayons X, les propriétés de la matière. En effet, la source de rayonnement synchrotron SOLEIL, inaugurée en décembre 2006, est maintenant pleinement disponible. Elle permet tout à la fois de répondre à une demande toujours croissante de « temps de faisceau » et aussi de pousser plus loin dans certaines directions l'exploration de la matière. Nous avons voulu que cette quatrième édition du livre « Rayons X et Matière » soit fortement axée sur l'utilisation du rayonnement synchrotron dans la continuité du troisième ouvrage qui présentait une vue générale des possibilités.

Ce livre comporte huit chapitres qui abordent les sources de rayons X, la diffraction, la diffusion et l'absorption des rayons X et aussi un hommage à André Naudon, directeur de recherche retraité du CNRS, qui nous a quittés au moment de la tenue du colloque. Depuis l'apparition des sources synchrotrons dites de 3^e génération, il est possible à l'aide d'éléments d'insertion d'obtenir des faisceaux particulièrement cohérents. Le premier chapitre détaille ces possibilités en allant des sources de laboratoires aux très récents lasers à électrons libres mieux connus sous le terme anglais

d'XFEL (*X-ray Free Electron Laser*). L'auteur présente un focus particulier des possibilités offertes dans ce domaine par la ligne « Cristal » du synchrotron national de troisième génération, SOLEIL.

Dans les domaines angulaires typiquement inférieurs à 5° pour la longueur d'onde du cuivre ou proche du faisceau direct en transmission, c'est la diffusion des rayons X aux petits angles ou diffusion centrale des rayons X qui est reine. Le second chapitre dresse le portrait de cette vieille dame qui a connu ses heures de gloires dans les années 1960 avec un grand physicien d'Orsay, André Guinier (un autre André !) qui a donné son nom aux zones dites Guinier-Preston bien connues des métallurgistes et qui continuent de susciter de nombreux travaux dans des domaines très variés. L'auteur, qui a une longue expérience en la matière, en présente le principe et l'illustre par quelques applications bien choisies parmi les matériaux de taille nanométrique. Qu'il s'agisse de films minces (dont l'épaisseur est inférieure à 250 nm), de nanoparticules dures ou d'objets tels que les micelles de tensio-actifs ou encore de nano-objets déposés sur des substrats ou parfaitement organisés dans des films minces, les techniques de diffusion aux petits angles sont incontournables pour appréhender de façon non destructive les caractéristiques morphologiques et l'organisation interparticulaire à l'échelle nanométrique de ces matériaux.

L'analyse structurale de matériaux très divers, cristallisés ou amorphes, a connu un essor considérable dans les années 1970 avec, grâce aux sources de rayonnement synchrotron, le développement fulgurant de l'absorption des rayons X (ou XAS en anglais pour *X-ray Absorption Structure* qui se décline en EXAFS – *Extended X-ray Absorption Fine Structure* – ou XANES – *X-ray Absorption Near Edge Structure*). Le troisième chapitre retrace cette épopée en donnant les fondements de cette approche extrêmement riche tant du point de vue de l'ordre local dans la matière que de sa structure électronique. L'auteur donne ici l'essentiel des idées générales pour aborder ce domaine sans tomber dans une revue exhaustive qui aurait nécessité à elle seule plusieurs livres. En effet, cette spectroscopie d'absorption connaît un succès sans cesse croissant dans des domaines aussi variés que la biophysique, la chimie de coordination, la chimie du solide et la physique des matériaux. Néanmoins, l'interprétation des transitions intra-atomiques et de la diffusion multiple que l'on rencontre aux basses énergies reste une question ouverte.

La tomographie est en passe de devenir une grande technique industrielle de contrôle non destructif (CND). Née, comme l'EXAFS, dans les années 1970 dans le domaine de l'imagerie médicale, cette technique est maintenant largement utilisée dans des domaines très variés allant des matériaux du patrimoine aux verres industriels par exemple. On la retrouve sur tous les anneaux synchrotron combinée à de l'analyse élémentaire par fluorescence et de l'analyse structurale par diffraction.

Elle permet ainsi une description chimique et structurale en trois dimensions du matériau mais nécessite des temps de traitement des données associés aux développements d'algorithmes performants qui peuvent représenter parfois plusieurs mois de travail alors que la prise de données n'est que de quelques jours. Dans ce chapitre 4, l'auteur dresse un panorama de la tomographie dite de laboratoire pour un usage industriel et ceci dans un esprit d'ingénierie des matériaux, où par exemple les défauts sont recherchés pour interpréter les défaillances. Les avancées technologiques concernant la tomographie elle-même (détections, traitement numérique) sont abordés. Elles ont très certainement bénéficiés des développements instrumentaux et méthodologiques remarquables menés sur les lignes de lumière synchrotron.

Les chimistes du solide sont souvent confrontés à des états complexes situés quelque part entre l'ordre parfait et le désordre absolu. Grâce aux évolutions techniques des instruments de diffraction des rayons X en laboratoire et sur rayonnement synchrotron, il est aujourd'hui possible d'observer des signaux très faibles et ce jusqu'à des résolutions très élevées et ainsi de déterminer, au moins partiellement, cette complexité structurale. Ce chapitre 5 présente dans un premier temps le formalisme de cristallographie dans des espaces à n dimensions et la façon de déterminer, à partir de ce formalisme, la structure moyenne de ces cristaux aperiodiques dans l'espace à trois dimensions. Des exemples concrets viennent par la suite illustrer ces concepts et démontrer la pertinence de leur utilisation.

Un autre enjeu important en chimie du solide réside dans l'étude de la structure de matériaux conducteurs ioniques qui présentent des structures non stœchiométriques en oxygène, souvent déficitaires en ions oxyde ou capables d'en insérer des surnuméraires en position interstitielle. Ce chapitre 6 relate l'apport de la diffraction des rayons X pour l'identification de solutions solides, de la spectroscopie d'absorption des rayons X pour l'identification de l'environnement local autour d'un atome et finalement de la diffraction des neutrons comme outils complémentaires pour la compréhension des mécanismes de diffusion des ions oxyde dans de telles structures. L'auteur souligne enfin qu'une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu en conditions opératoires passe par des études *in situ* en fonctionnement.

Dans le chapitre 7, on change de domaine pour aborder un problème métallurgique majeur qui concerne la mise en forme des matériaux métalliques. Dans ce processus, le contrôle des propriétés d'emploi passe par un meilleur contrôle des étapes de transformation microstructurale de ces matériaux et notamment de leur anisotropie, que l'on peut vouloir renforcer ou, à l'inverse, minimiser. La texture cristallographique constitue une des principales sources d'anisotropie des matériaux métalliques. L'auteure définit tout d'abord les mécanismes élémentaires intervenant dans la recristallisation, puis propose des définitions de l'énergie stockée afin de voir ensuite comment mesurer cette énergie par diffraction des rayons X afin de l'incorporer dans les modèles de recristallisation.

Le dernier chapitre fait le point sur l'étude des contaminants métalliques dans l'environnement. Afin d'aller plus loin dans la compréhension des effets toxiques et des mécanismes de détoxification mis en jeu par l'organisme, il est primordial d'obtenir des informations sur la spéciation et la localisation des métaux et de certains métalloïdes une fois qu'ils ont été incorporés dans les organismes. Pour répondre à ces questions, différentes techniques d'imagerie et de spectroscopie des rayons X sont utilisées.

René GUINEBRETÈRE
Philippe GOUDEAU