

# Spectroscopie d'absorption des rayons X

XAS : X-ray Absorption Spectroscopy

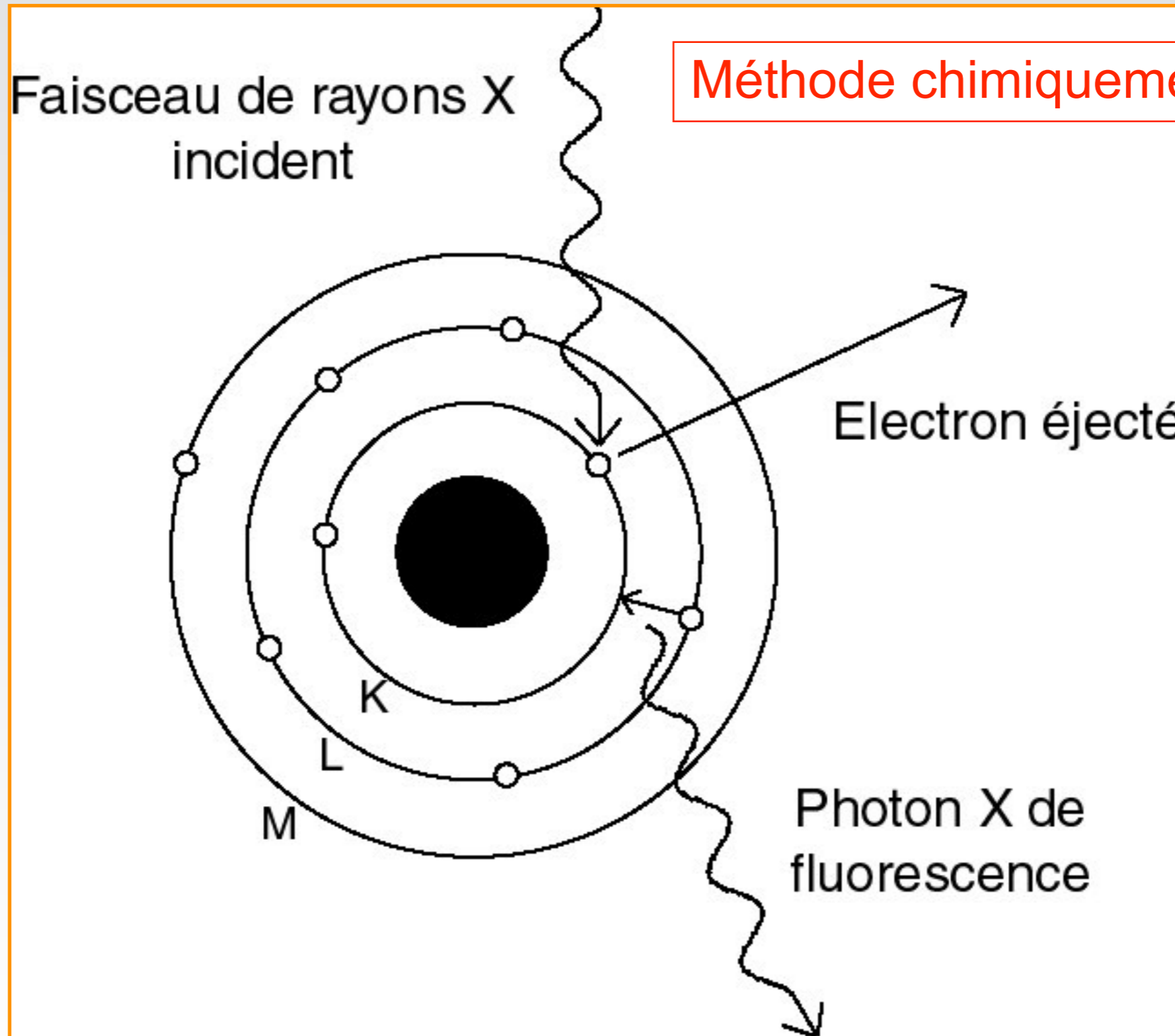
XAFS : X-ray Absorption Fine Structure

# 1 - Principes

Interaction Rayonnement-Matière

Relation d'Einstein

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$



Méthode chimiquement sélective

Faisceau de rayons X incident

Electron éjecté

Photon X de fluorescence

M  
L  
K

## Relation d'Einstein

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

avec :

**Constante de Planck :  $h = 6,62606957 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{kg/s}$**

**Célérité de la lumière :  $c = 299\,792\,458 \text{ m/s}$**

et quelques ordres de grandeur :

**5 000 eV = 0.247 nm**

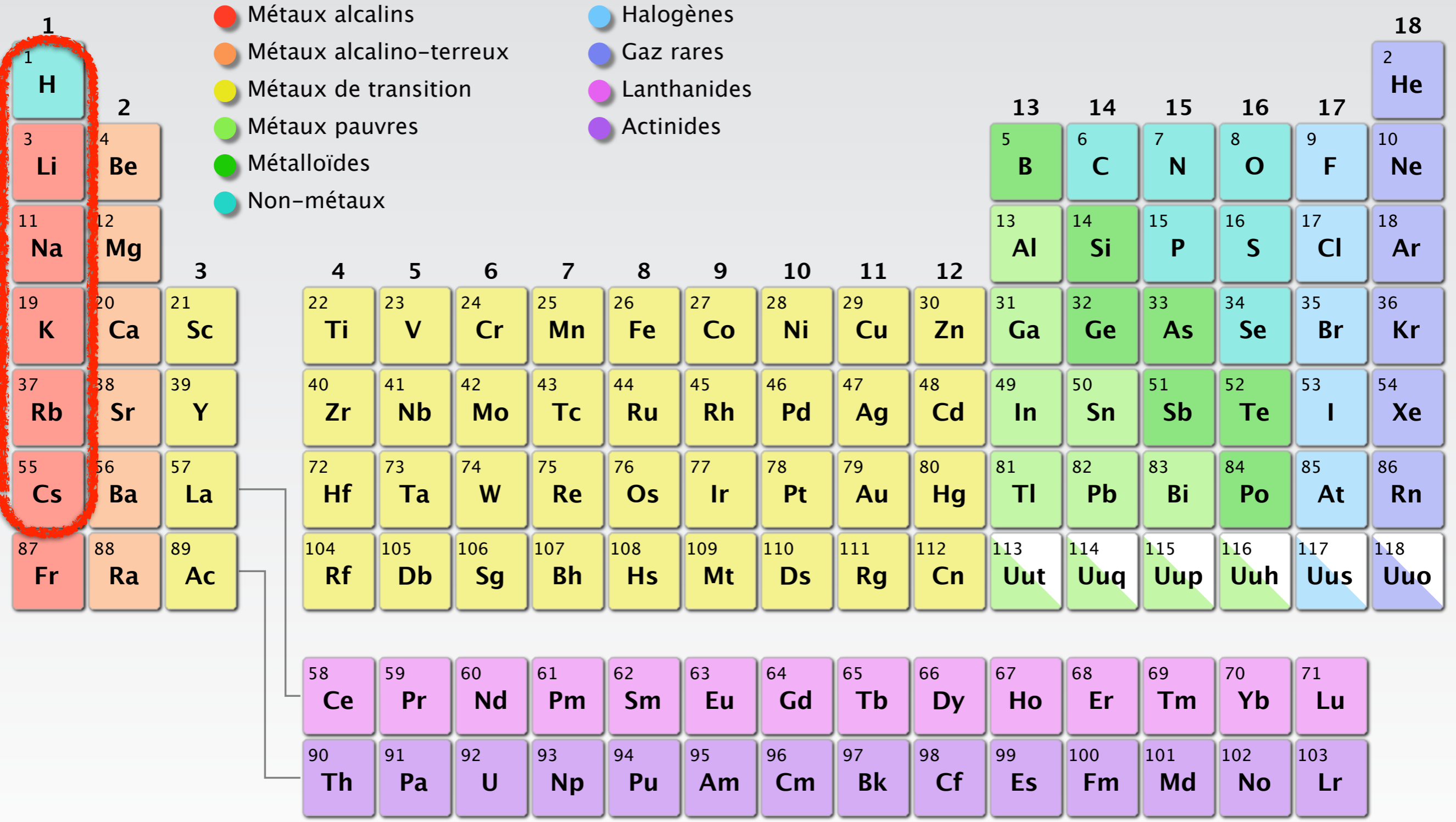
**7 000 eV = 0.177 nm**

**10 000 eV = 0.124 nm**

**15 000 eV = 0.083 nm**

**20 000 eV = 0.062 nm**

longueurs d'onde visible : 380 nm (violet) - 750 nm (rouge)



**Energie de liaison** : énergie nécessaire pour dissocier un système de particules en interaction

		Energie de liaison (eV)					
Label	spin-orbite (ls)	H	Li	Na	K	Rb	Cs
K	1s	13.6	54.7	1070.8	3608.4	15200	35985
L-I	2s			63.5	378.6	2065	5714
L-II	2p 1/2			30.4	297.3	1864	5359
L-III	2p 3/2			30.5	294.6	1804	5012
M-I	3s				34.8	326.7	1211
M-II	3p 1/2				18.3	248.7	1071
M-III	3p 3/2				18.3	239.1	1003
M-IV	3d 3/2					113	740.5
M-V	3d 5/2					112	726.6
N-I	4s					30.5	232.3

# Etude de la structure fine de l'absorption près du seuil =>

- § Nécessité d'une résolution  $\ll$  eV
- § Nécessité d'une forte intensité pour obtenir un rapport signal/bruit satisfaisant
- § Nécessité d'utiliser le synchrotron

# 2 - Mesures

Rayonnement synchrotron



# European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble) 1994 - 6 GeV



Advanced Photon Source (APS, Chicago)  
1993 - 7 GeV



SPring 8 (Japan)  
1997 - 8 GeV



# SOLEIL (Gif-sur-Yvette)

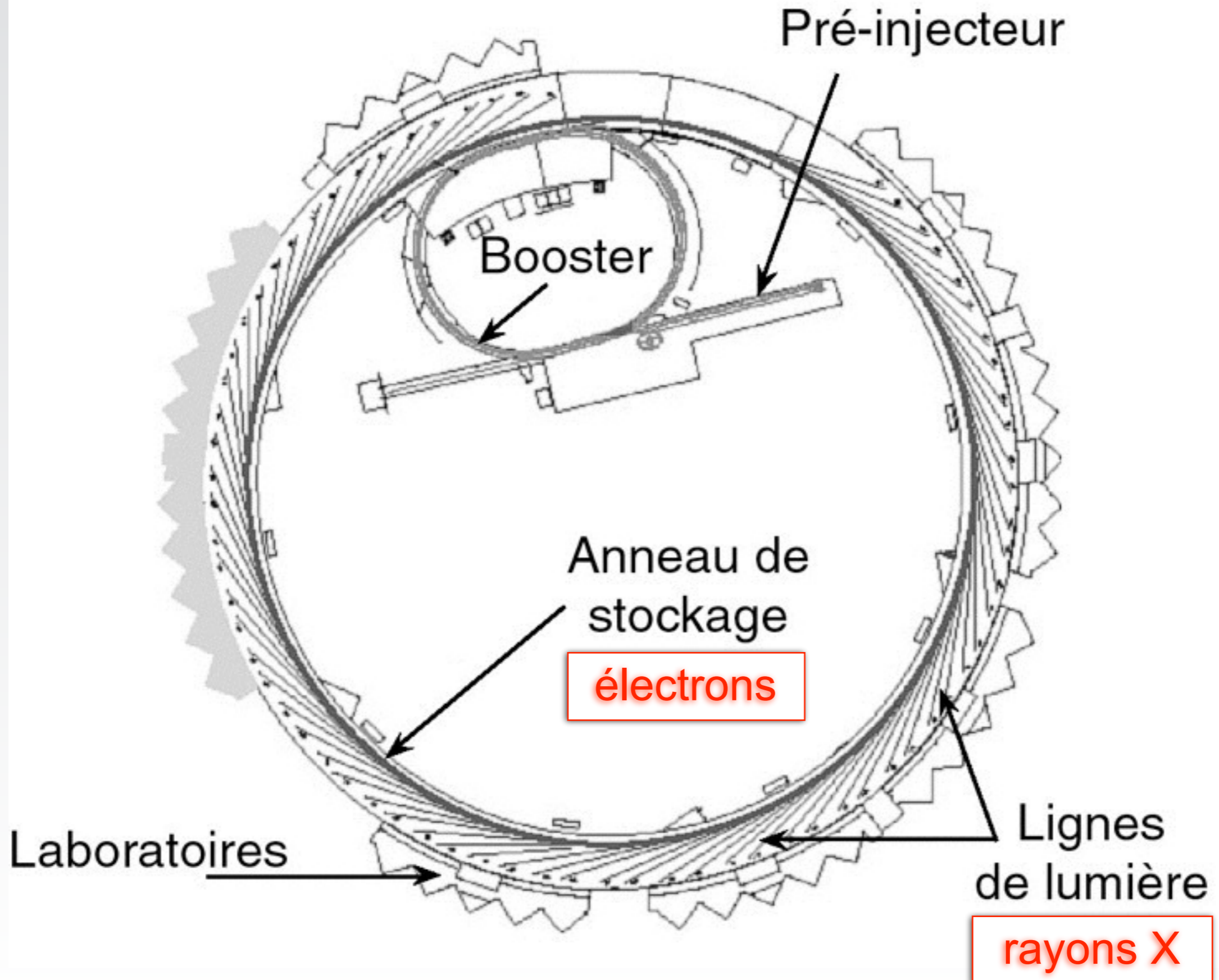
2006 - 3 GeV

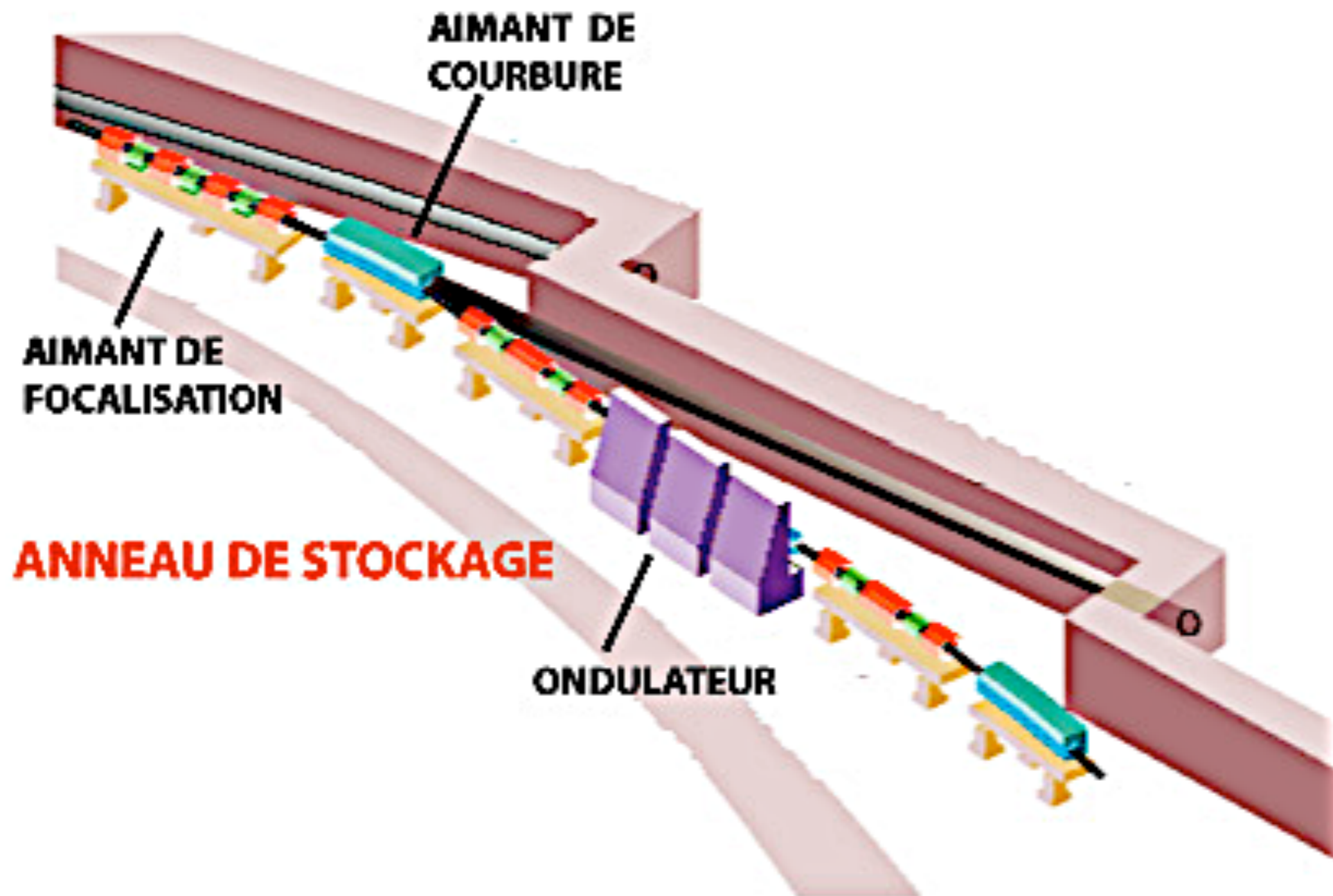


ALBA (Barcelone)  
2012 - 3 GeV

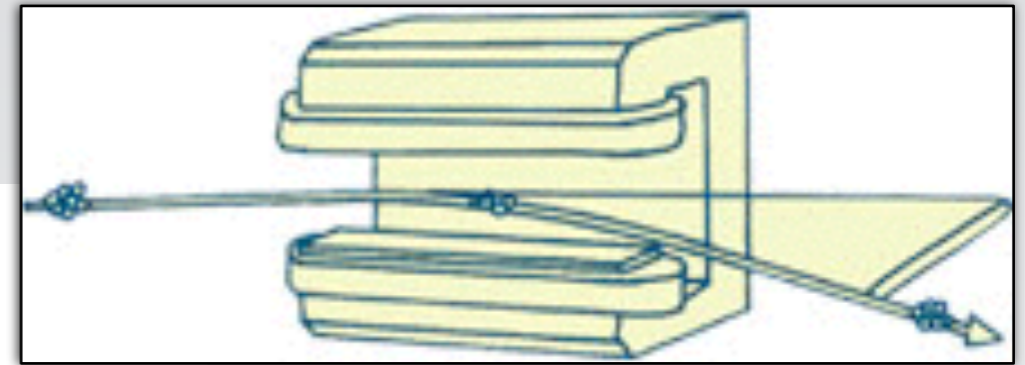
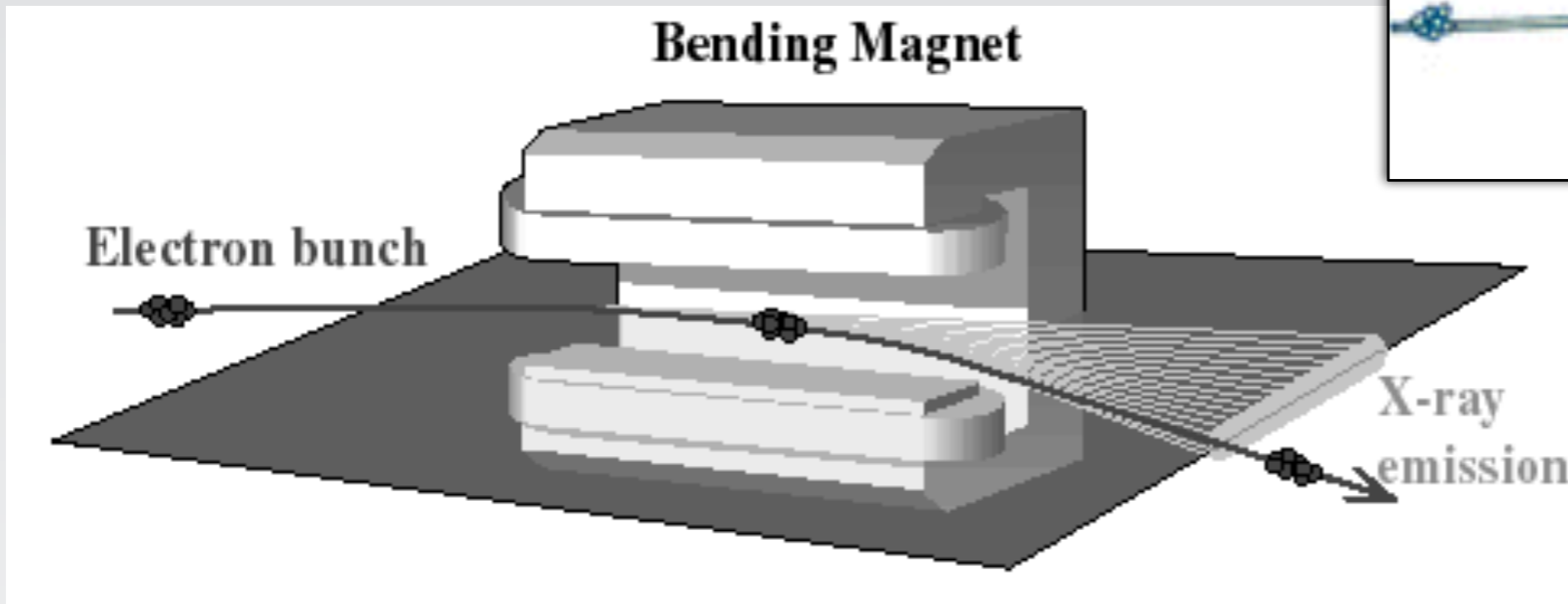


# Synchrotron

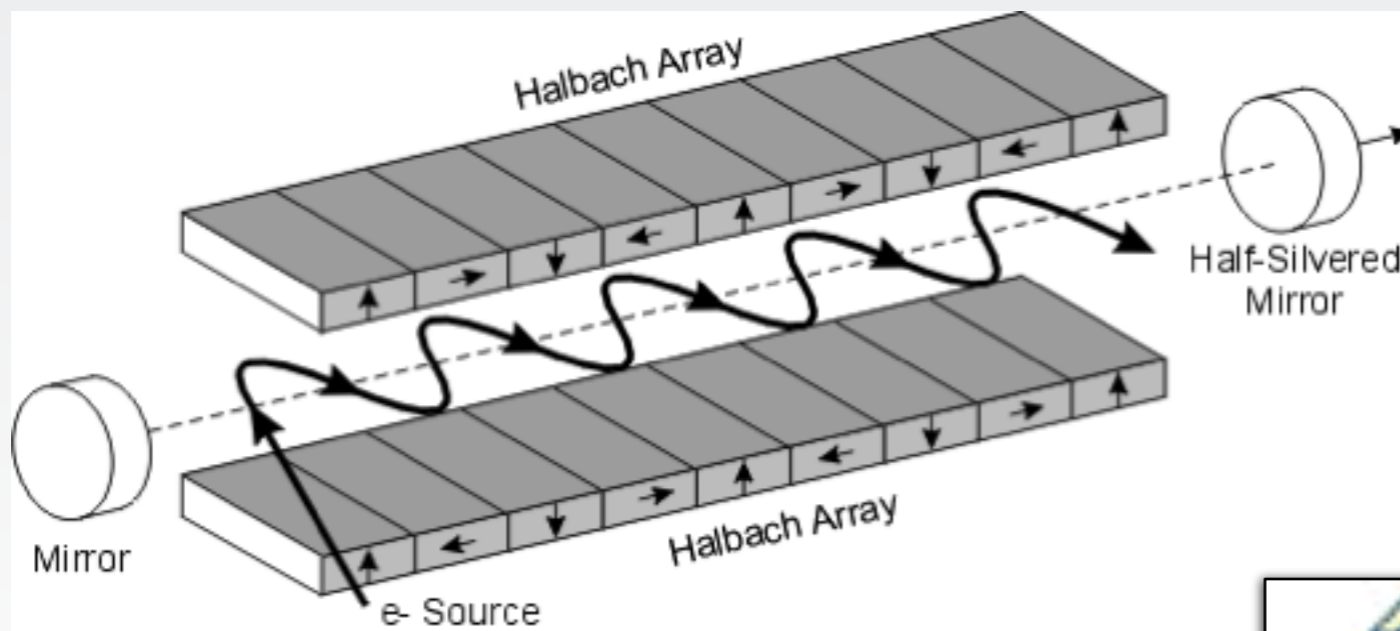




# Aimants de courbure (Bending Magnets)



**rayonnement  
de freinage  
=  
rayonnement  
synchrotron  
=  
bremsstrahlung**



Wigglers - Onduleurs (undulators) :  
différentes périodes d'oscillation







Aimant de courbure

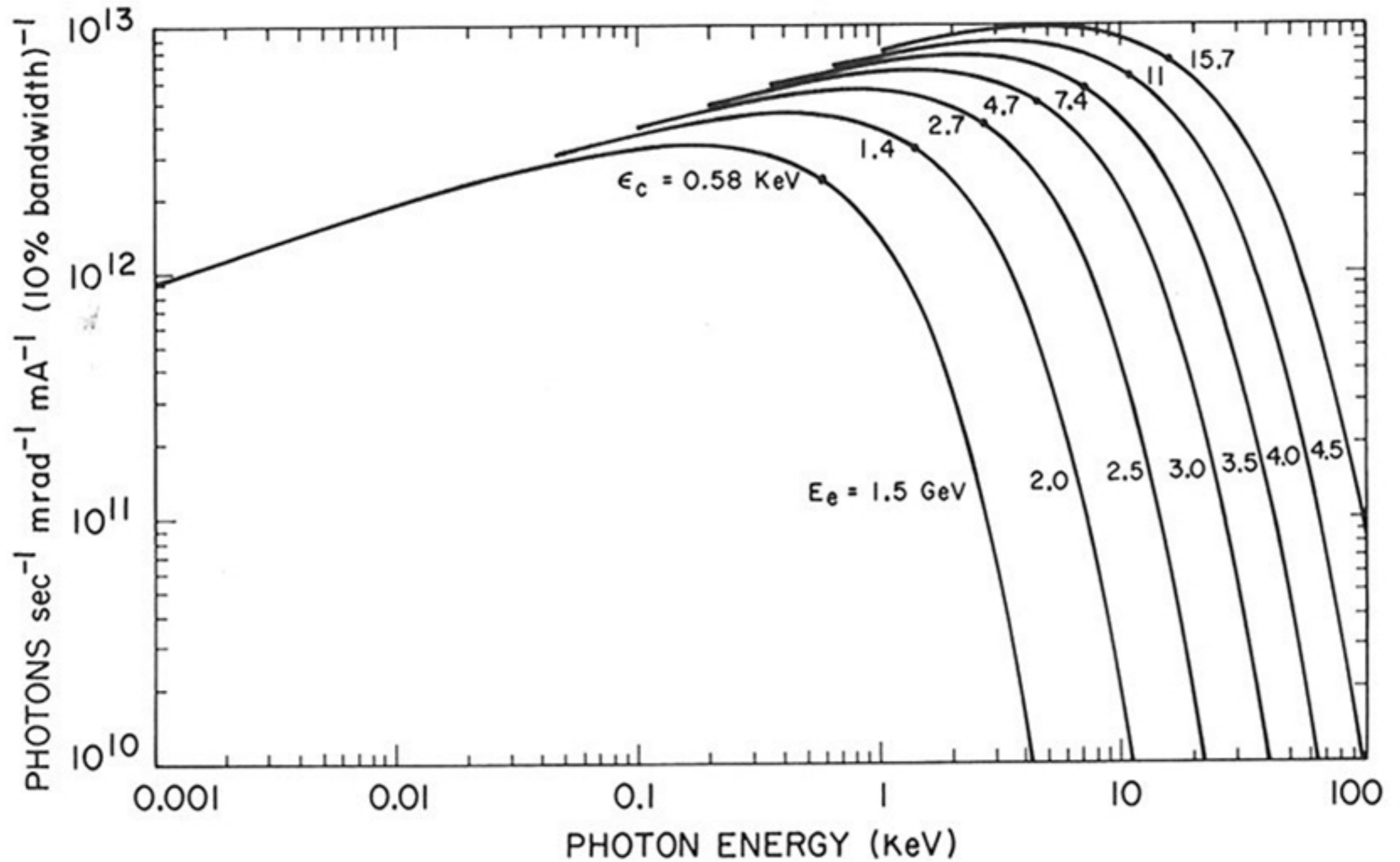


Onduleur

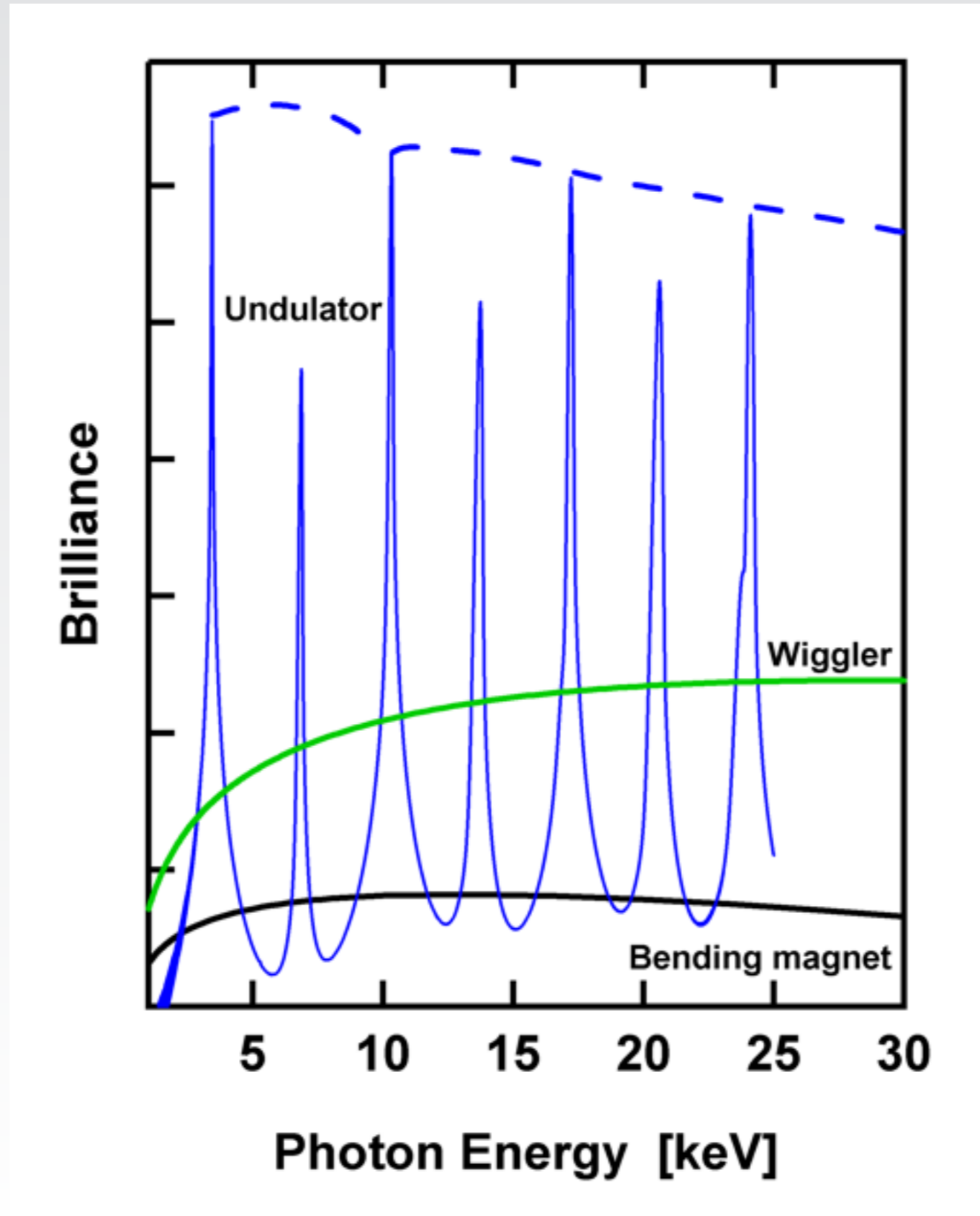


Wiggler

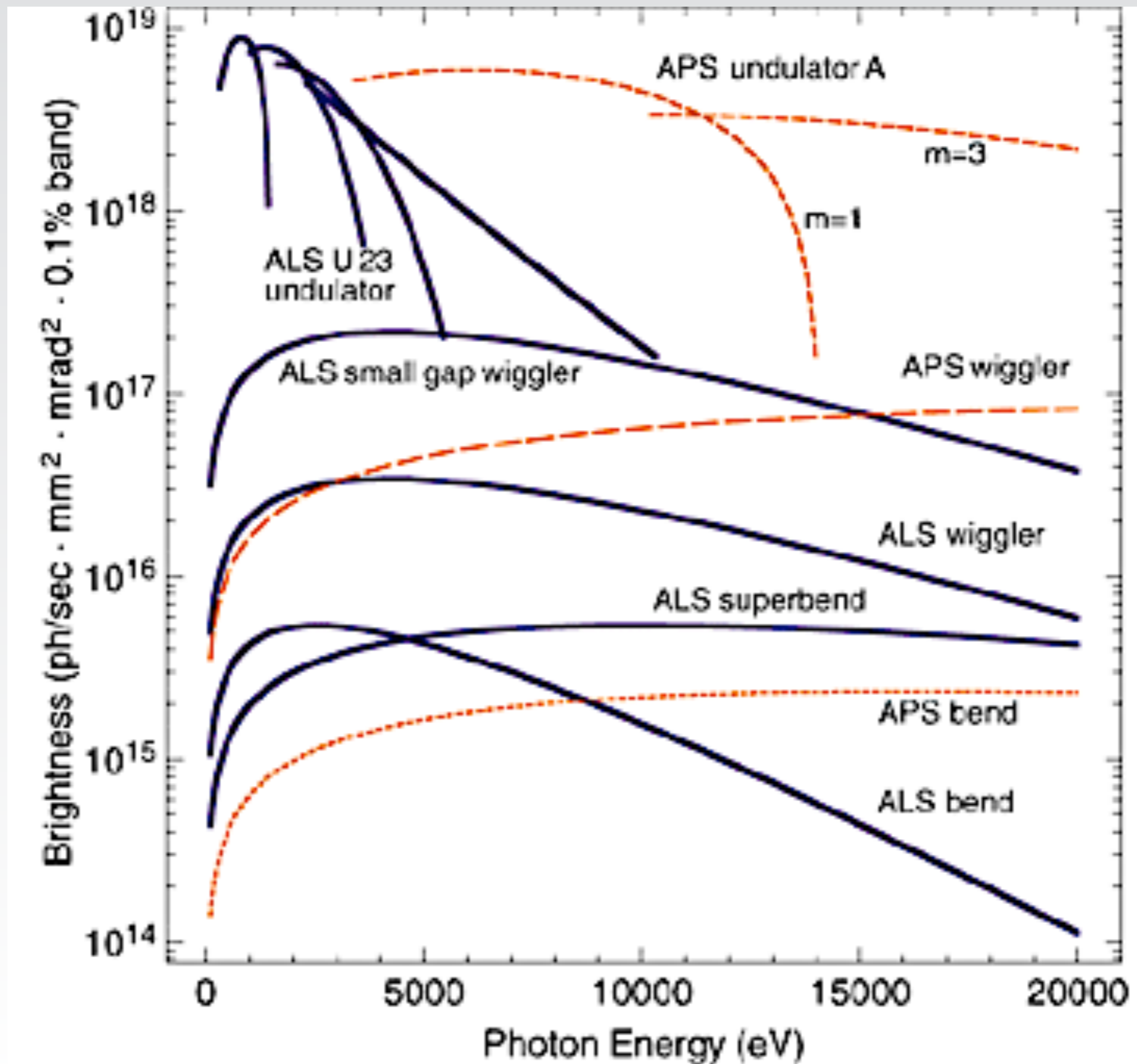
# Emission de radiation synchrotron en fonction de l'énergie du faisceau d'électron



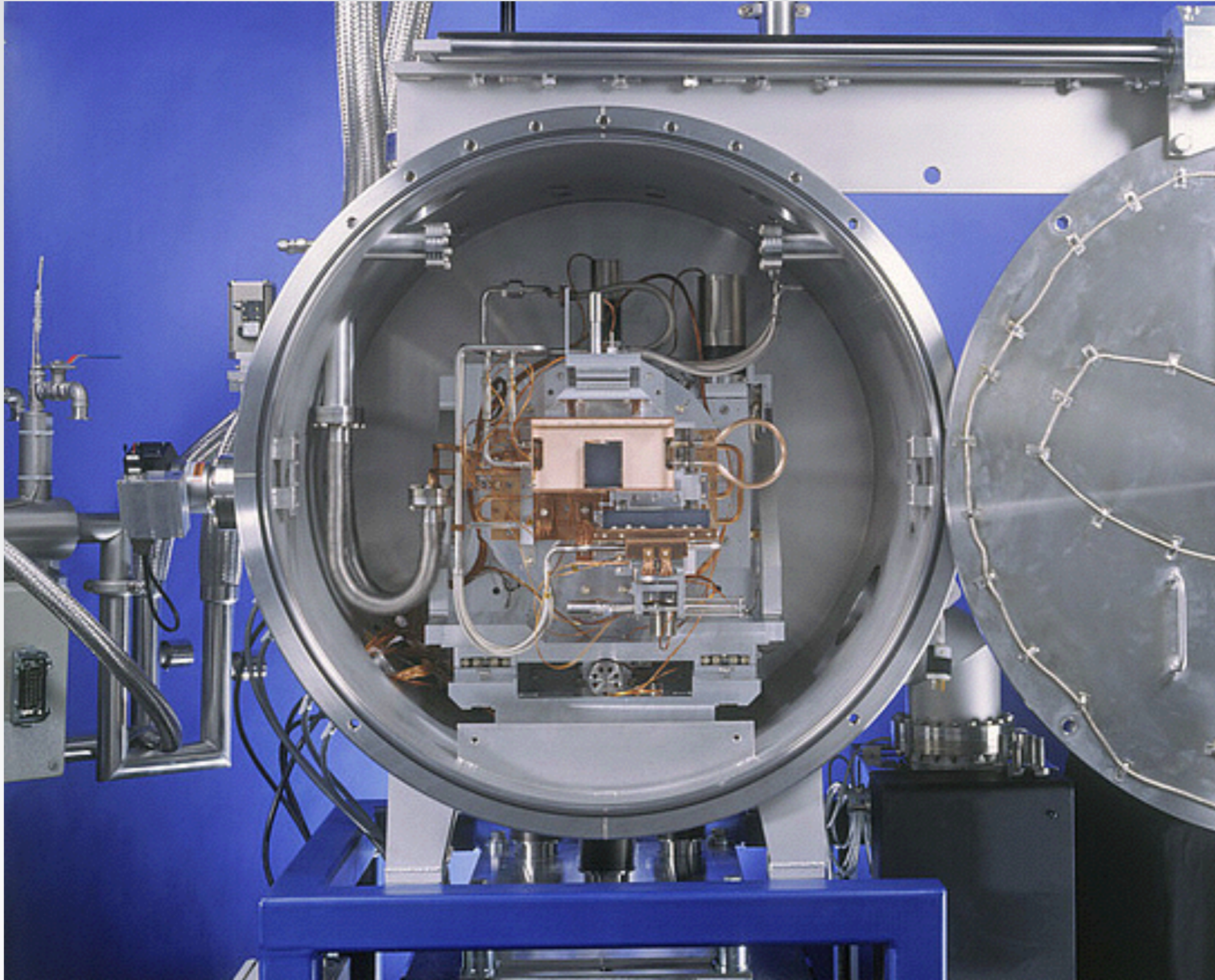
# Représentation schématique du rayonnement synchrotron polychromatique selon le type de source



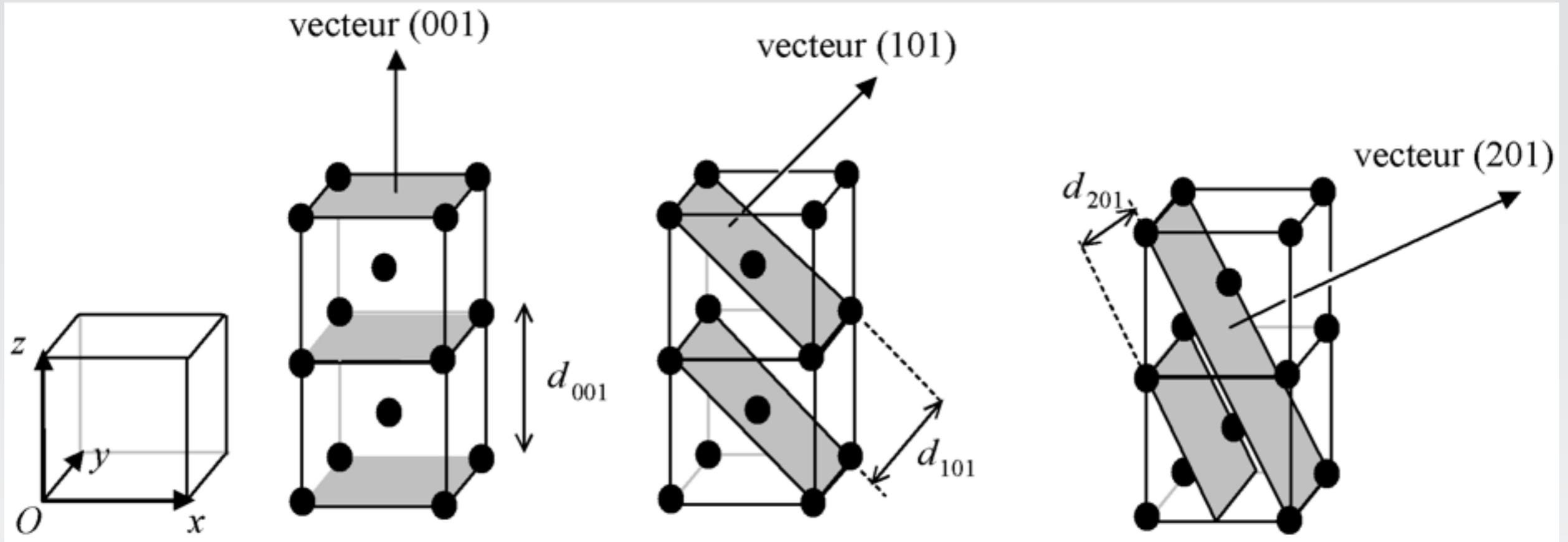
# Exemples de différentes sources de rayonnement



# Monochromateurs à deux cristaux

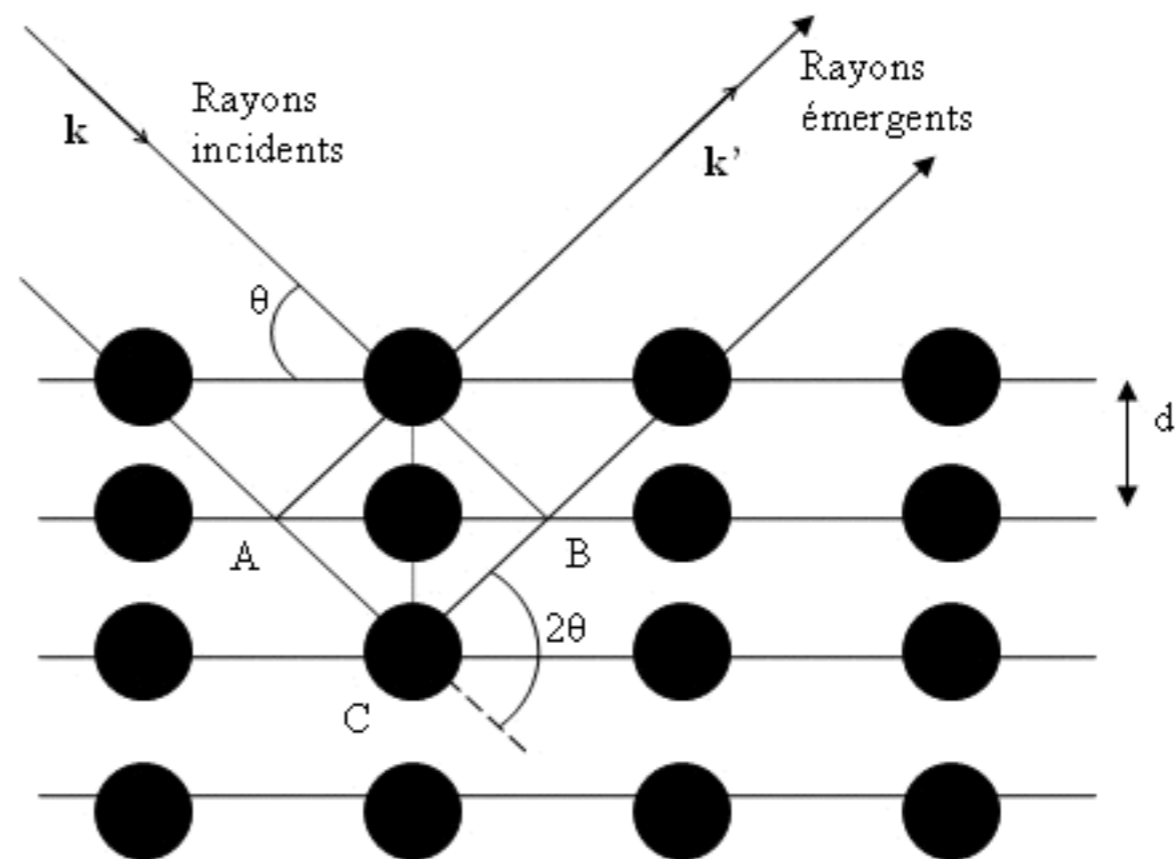


# Distances réticulaires



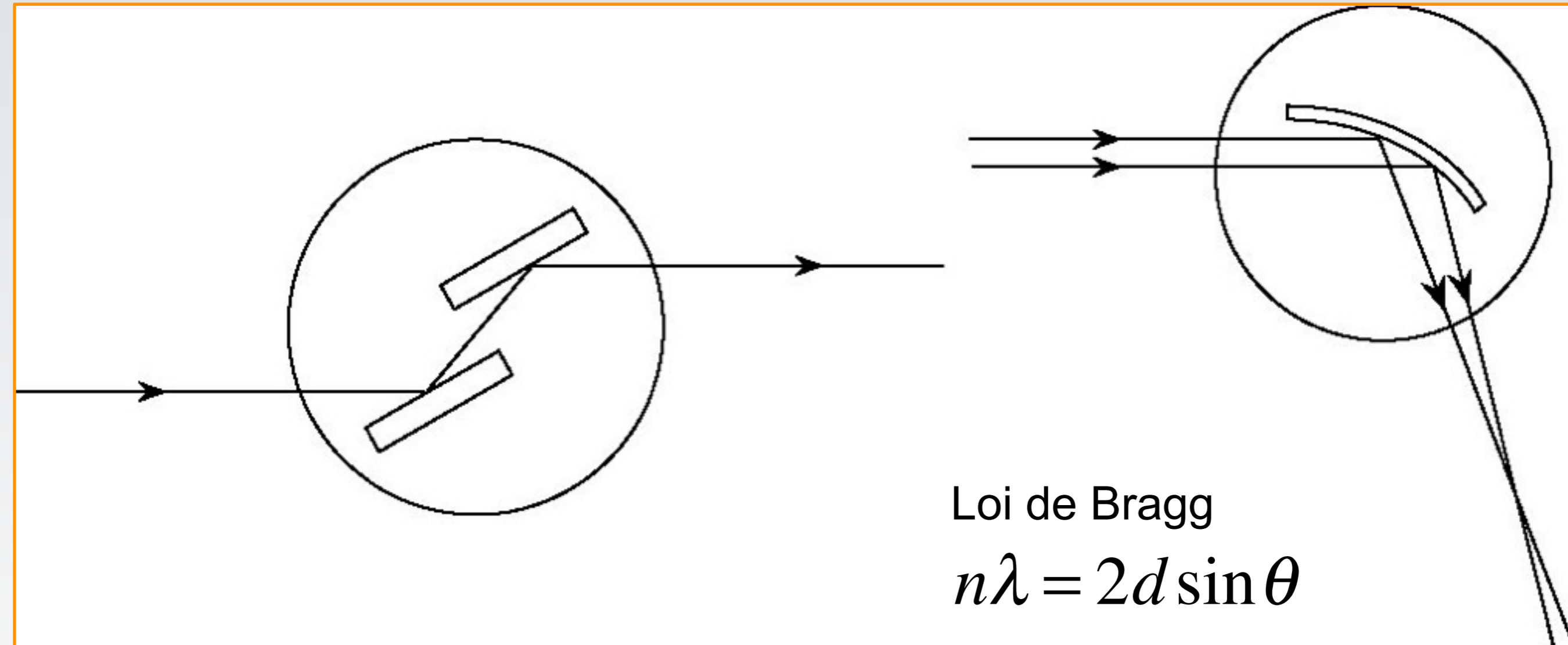
Loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$



Monochromateur  
2 cristaux

Polychromateur  
dispersif



Si(111) => "flux"

Si(220) => *intermédiaire*

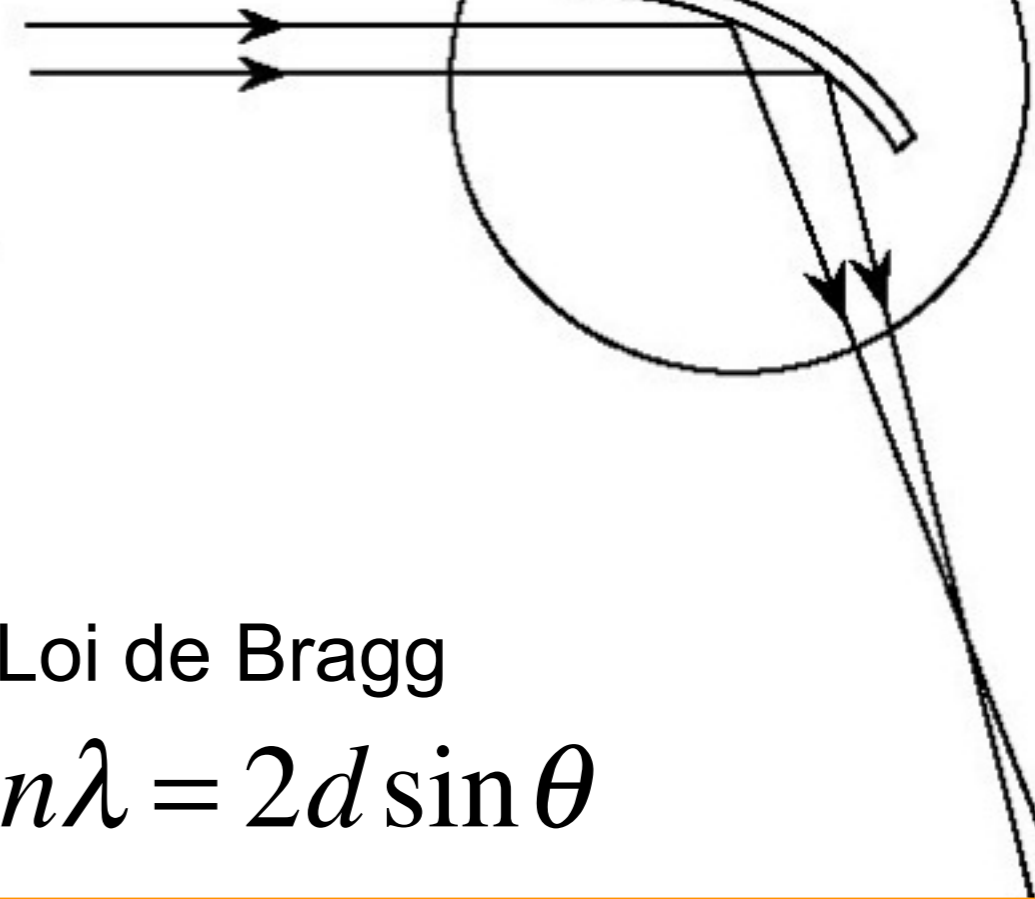
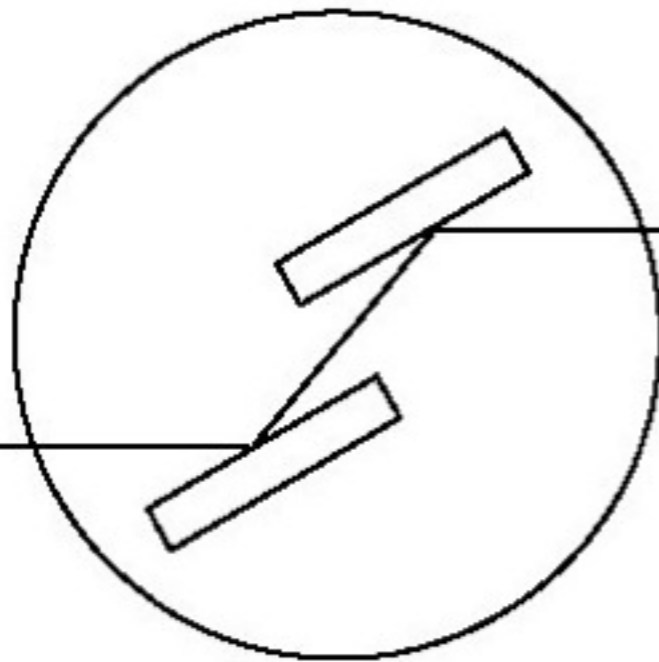
Si(311) => "résolution"

Autres types de cristaux pour les X « mous » (faible énergie)

Monochromateur  
2 cristaux

Polychromateur  
dispersif

mesure sur  $\Delta\theta \Leftrightarrow \Delta\lambda \Leftrightarrow \Delta E$



Loi de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Si(111) => "flux"

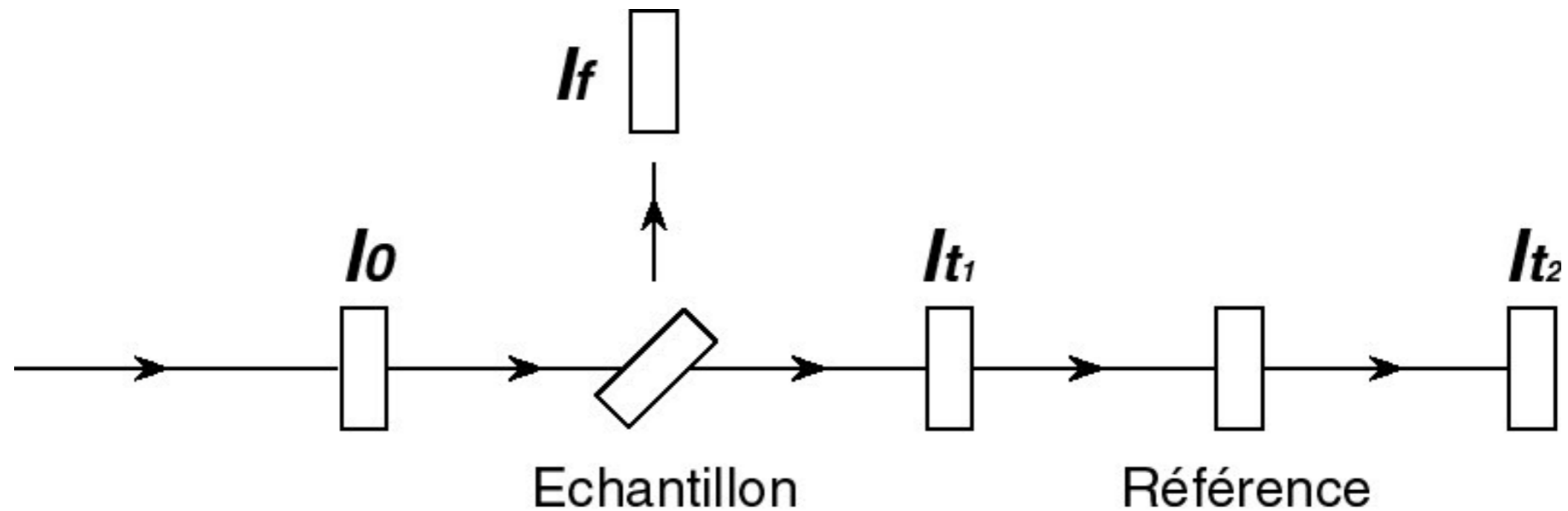
Si(220) => *intermédiaire*

Si(311) => "résolution"

Autres types de cristaux pour les X « mous » (faible énergie)



# Coefficient d'absorption linéaire (loi de Beer-Lambert)



$$\mu(E) \cdot x = \ln \left( \frac{I_0(E)}{I_t(E)} \right)$$

$$\mu(E) = \frac{I_f(E)}{I_0(E)}$$

## Définition de l'absorbance

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right)$$

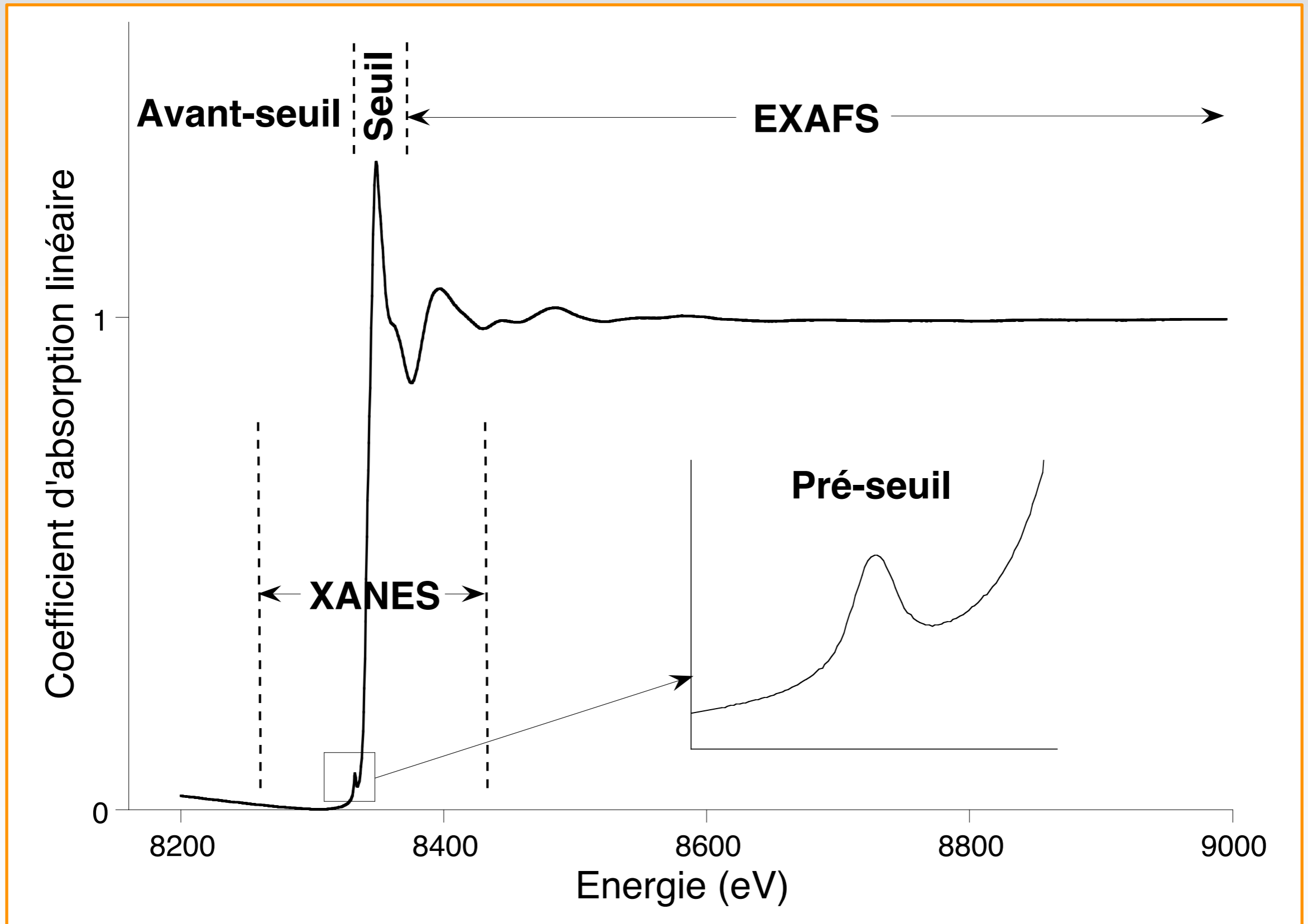
## Propriété d'additivité de la loi de Beer-Lambert

$$A = \sum_{i=1}^n A_i (x_i \cdot C_i)$$

À une longueur d'onde donnée  $\lambda$ , l'absorbance  $A$  d'un mélange de  $n$  espèces absorbantes est la somme des absorbances individuelles

# Spectre d'absorption

*seuil K du nickel*

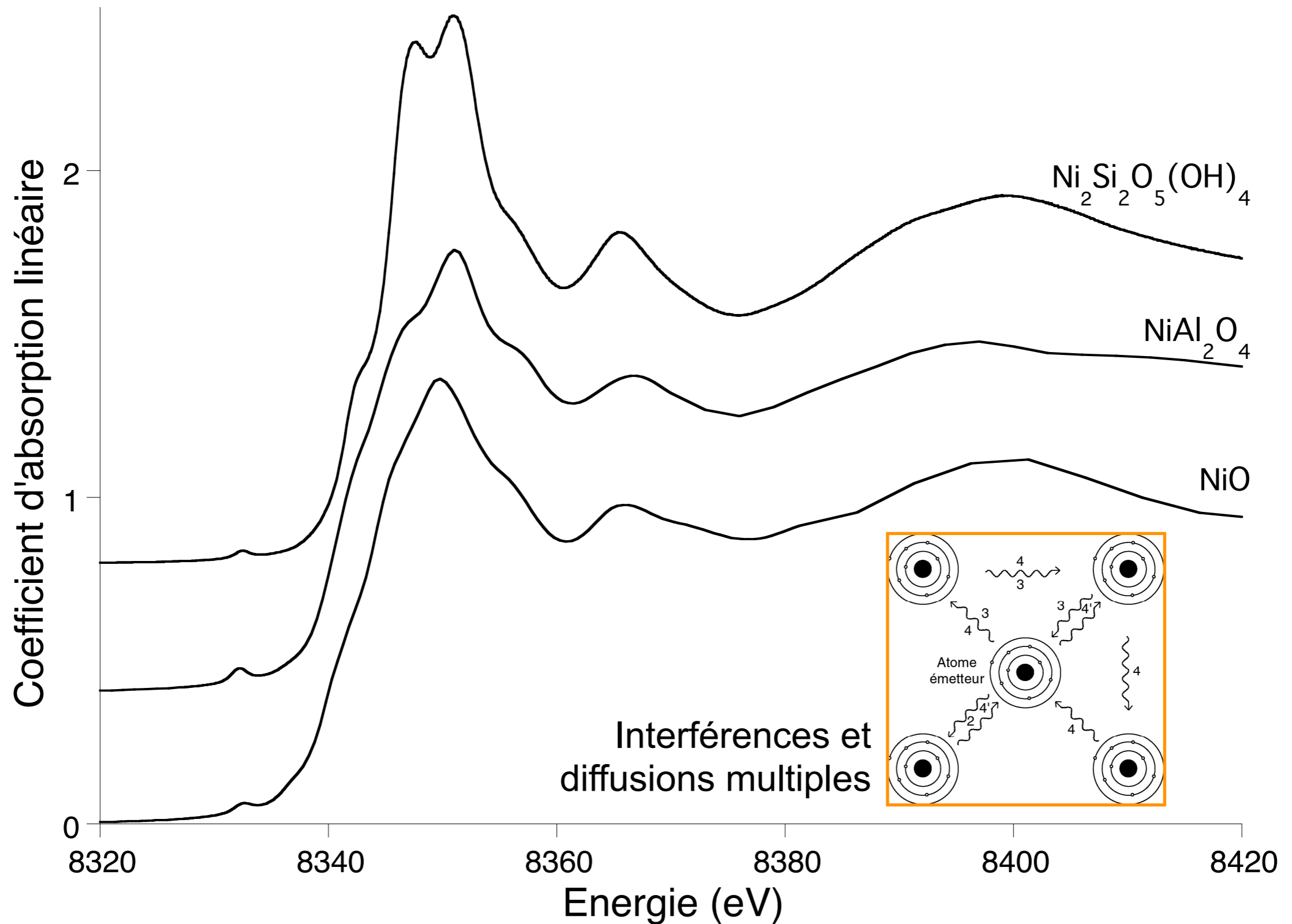


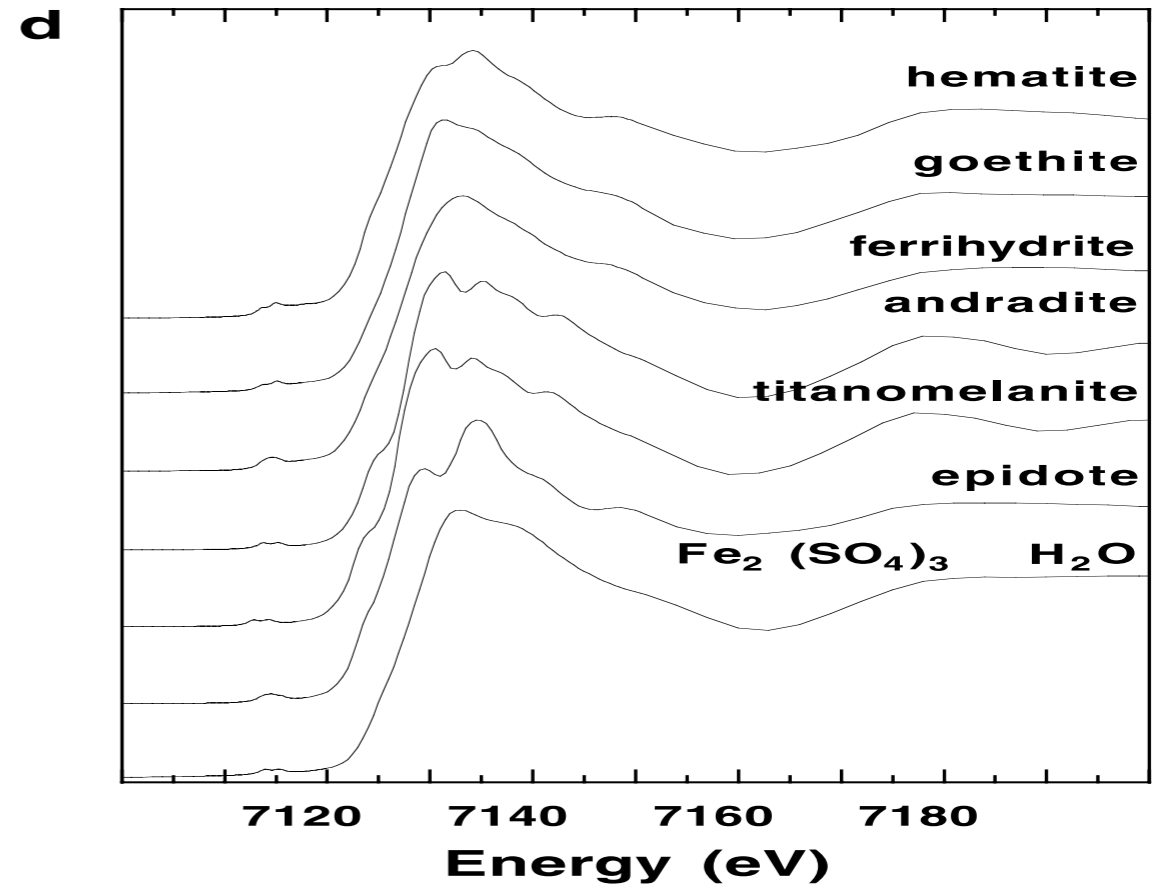
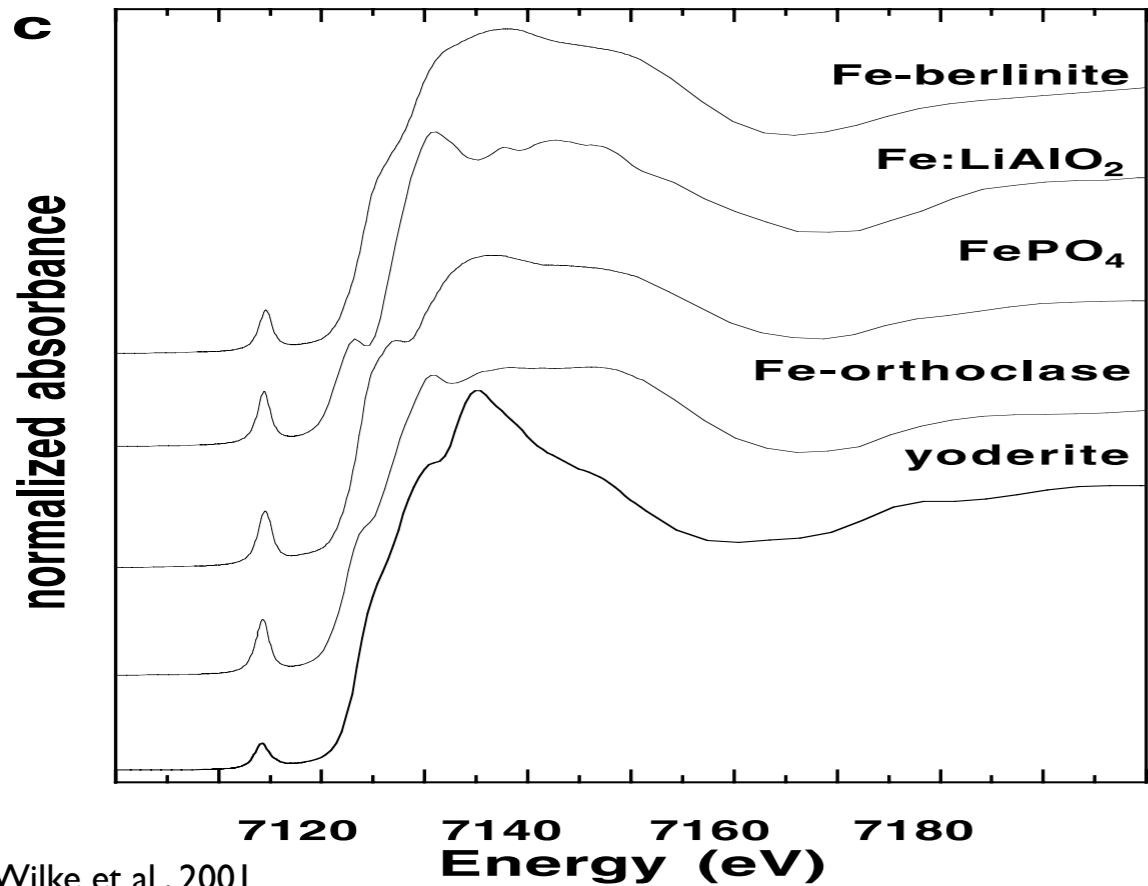
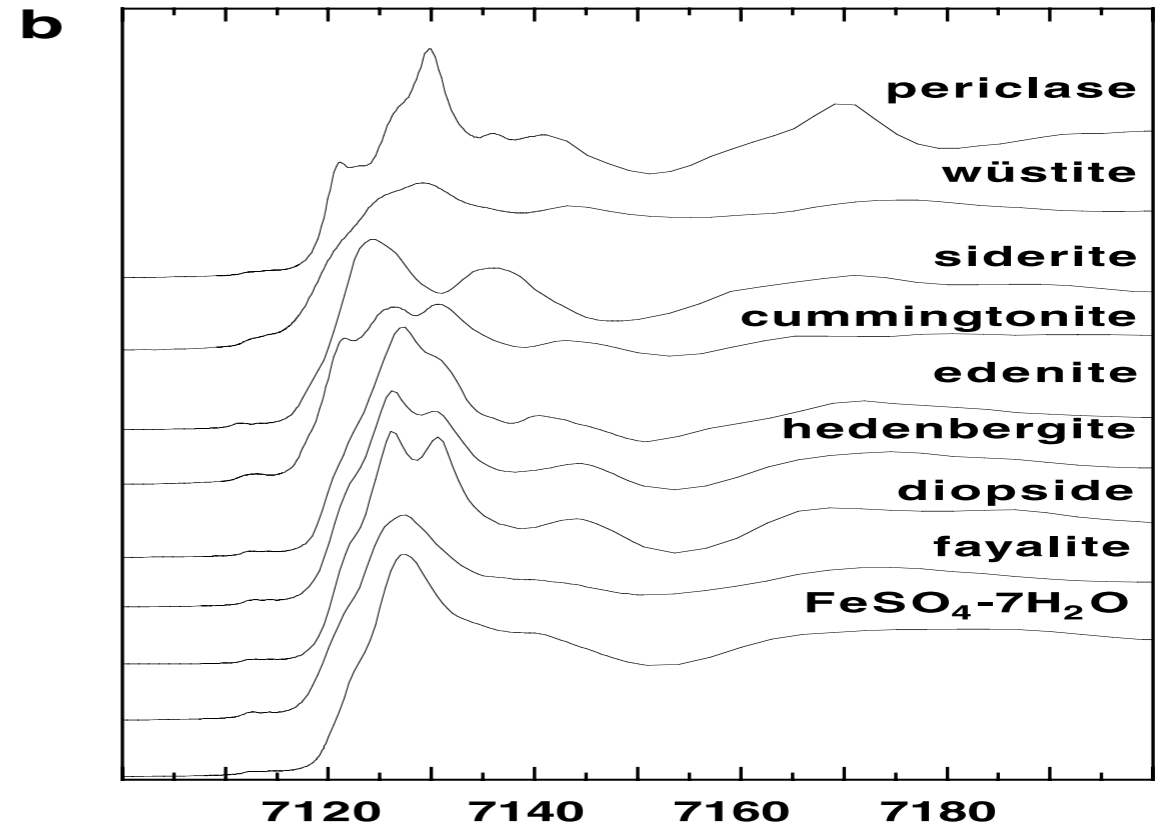
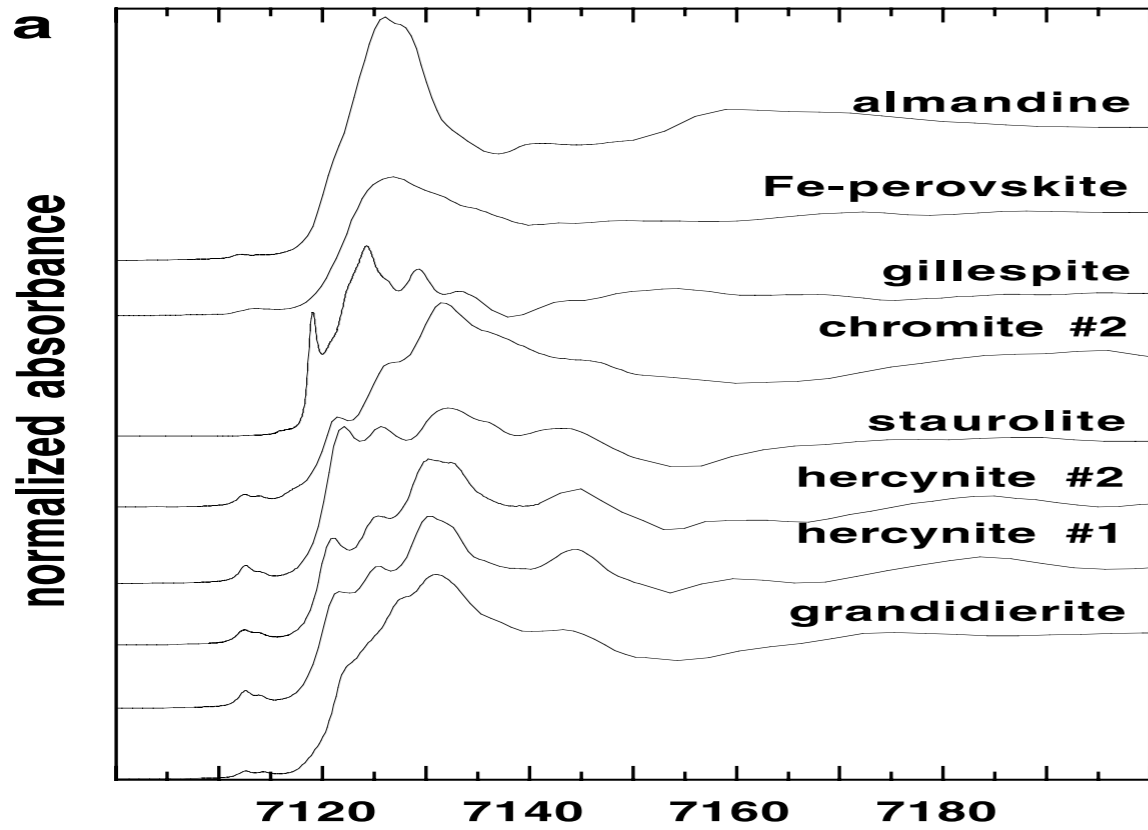
# 3 - Spectres XANES

(X-ray Absorption Near Edge Structure)

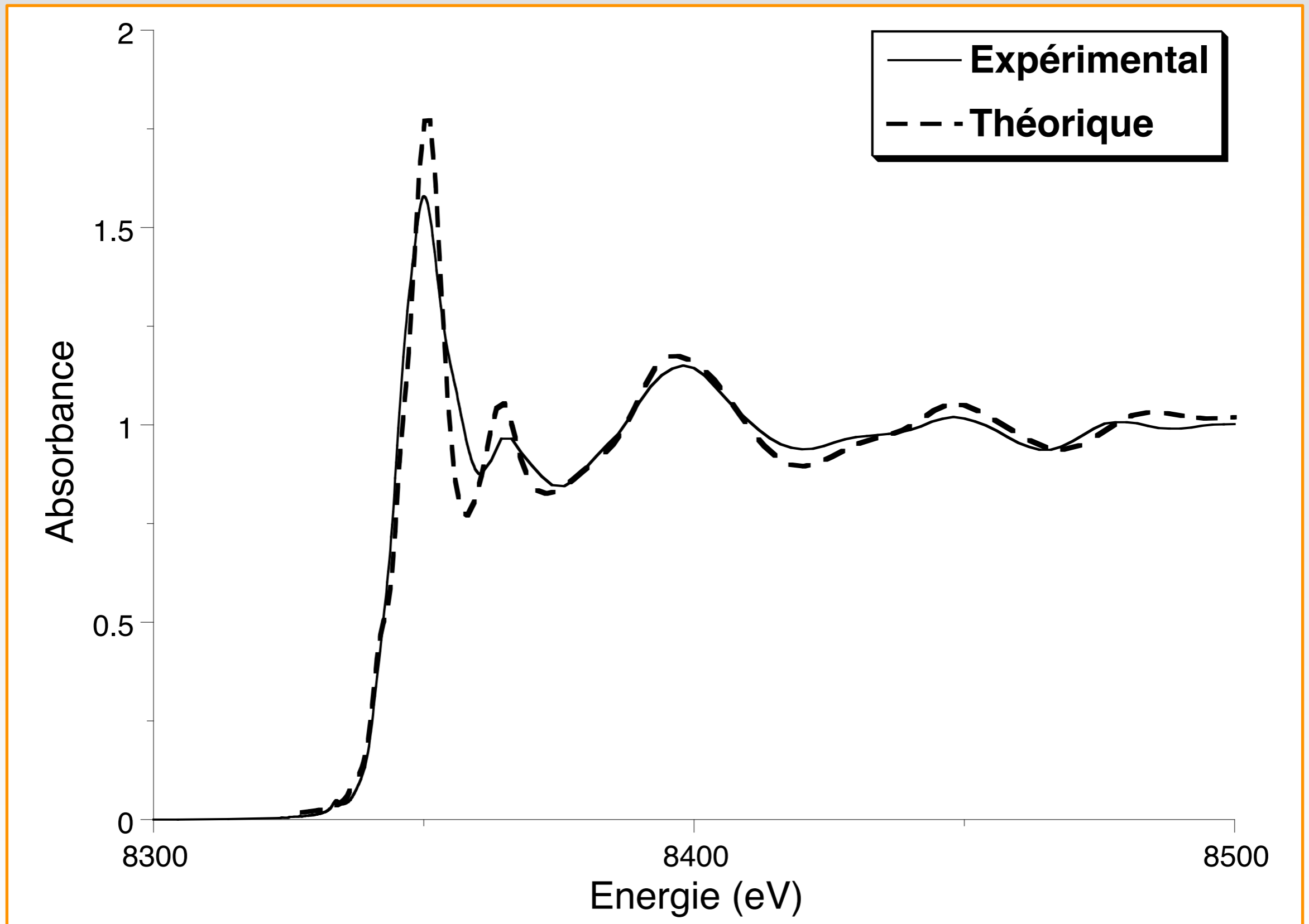
# 1 - Identification de phases

signature spectrale complexe

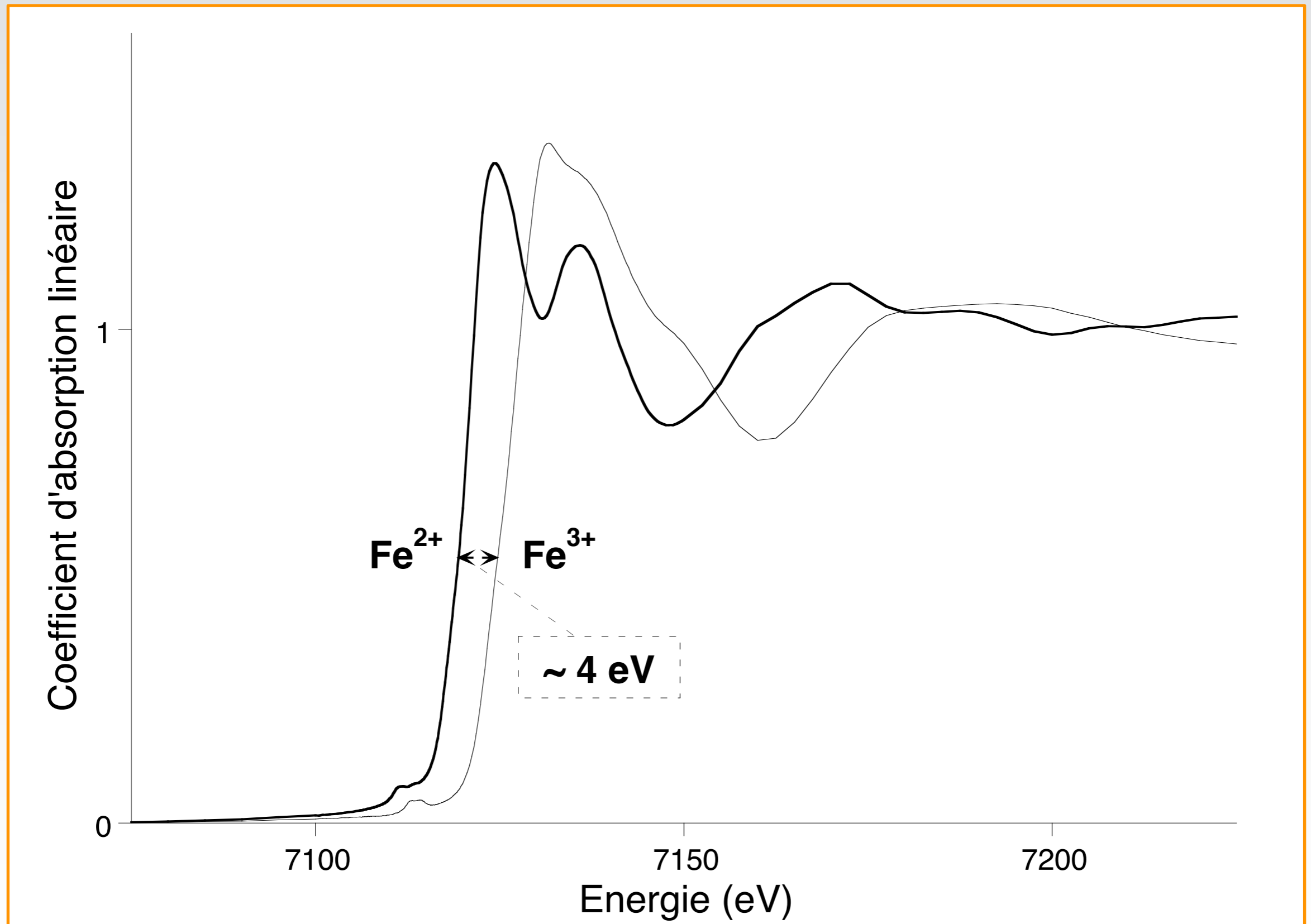




# approche théorique bien maîtrisée



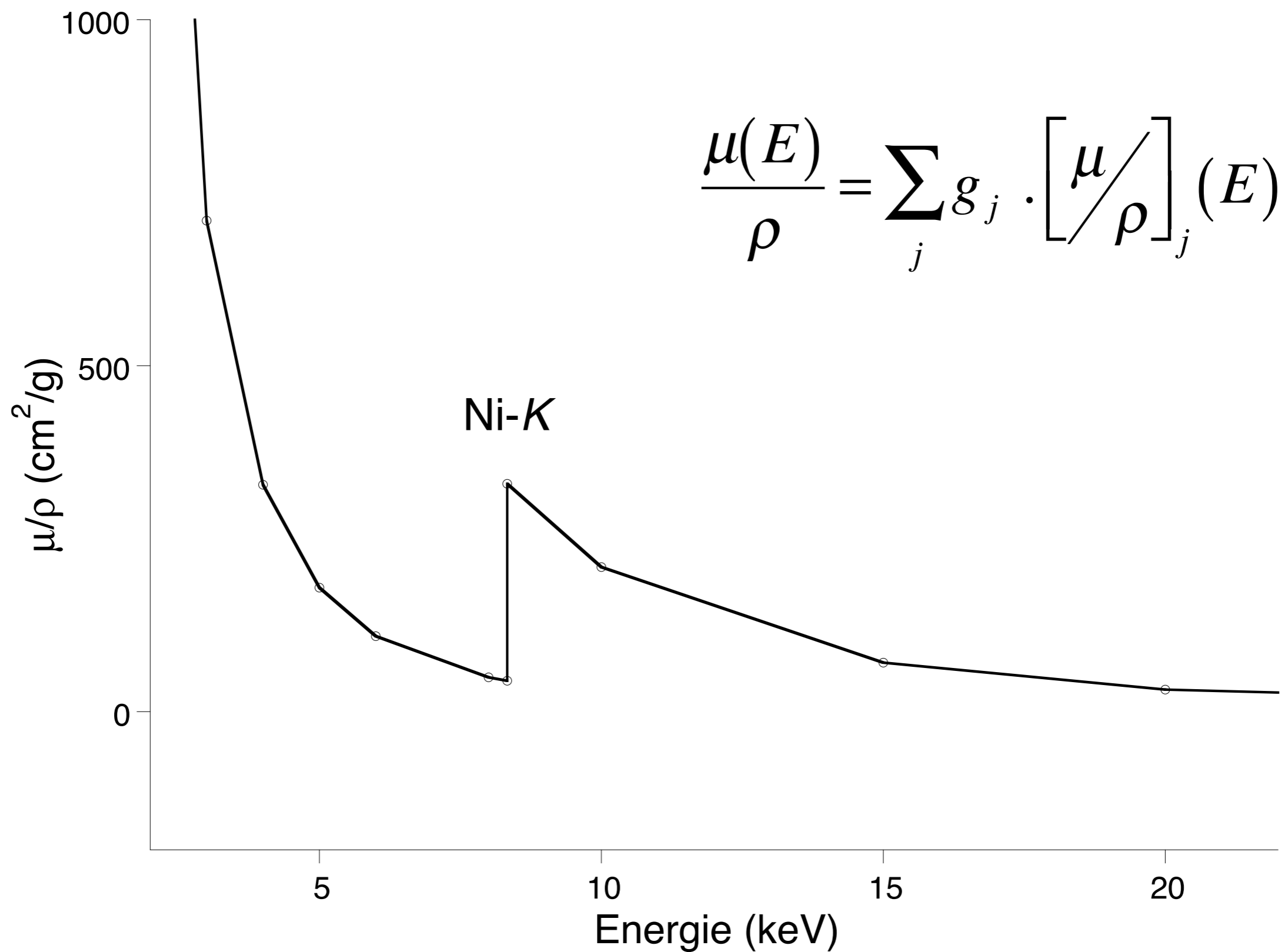
## 2 - Caractérisation de l'état d'oxydation qualitatif ou quantitatif, selon les cas



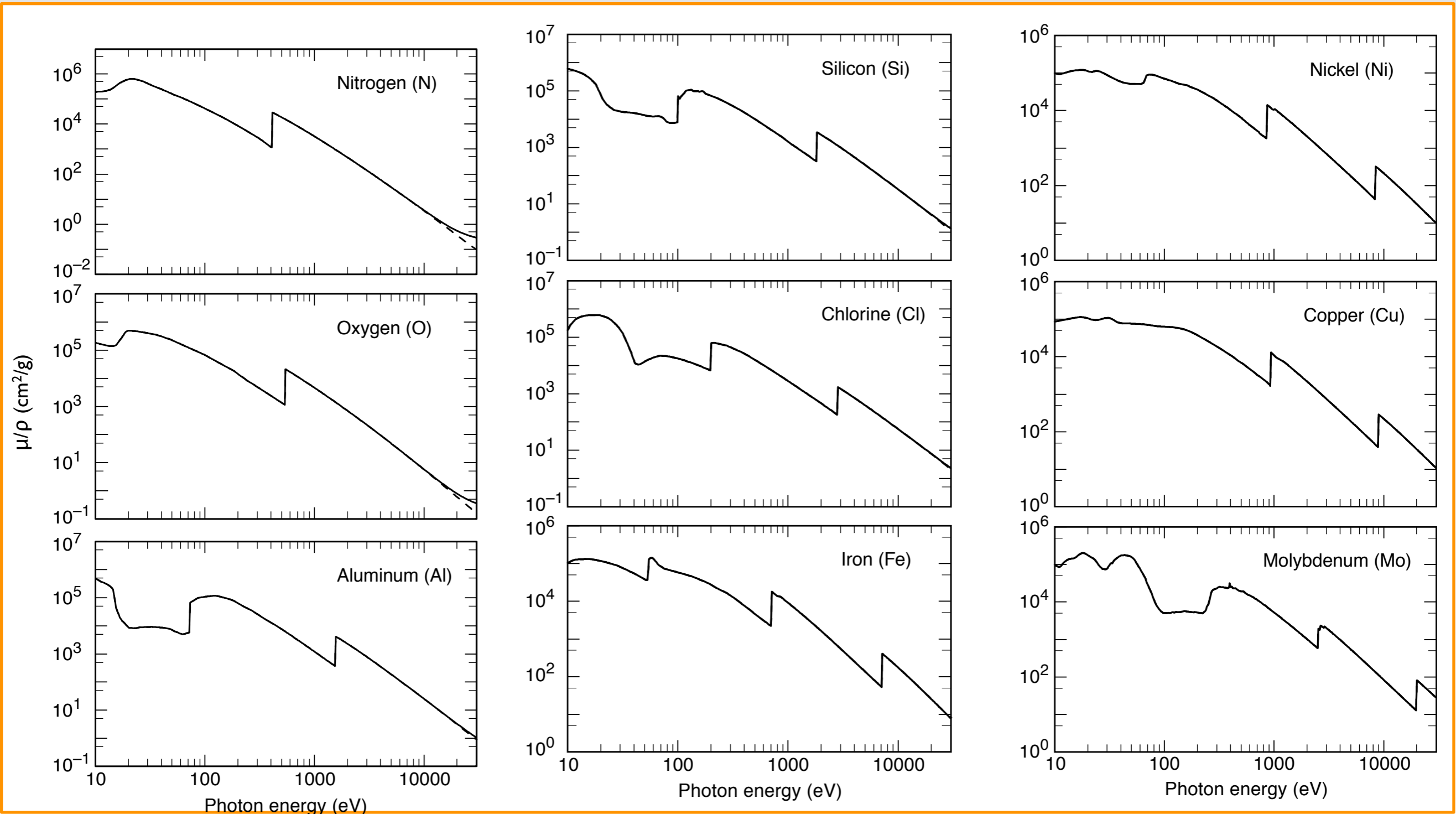


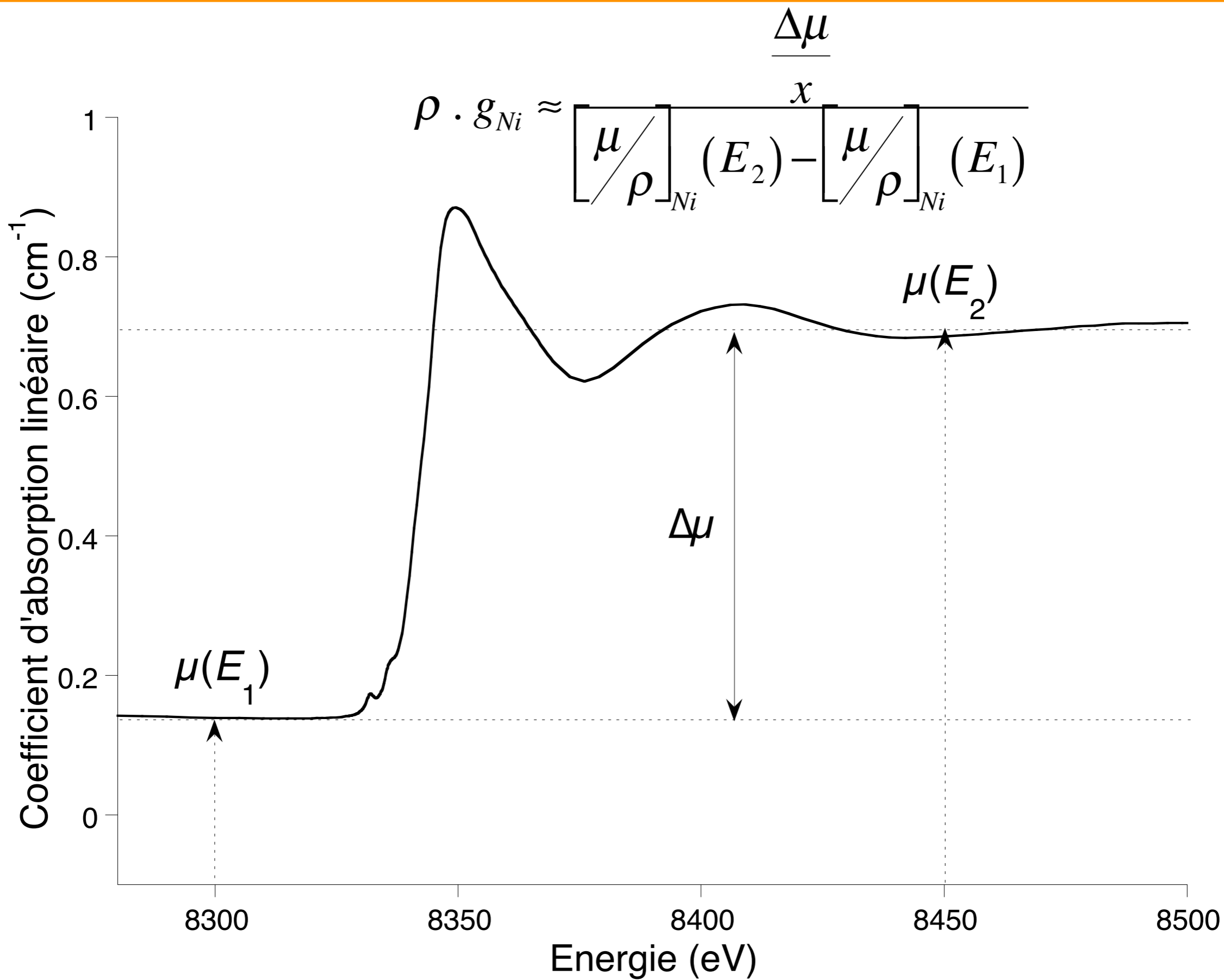
### 3 - Mesure de densité

utilisation du coefficient d'absorption massique



$$\frac{\mu(E)}{\rho} = \sum_j g_j \cdot \left[ \frac{\mu}{\rho} \right]_j(E)$$



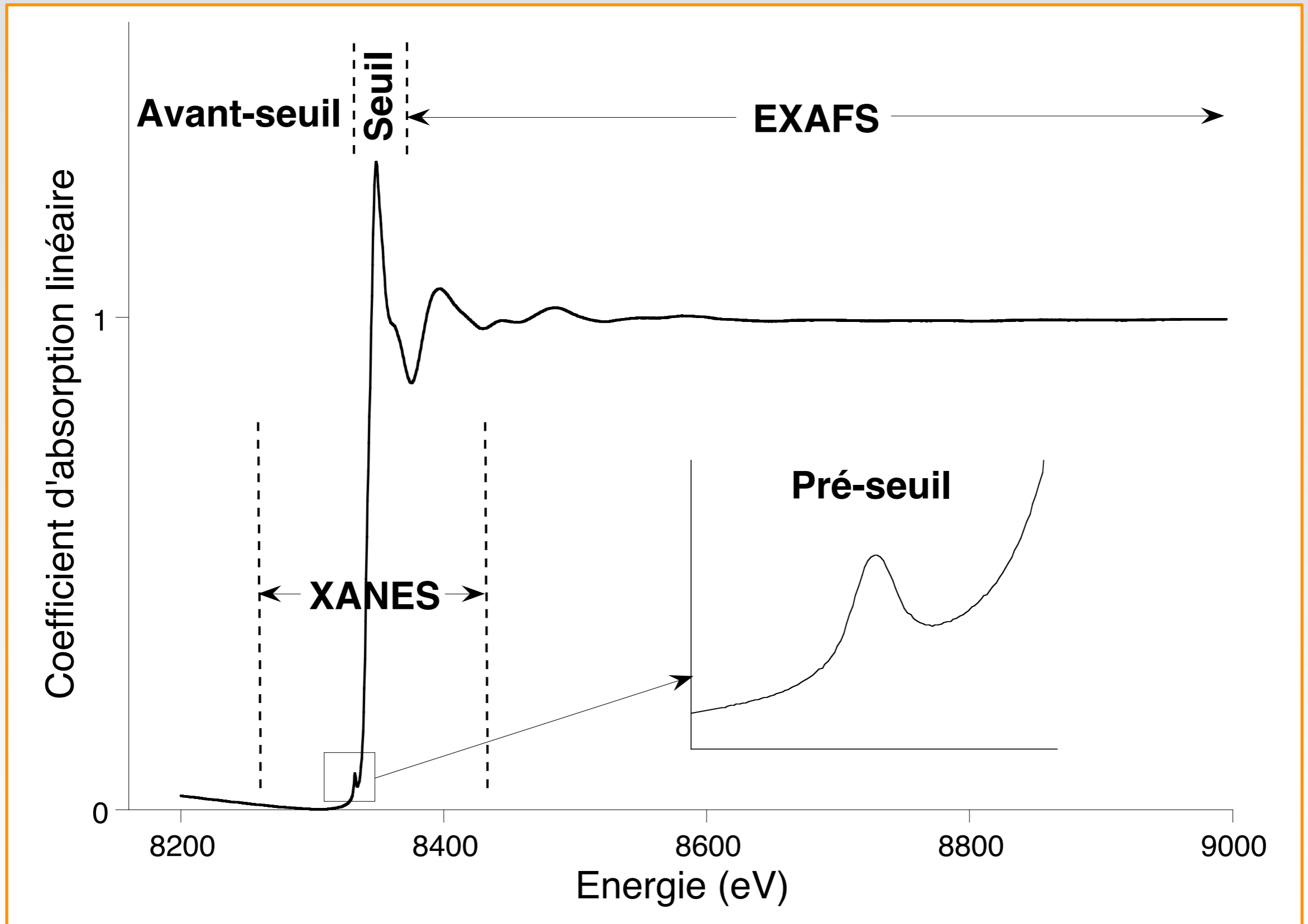


# 4 - Prépics

1ère série des métaux de transition  
uniquement

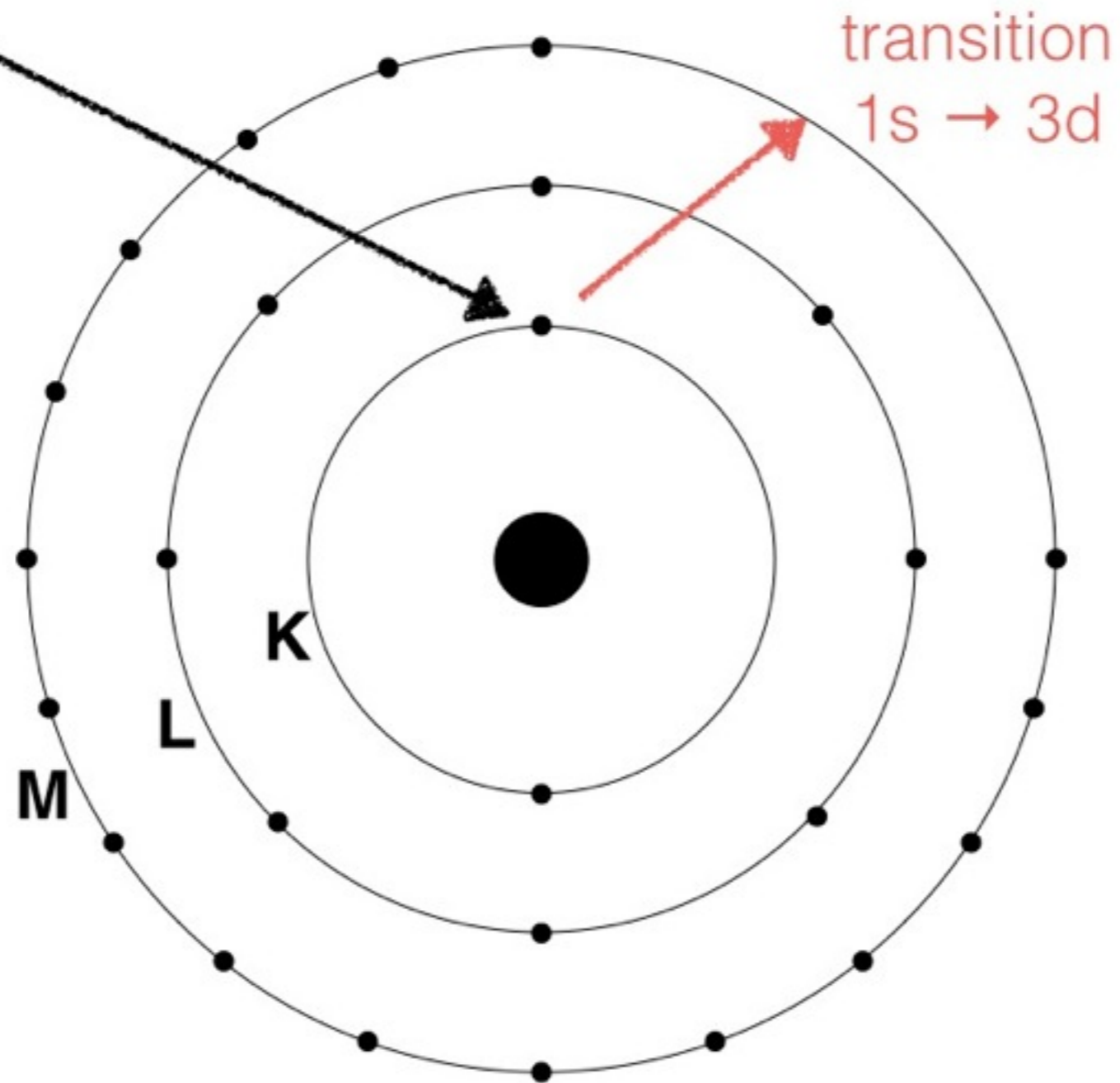
# Spectre d'absorption

*seuil K du nickel*

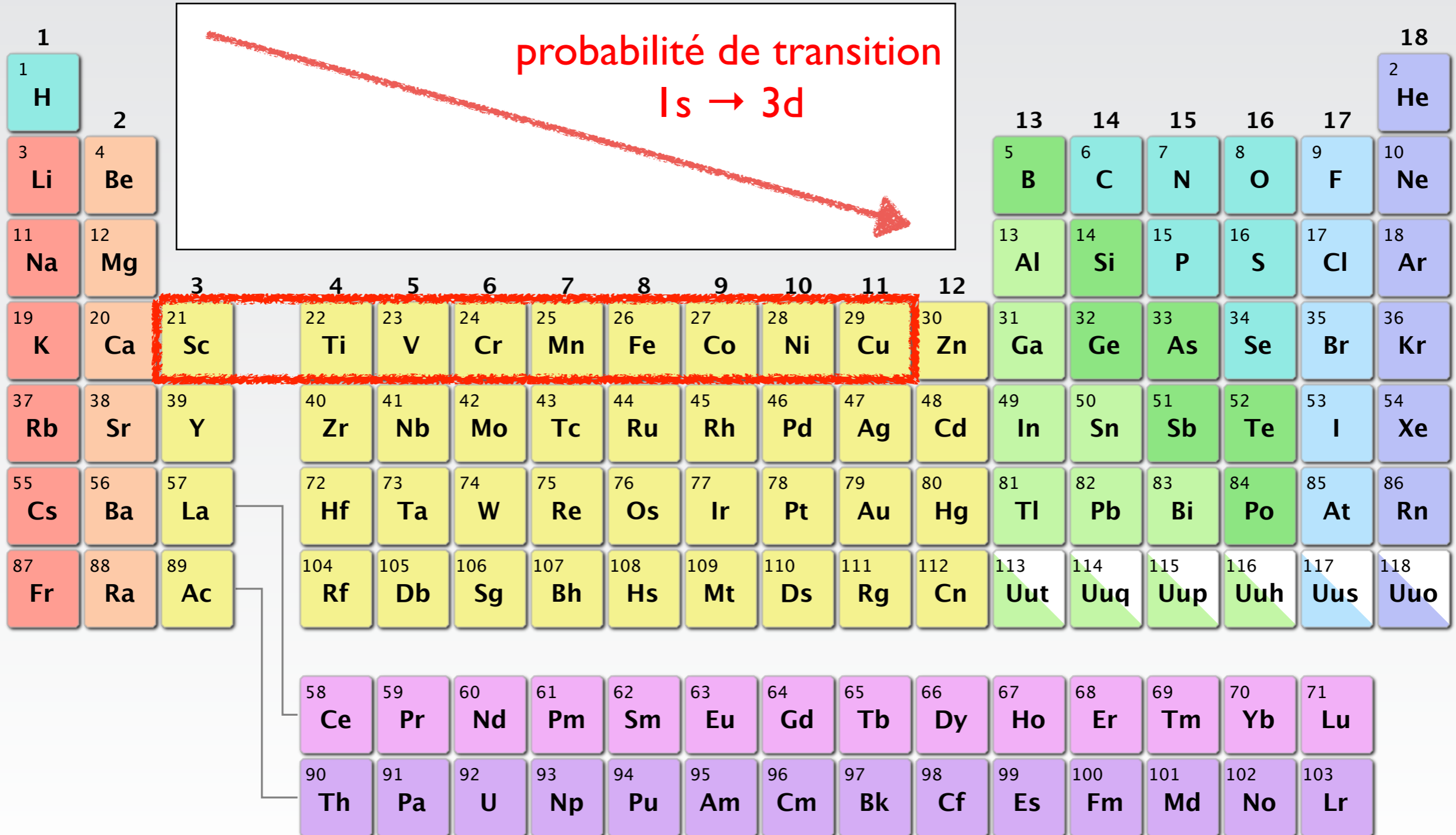
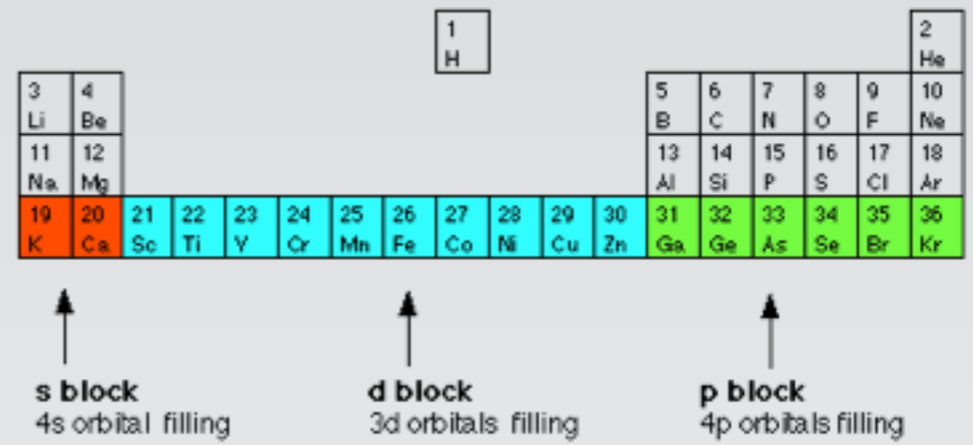


# Sonde des orbitales de valence partiellement remplies

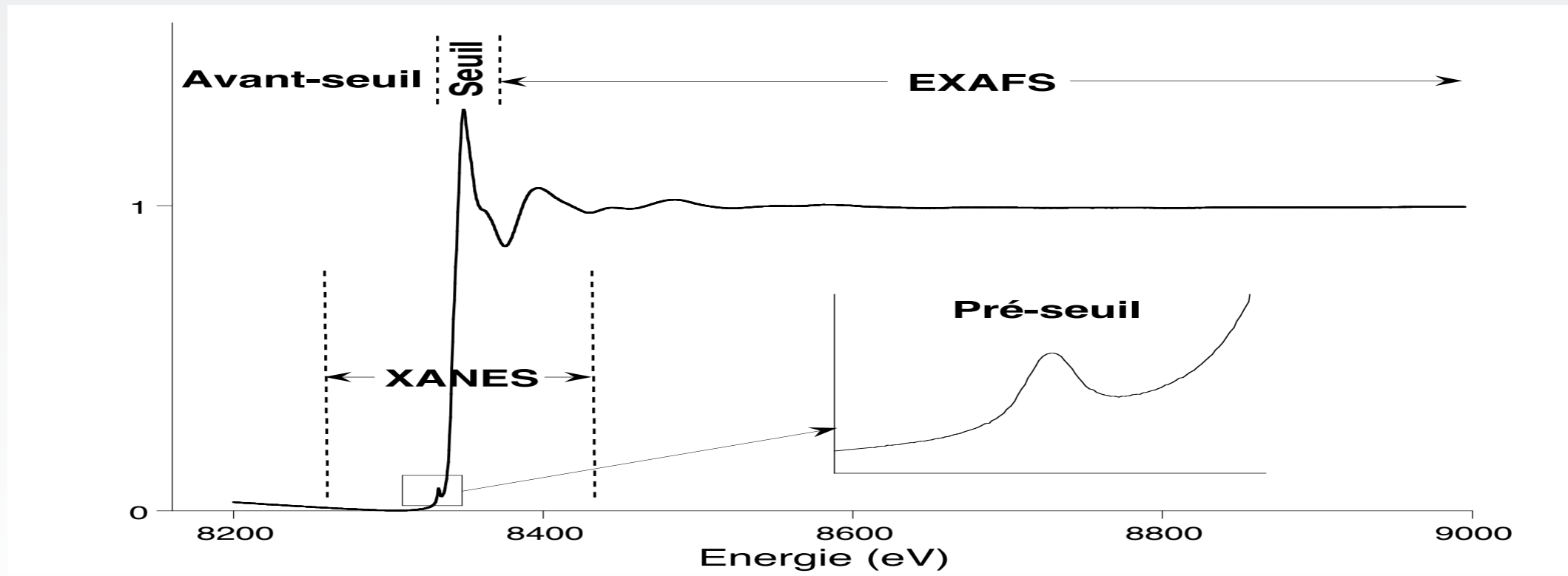
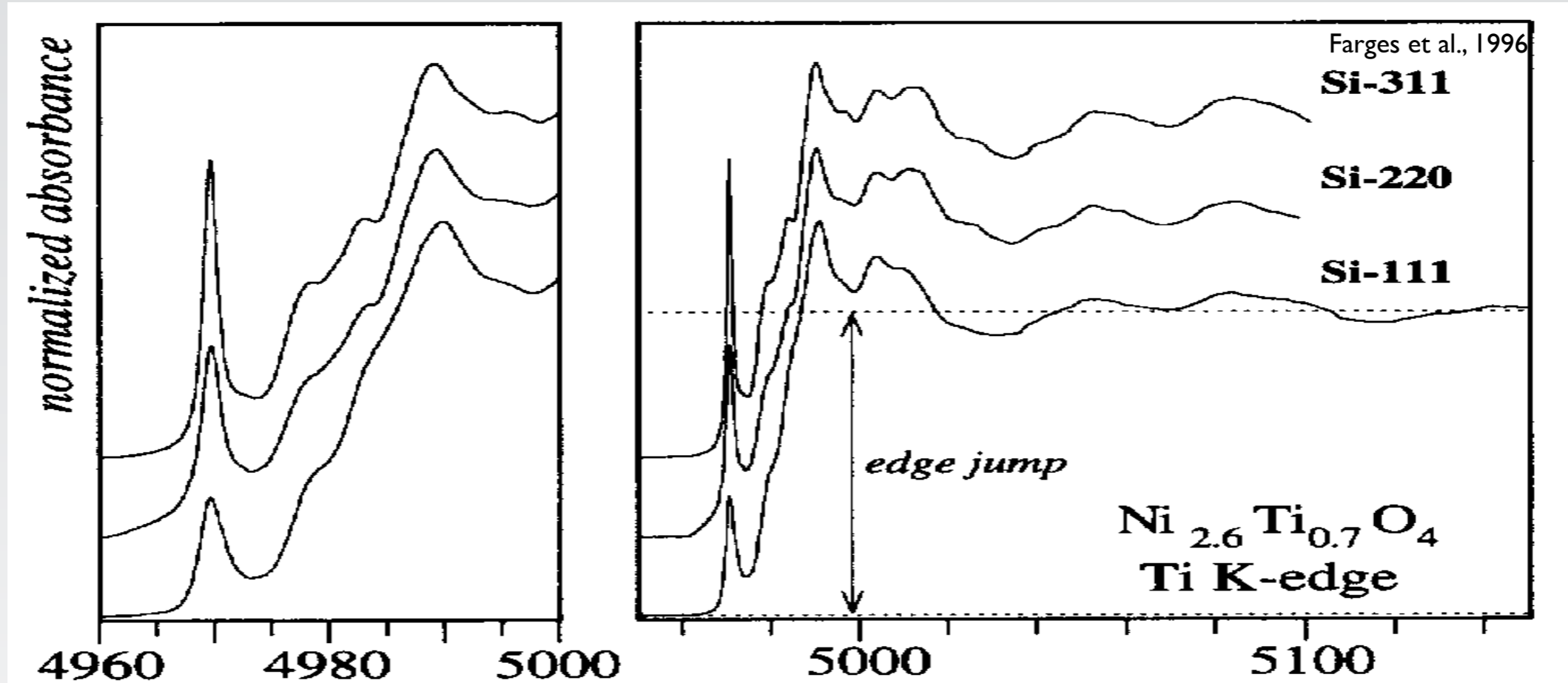
Faisceau incident



# Diminution de l'intensité du pre-pic avec le remplissage de l'orbitale 3d



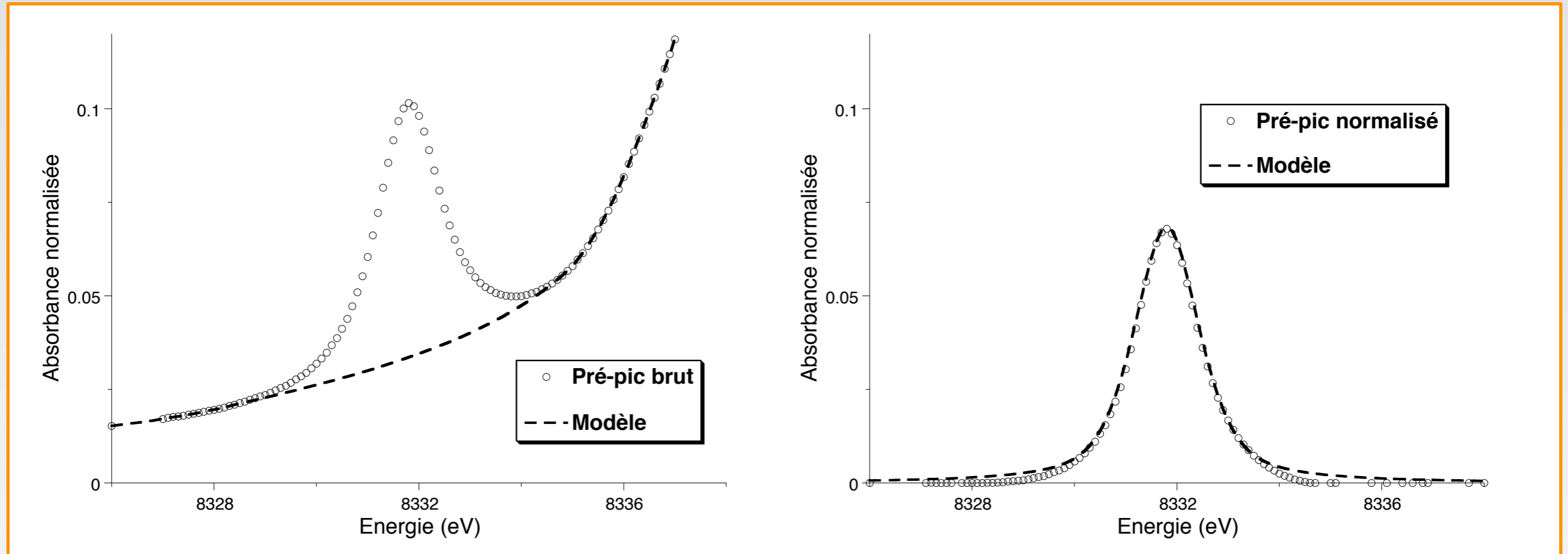
# Ti K-edge ( $Z = 22$ )



# Ni K-edge ( $Z = 28$ )



# Extraction du pré-pic

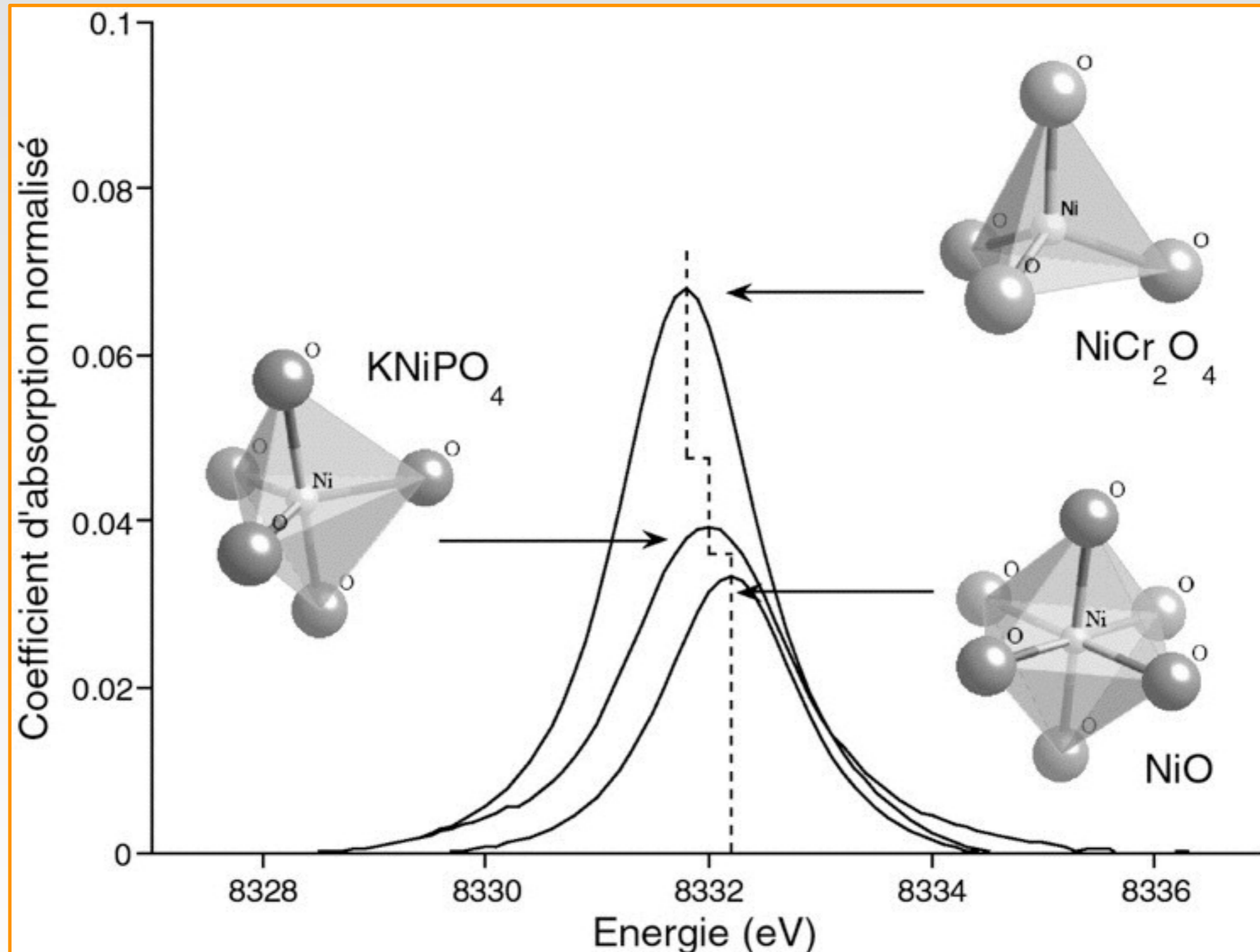


**Lorentzienne + Gaussienne**  
 (2 à 3 composantes dans le cas du fer)

$$y = 2a_0 \left[ \frac{a_3 \sqrt{\ln 2}}{a_2 \sqrt{\pi}} \exp \left( -4 \ln 2 \left( \frac{x - a_1}{a_2} \right)^2 \right) + \frac{1 - a_3}{\pi a_2 \left( 1 + 4 \left( \frac{x - a_1}{a_2} \right)^2 \right)} \right]$$

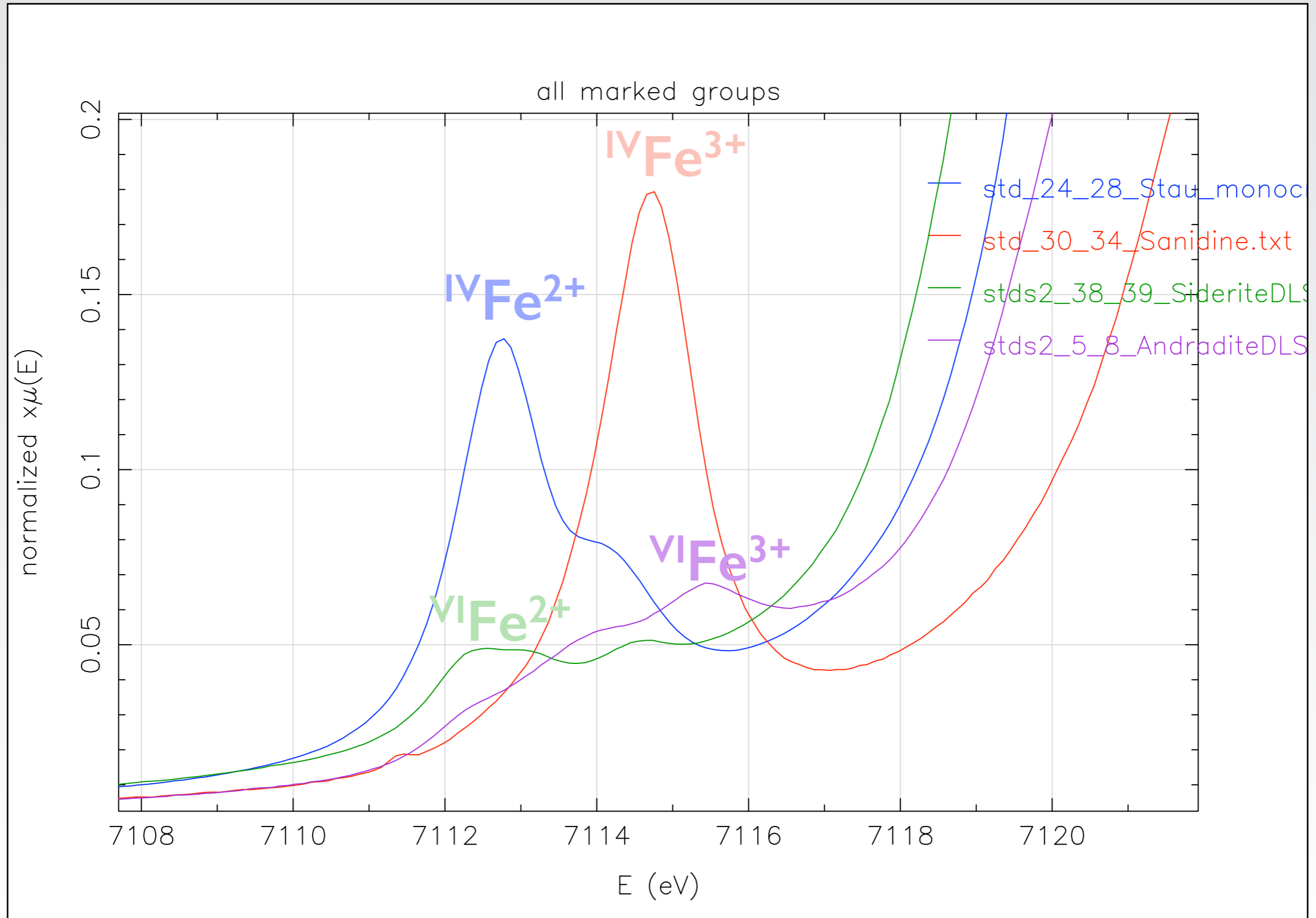
# Détermination de la coordinence

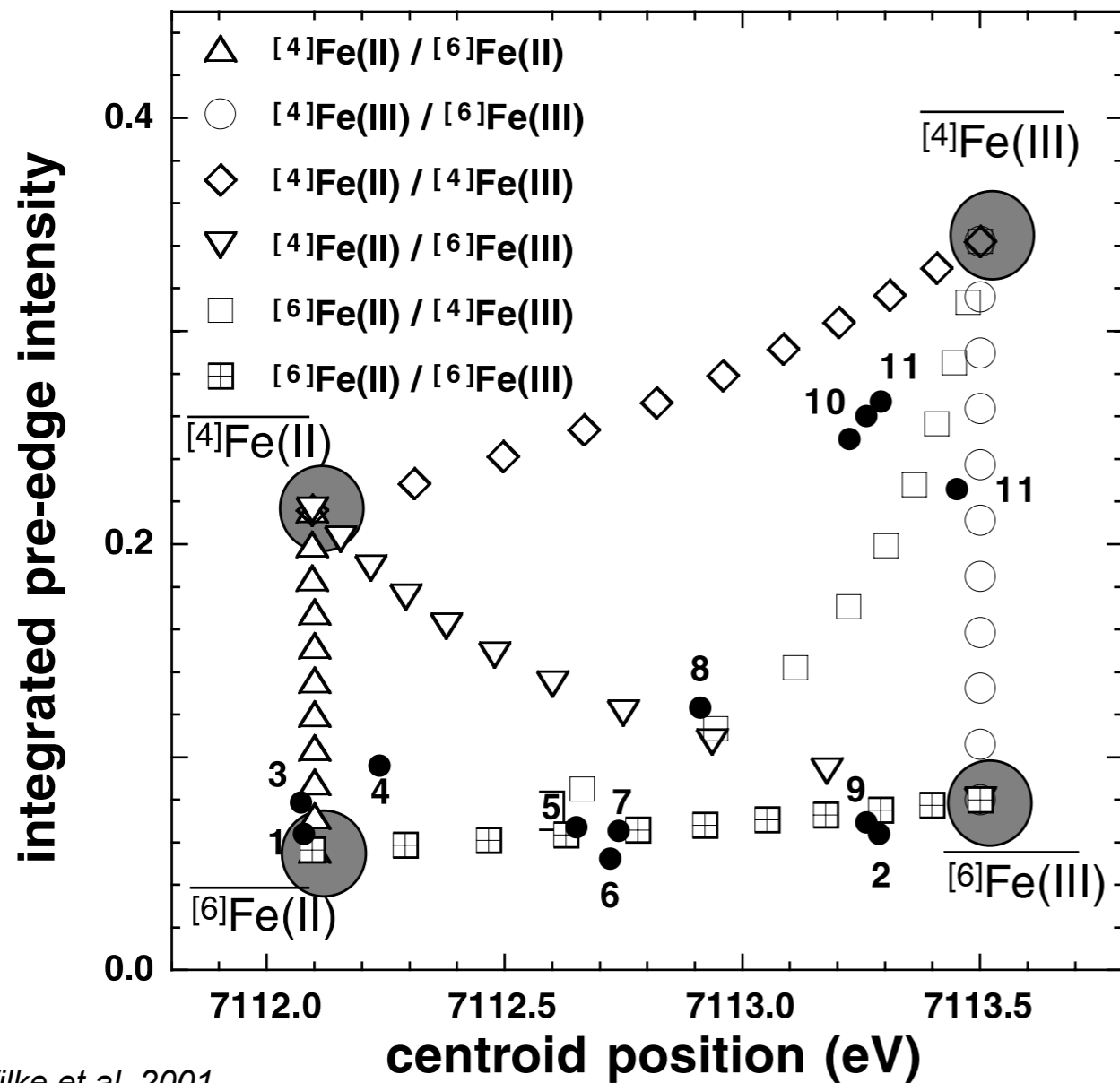
*exemple du nickel*



# Détermination de la coordinence et de la redox

*exemple du fer*





Wilke et al. 2001

## Pré-pic

### 1 - Position du centroïde

- caractérisation de l'état d'oxydation

### 2 - Aire intégrée

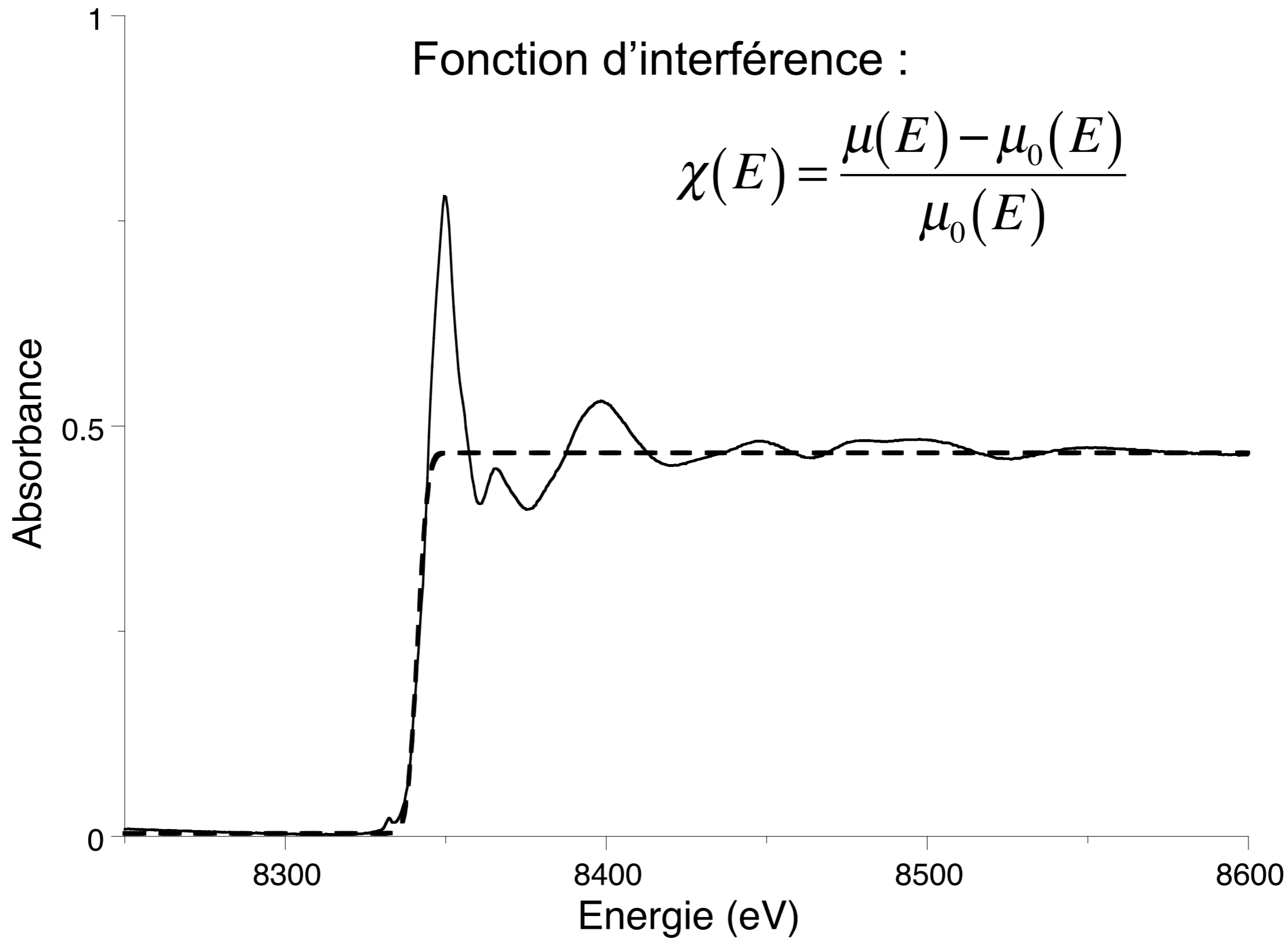
- mesure de la coordinence moyenne

# 5 - Spectres EXAFS

(Extended X-ray Absorption Fine Structure)

Fonction d'interférence :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}$$



*seuil K du nickel*

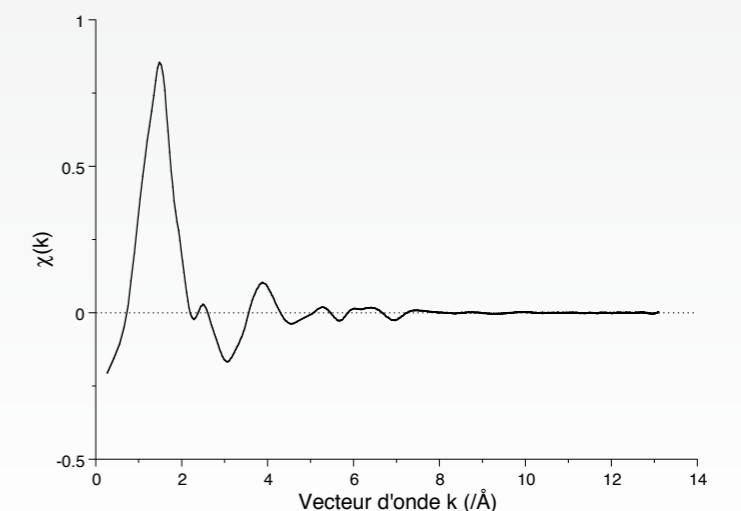
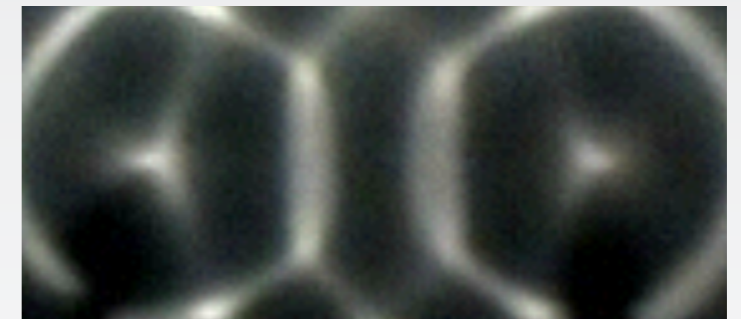
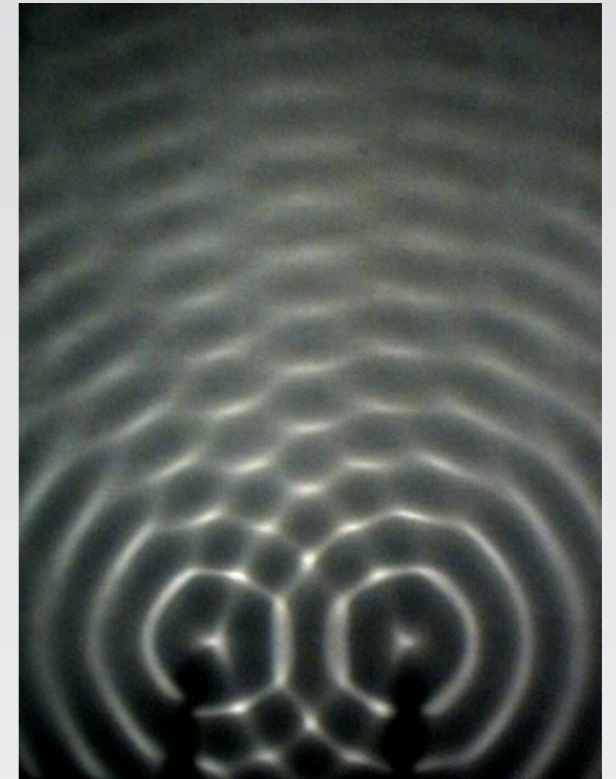
# Explications théoriques

1 - L'atome excité émet un électron, ou onde photo-électrique (dualité onde-particule) sphérique.

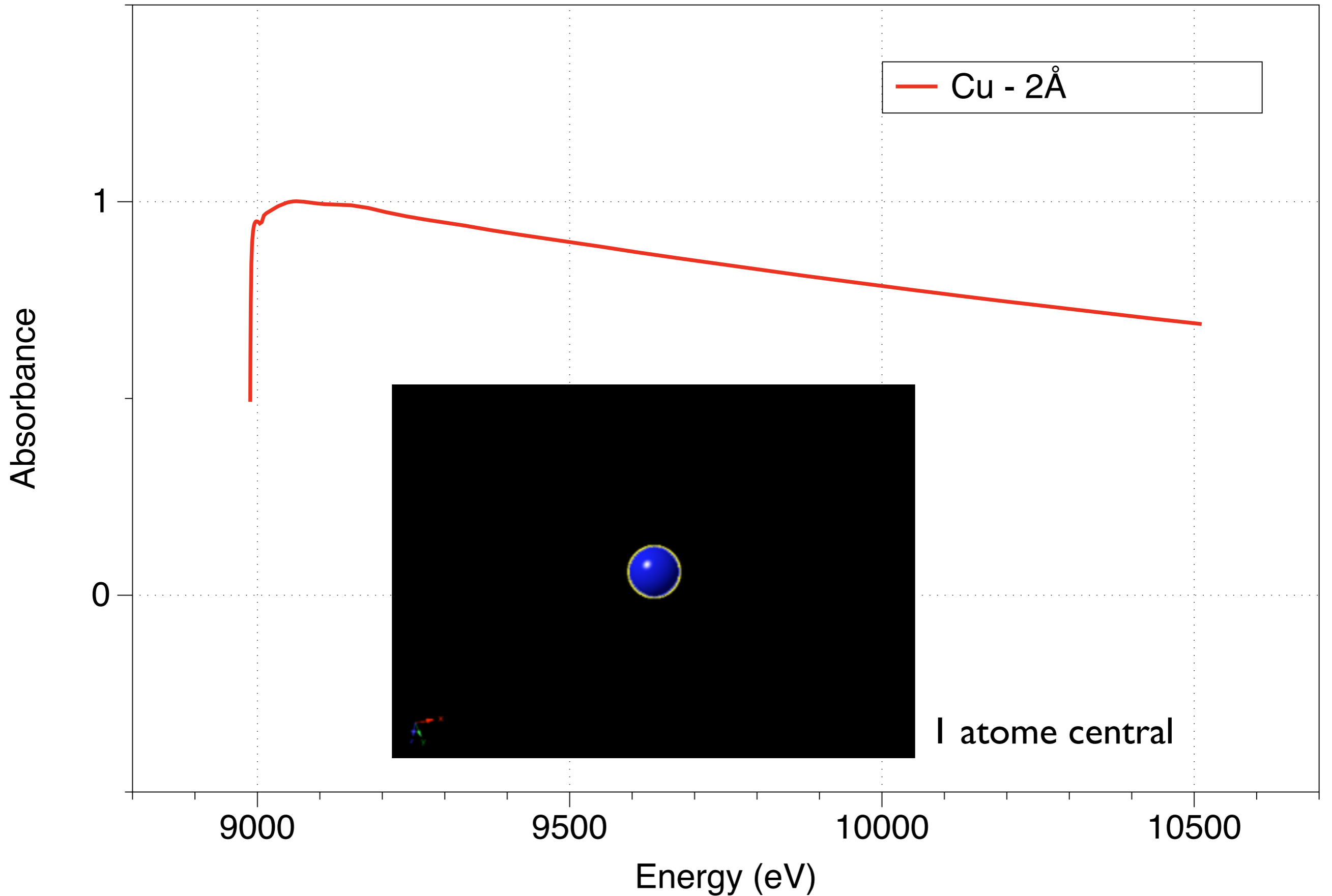
2 - Cette onde est diffractée par les atomes environnant, qui, selon le principe de Huygens-Fresnel, vont émettre chacun une onde sphérique interférant avec l'onde incidente.

3 - Les figures d'interférence entre atomes vont varier en fonction de l'énergie du faisceau incident, faisant ainsi varier l'absorption.

4 - Ces figures d'interférences sont la source des structures oscillantes de l'EXAFS, qui dépendent de la nature des atomes voisins, de leur distance, de leur nombre, etc.

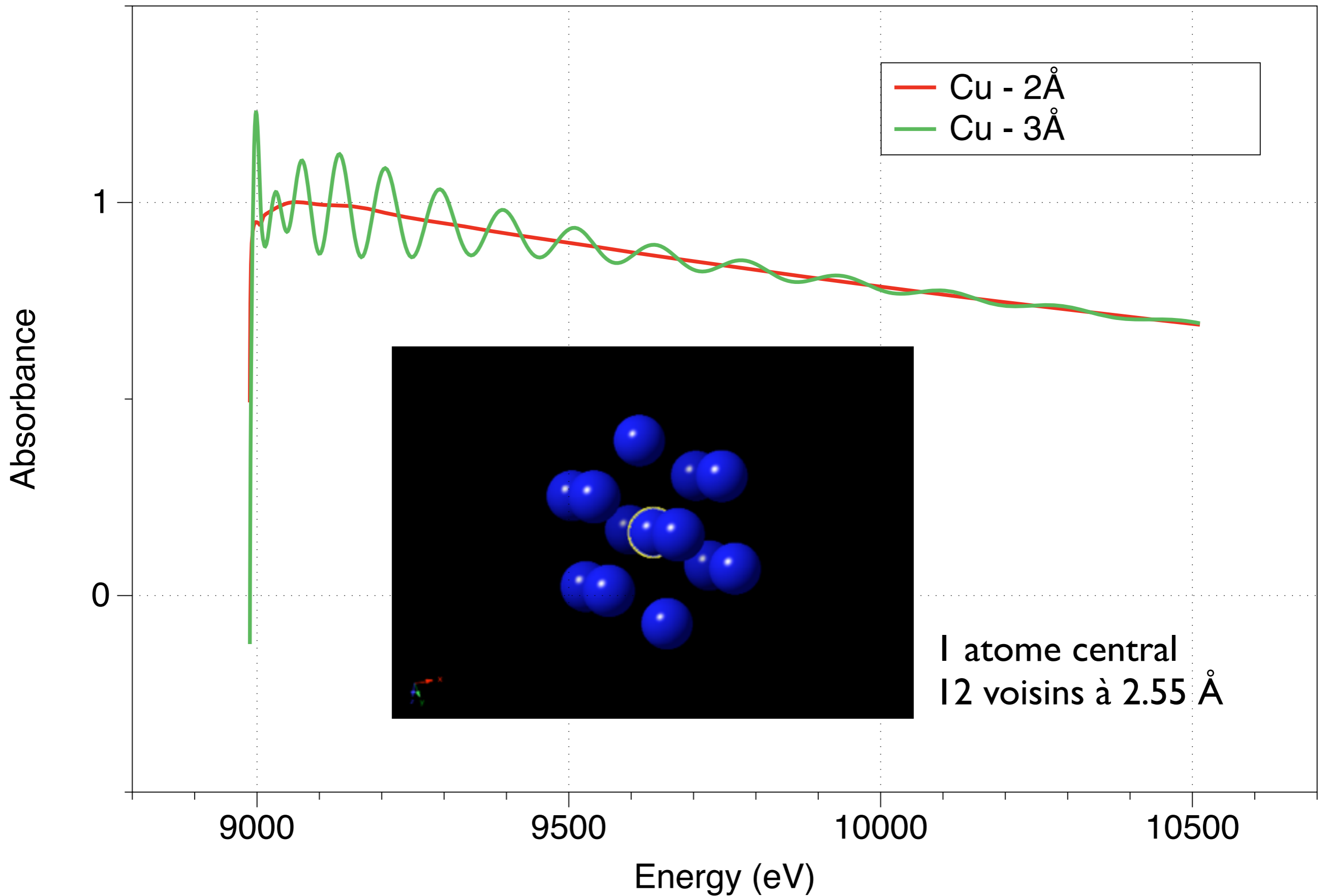


# Cu K-edge EXAFS - FEFF calculations

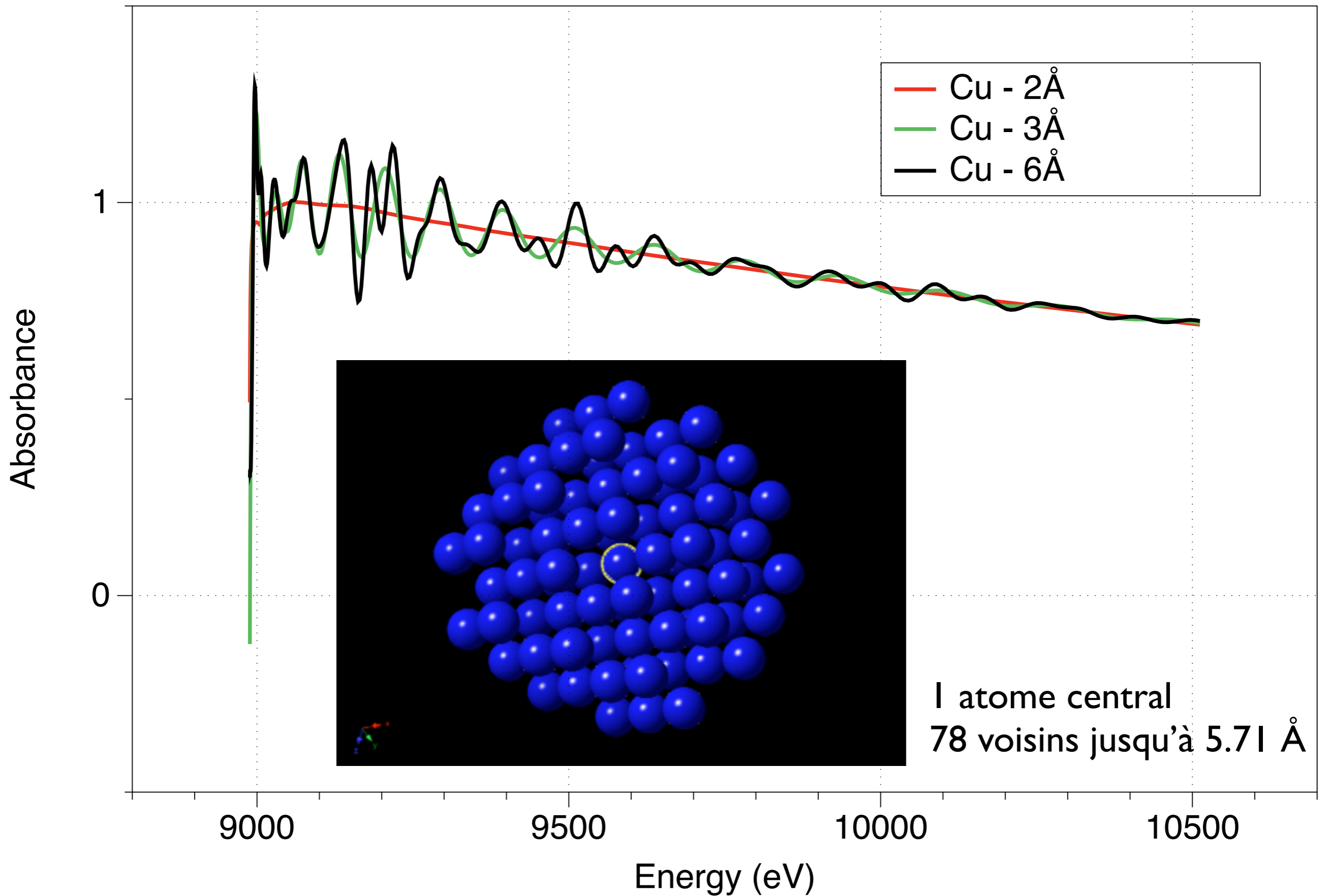




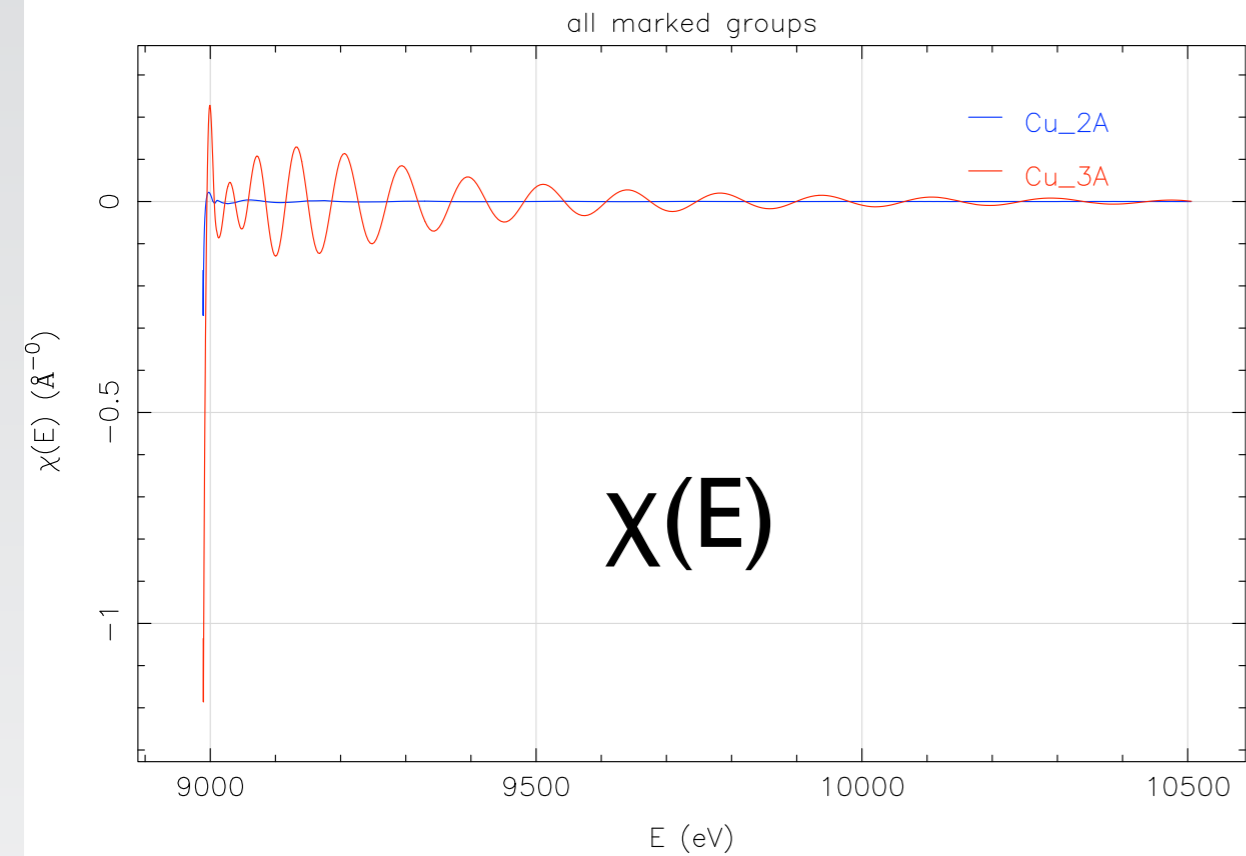
# Cu K-edge EXAFS - FEFF calculations



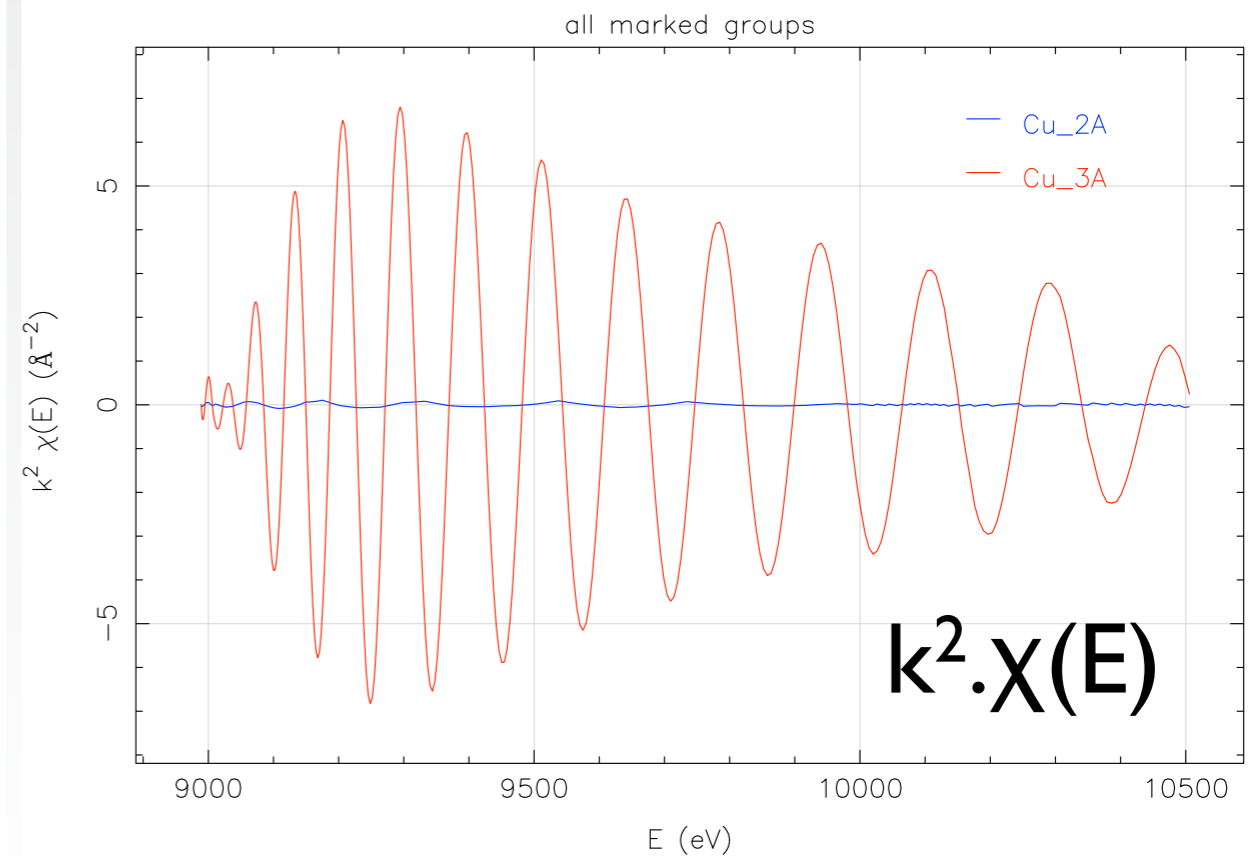
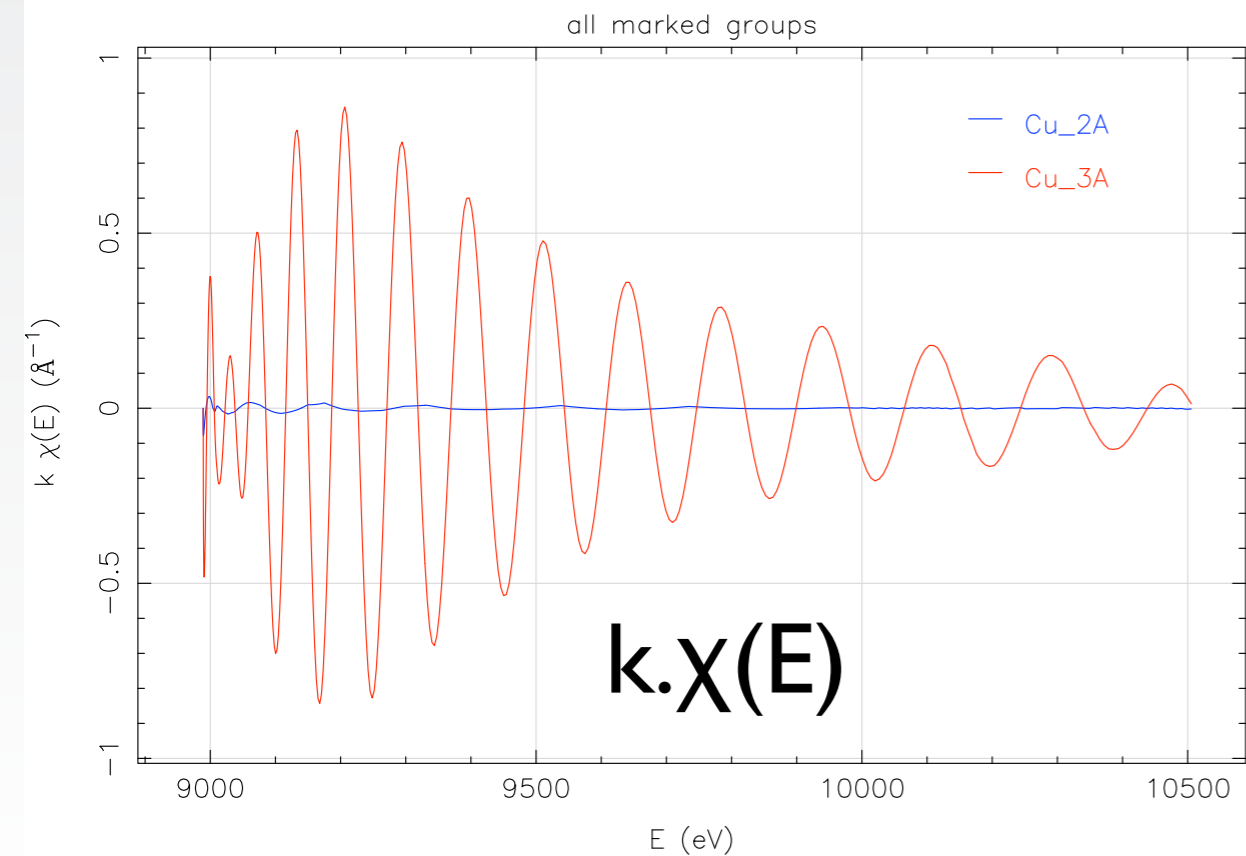
# Cu K-edge EXAFS - FEFF calculations

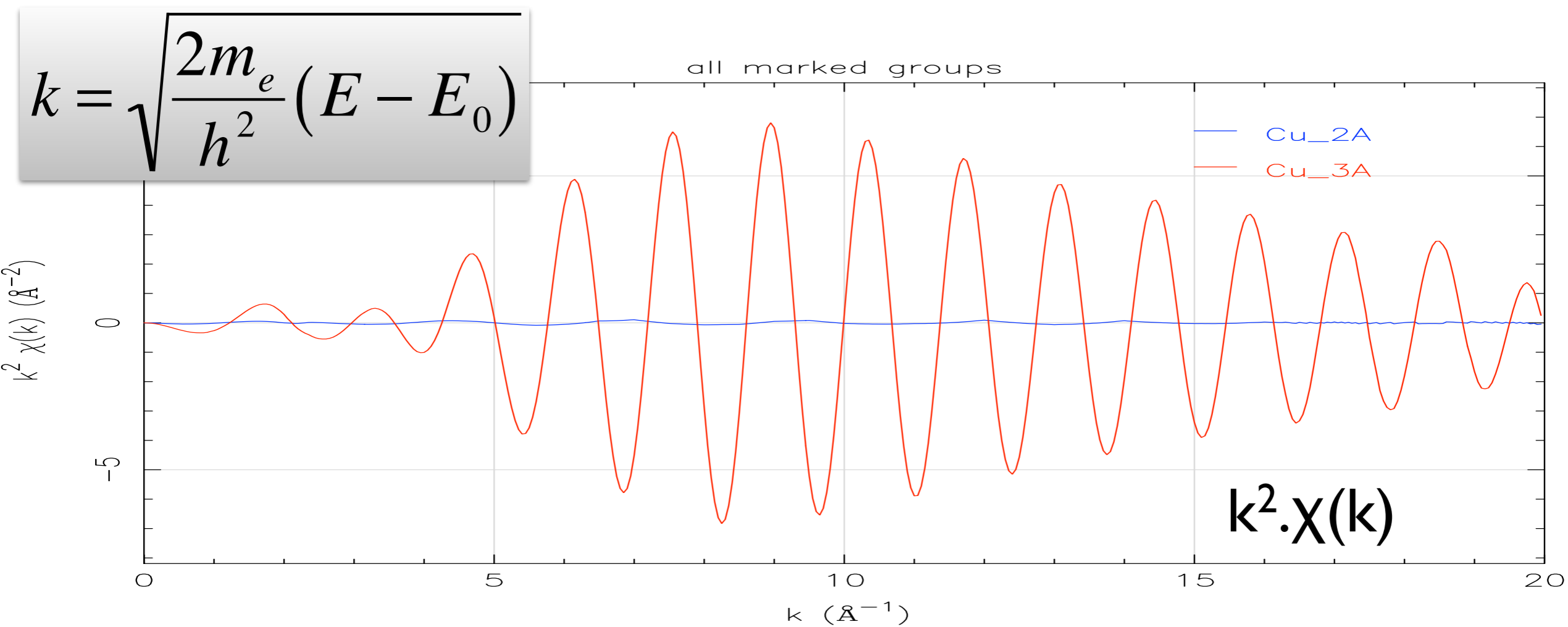
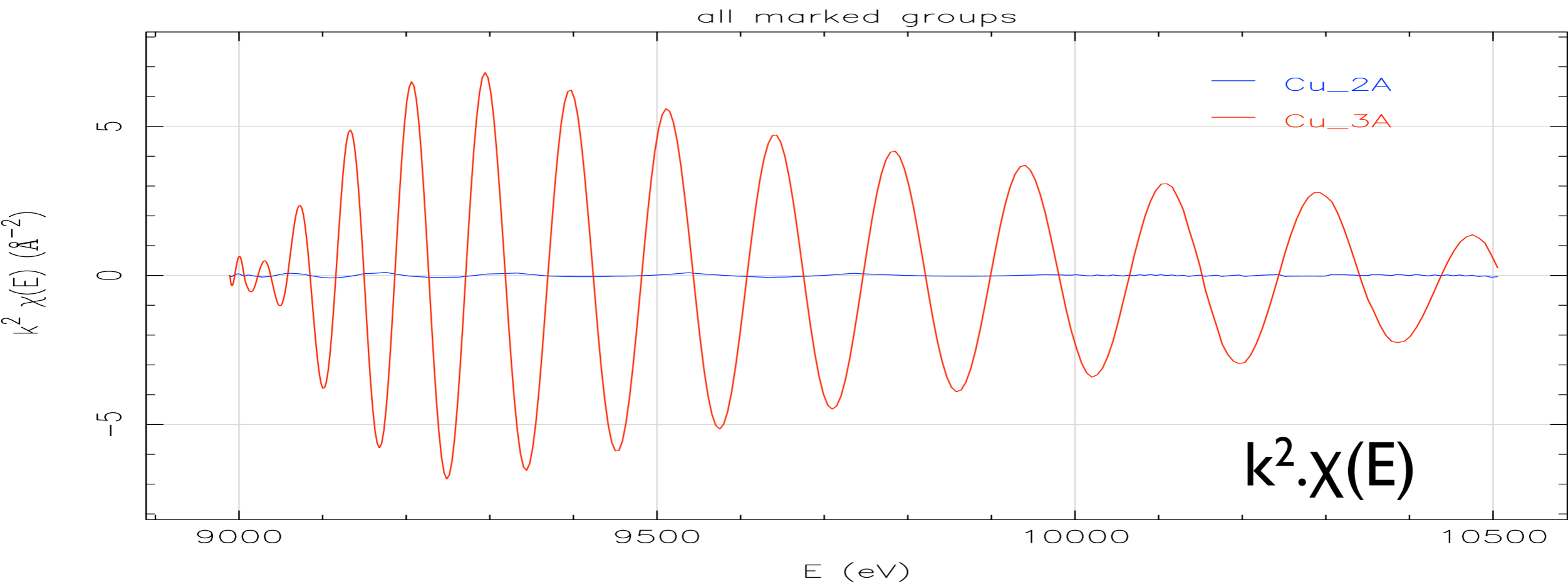


# Spectre normalisé (soustraction du background)



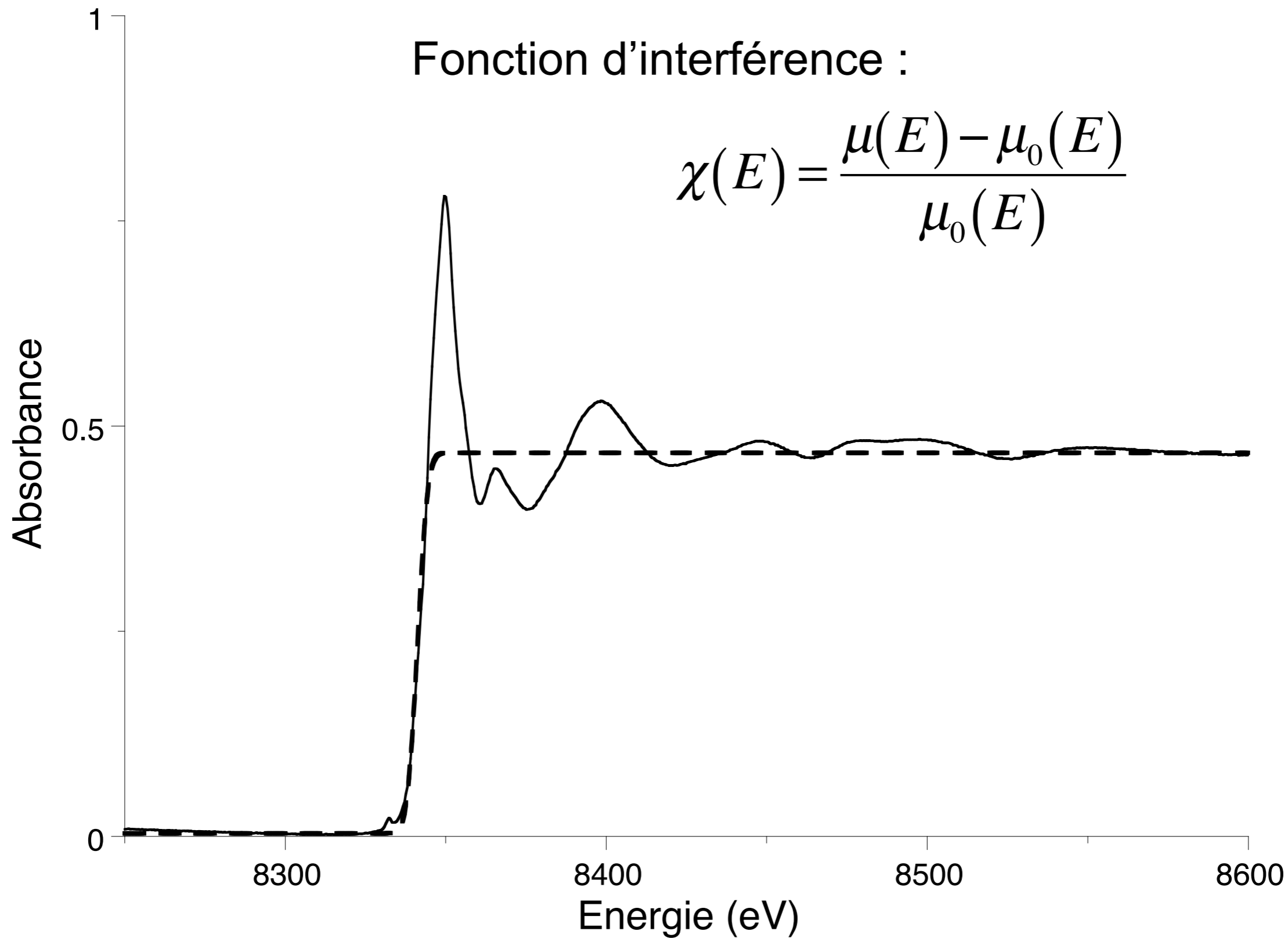
Augmentation de  
l'amplitude





Fonction d'interférence :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}$$

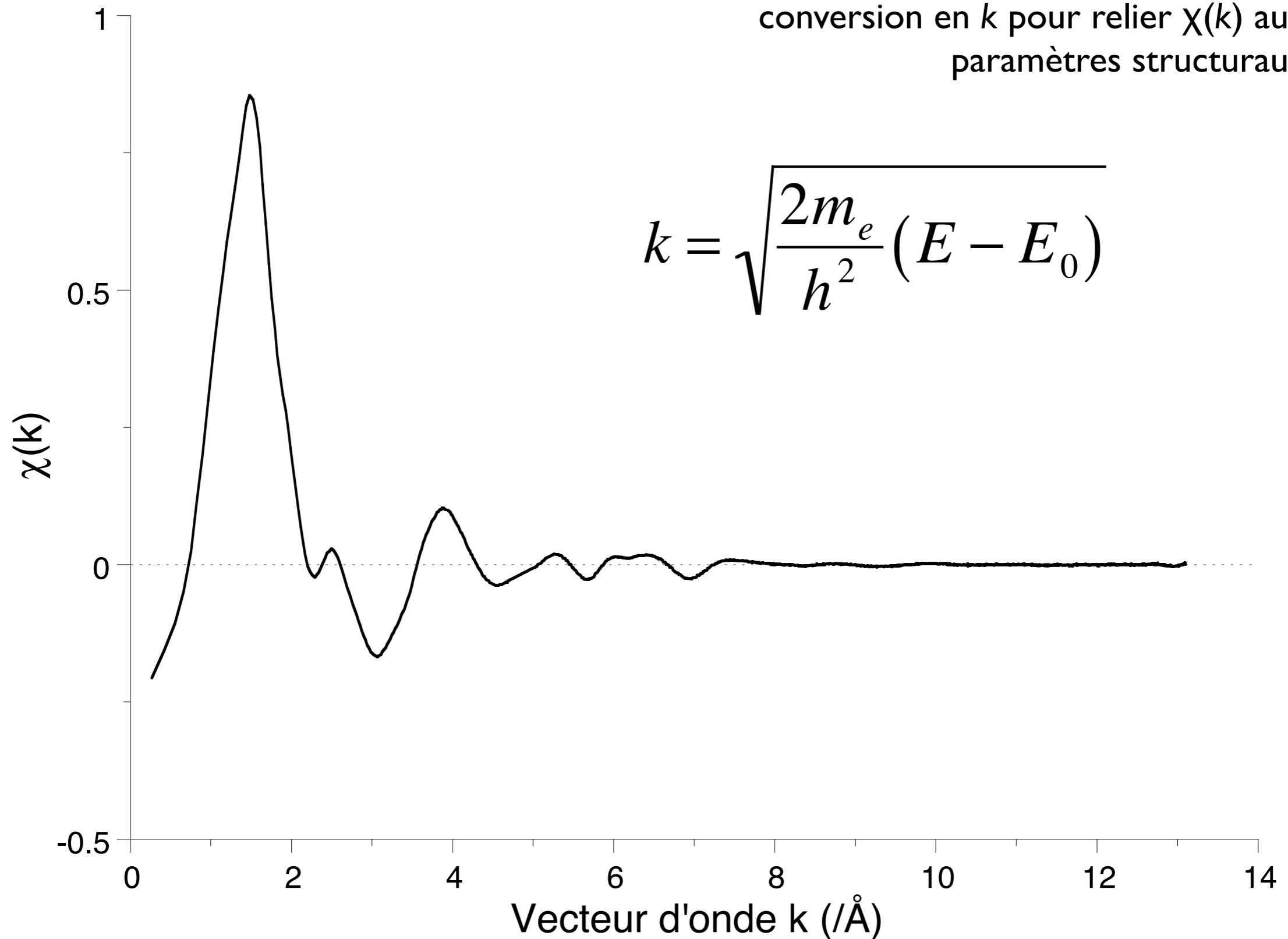


*seuil K du nickel*

# Conversion énergie-vecteur d'onde signal multi-fréquence amorti

conversion en  $k$  pour relier  $\chi(k)$  aux  
paramètres structuraux

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{h^2} (E - E_0)}$$



# EXAFS : Formulation mathématique

## Règle d'or de Fermi

$$\mu(E) \propto \left| \langle \psi_{exc} | \epsilon r | \psi_{fond} \rangle \right|^2 \cdot N_{exc}(E) \cdot \delta(E_{fond} + h\nu - E_{exc})$$

- $\psi_{fond}$  et  $\psi_{exc}$  sont les fonctions d'onde de l'état fondamental et de l'état excité
- $E_{fond}$  et  $E_{exc}$  sont les énergies de l'état fondamental et de l'état excité
- $\epsilon.r$  représente l'opérateur de transition dipolaire ( $\epsilon$ , vecteur polarisation ;  $r$ , variable d'espace)
- $N_{exc}(E)$  représente les densités d'états vacants en fonction de l'énergie
- $\delta$  représente la distribution de Dirac traduisant la conservation d'énergie
- $h\nu$  représente l'énergie du photon ( $h$ , constante de Planck ;  $\nu$ , la fréquence du rayonnement)

# Dans l'approximation de la diffusion simple et de l'onde plane,

la partie oscillante du coefficient d'absorption linéaire aux seuils  $K$  est alors donnée par :

$$\chi(k) \approx \frac{|f(k, \pi)|}{k} \int_0^{\infty} g(r) e^{-2r/\lambda(k)} \frac{\sin(2kr + \sum \phi(k))}{r^2} dr$$

- $g(r)$  représente la fonction de distribution radiale, traduisant le paysage atomique local autour de l'atome sondé projeté à une dimension
- $f(k, \pi)$  représente l'amplitude de rétrodiffusion de l'onde
- $\lambda(k)$  est le libre parcours moyen du photoélectron
- $\sum \phi(k)$  est la somme des déphasages du photoélectron introduits par l'atome excité et les atomes rétrodiffuseurs



Dans l'approximation harmonique, la fonction  $g(r)$  peut être considérée comme une distribution gaussienne des distances interatomiques.

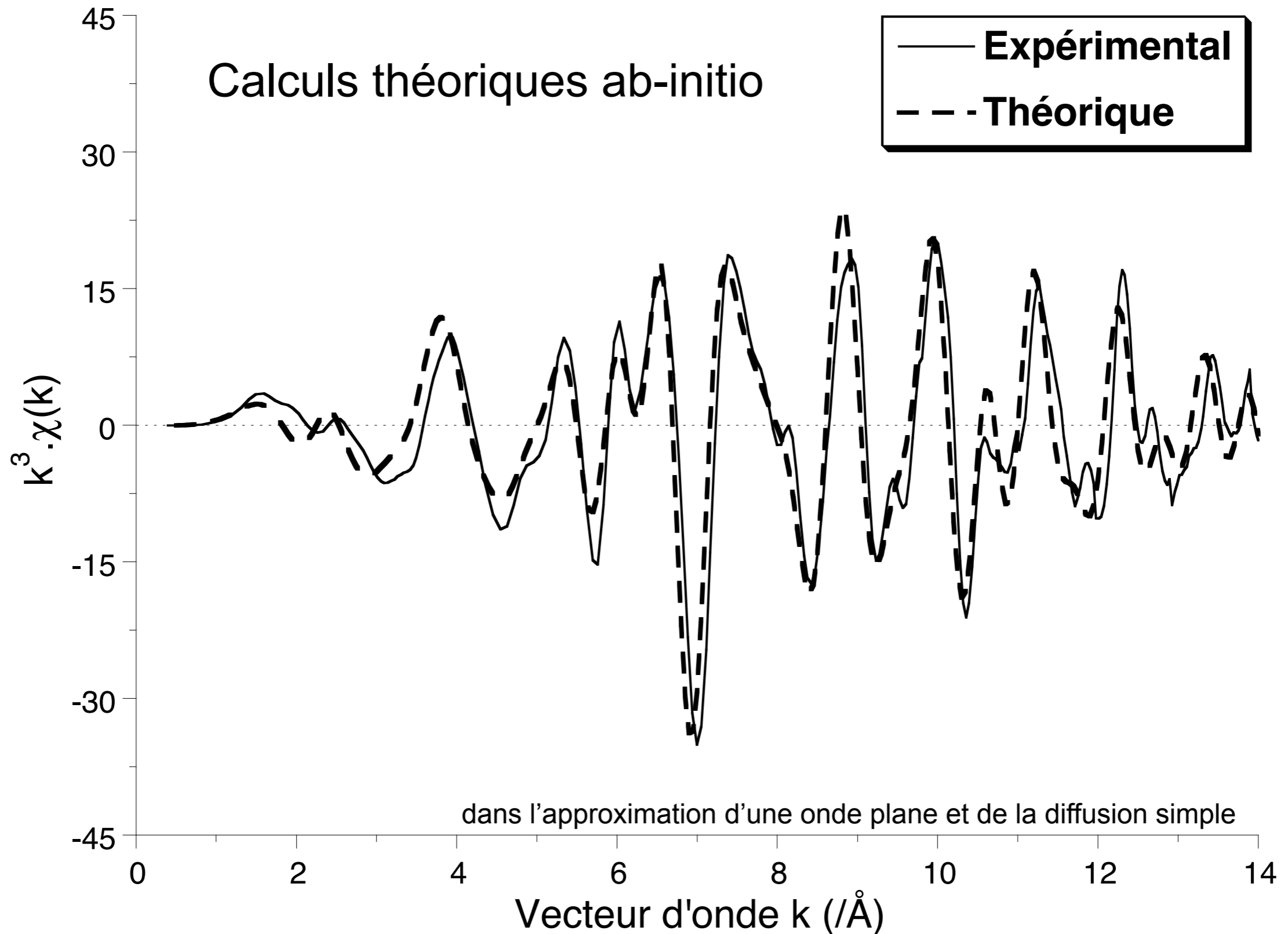
Cependant, dans les systèmes désordonnés, d'autres modèles de type anharmonique peuvent être utilisés. La fonction de distribution radiale inclut alors les effets de désordre statique et thermique.

La formulation continue de l'EXAFS, pour un atome absorbeur  $i$ , présente alors une écriture discrète de la forme :

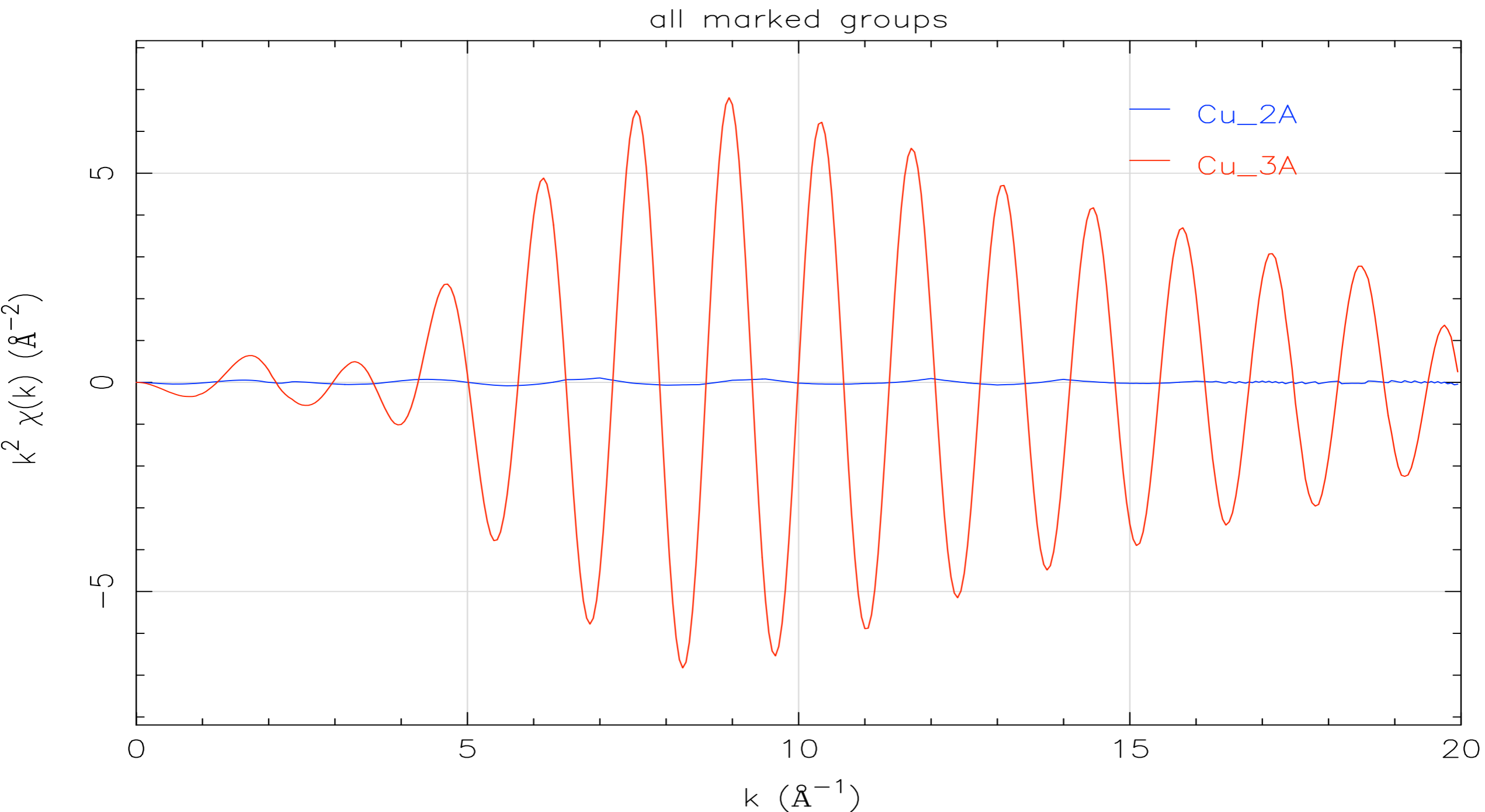
$$\chi(k) \approx \sum_j S_i(k) \frac{N_j}{kR_j^2} |f_j(k, \pi)| e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\lambda_j(k)} \sin(2kR_j + \phi_i(k) + \phi_j(k) + \phi_{anh}(k))$$

- $S_i(k)$  est un facteur d'échelle représentant le terme de réduction dû aux effets multi-électroniques.
- $j$  est le nombre de couche d'atomes rétrodiffuseurs identiques
- $N_j$  est le nombre de coordinence
- $R_j$  est la distance moyenne entre l'atome excité et les atomes rétrodiffuseurs
- $f_j(k, \pi)$  est l'amplitude de rétrodiffusion de l'onde
- $\sigma_j^2$  est le facteur de Debye-Waller
- $\lambda_j(k)$  est le libre parcours moyen du photoélectron
- $\Phi_i(k)$  et  $\Phi_j(k)$  représentent les déphasages introduits par les potentiels atomiques de l'atome central et des atomes rétrodiffusés
- $\Phi_{anh}(k)$  représente les contributions anharmoniques de déphasage liées à l'état de désordre structural et/ou thermiques du matériau étudié

$$\chi(k) \approx \sum_j S_i(k) \frac{N_j}{kR_j^2} |f_j(k, \pi)| e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\lambda_j(k)} \sin(2kR_j + \phi_i(k) + \phi_j(k) + \phi_{anh}(k))$$



$$\chi(k) \approx \sum_j S_i(k) \frac{N_j}{kR_j^2} |f_j(k, \pi)| e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\lambda_j(k)} \sin(2kR_j + \phi_i(k) + \phi_j(k) + \phi_{anh}(k))$$



$$\chi(k) \approx \sum_j S_i(k) \frac{N_j}{kR_j^2} |f_j(k, \pi)| e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\lambda_j(k)} \sin(2kR_j + \phi_i(k) + \phi_j(k) + \phi_{anh}(k))$$

Amplitude
Déphasage  
Phase

**Information pour chaque  
“sphère de coordinence ( j )”**

1 - Distances interatomiques

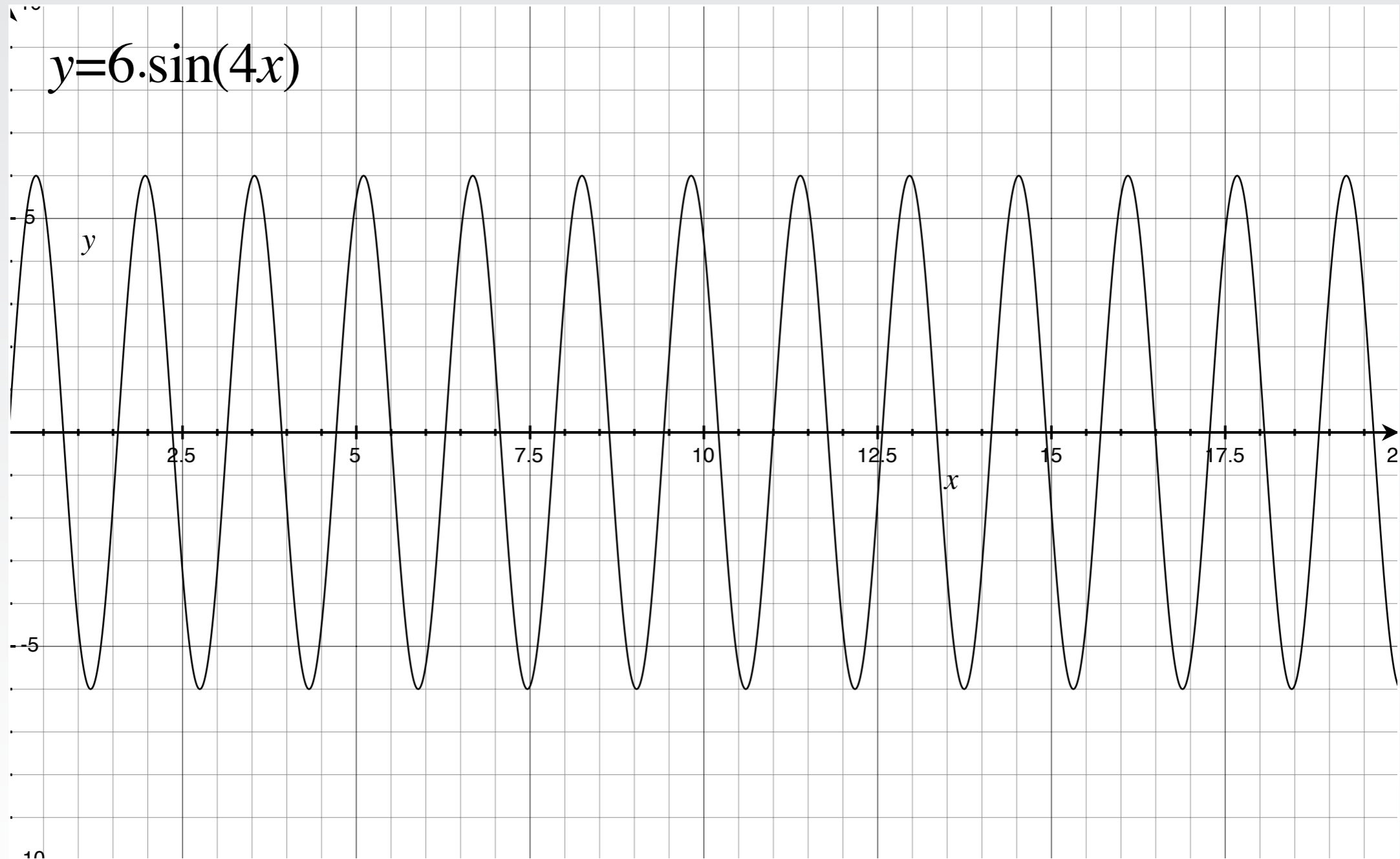
2 - Coordinence

3 - Debye-Waller (désordre structural et/ou thermique)

4 - Nature des ligands et atomes voisins

# Effet des différents paramètres sur le spectre EXAFS

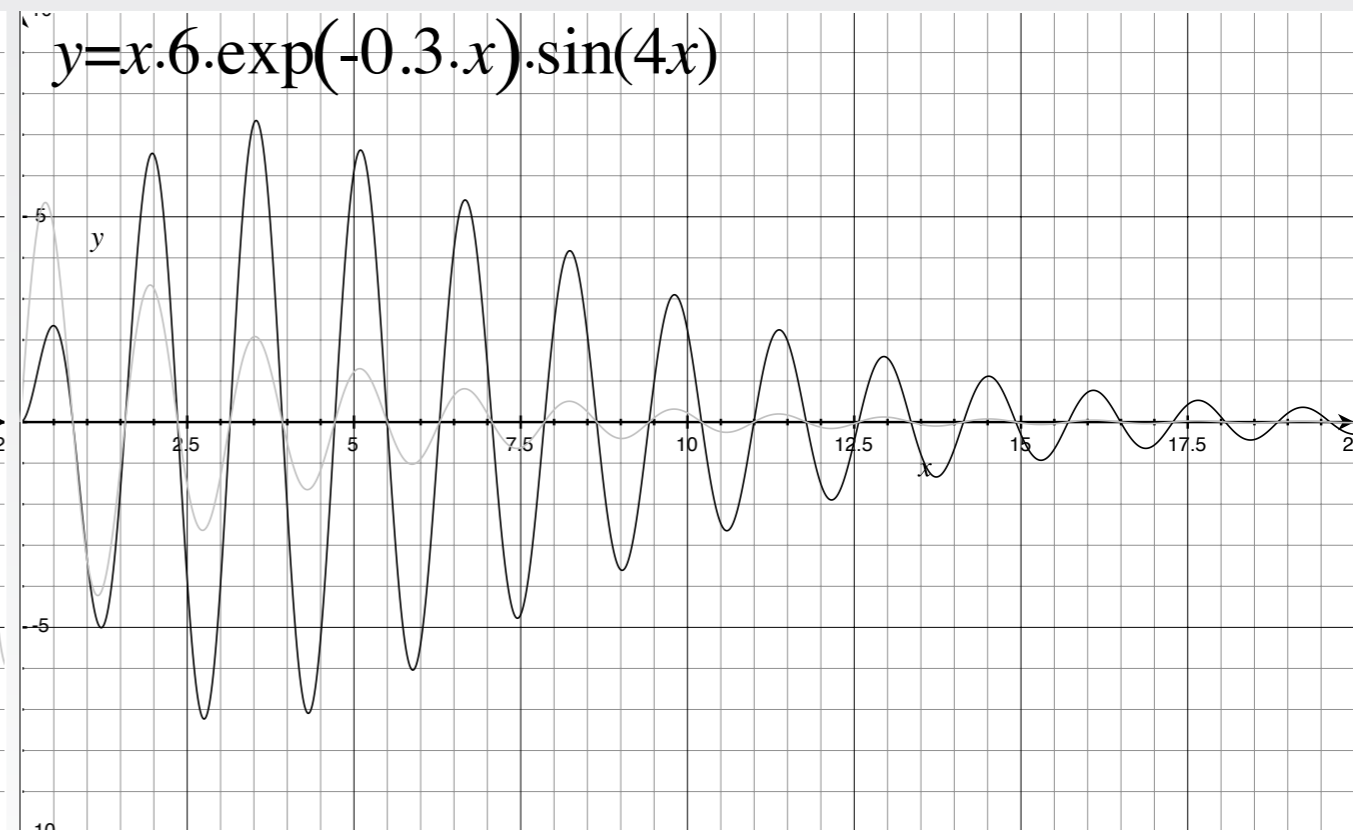
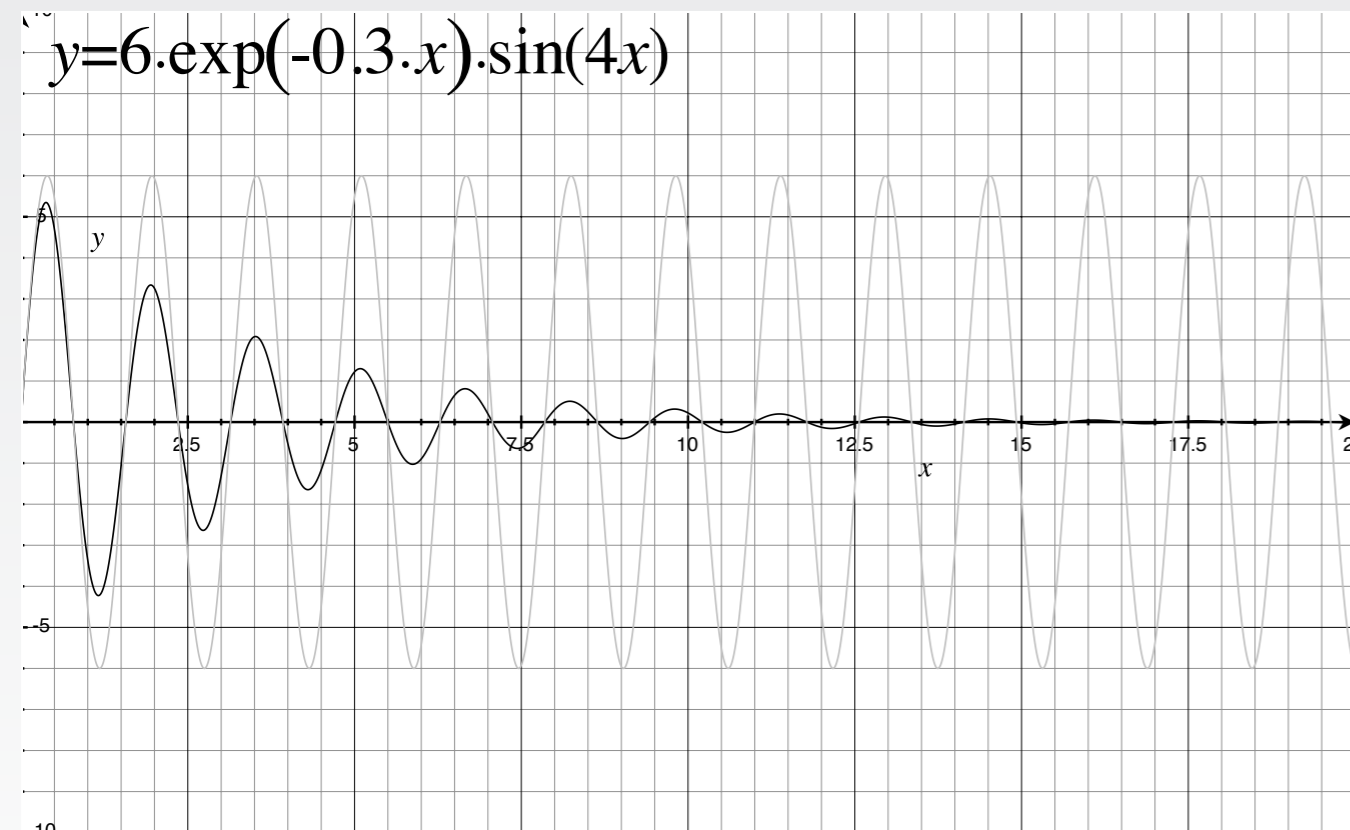
## Signal sinusoïdal



$$\chi(k) \approx \sum_j S_i(k) \frac{N_j}{kR_j^2} |f_j(k, \pi)| e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\lambda_j(k)} \sin(2kR_j + \phi_i(k) + \phi_j(k) + \phi_{anh}(k))$$

Amortissement par exponentielle négative

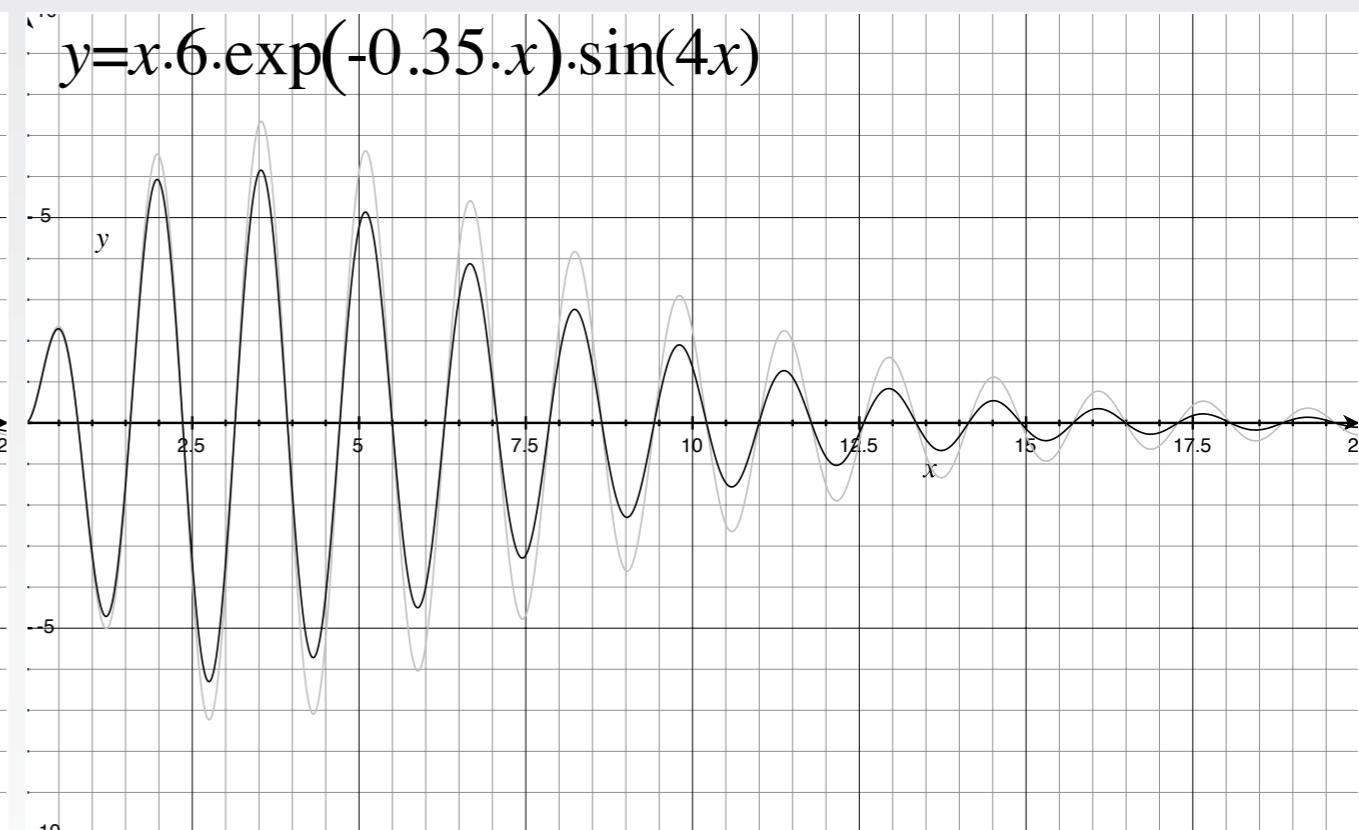
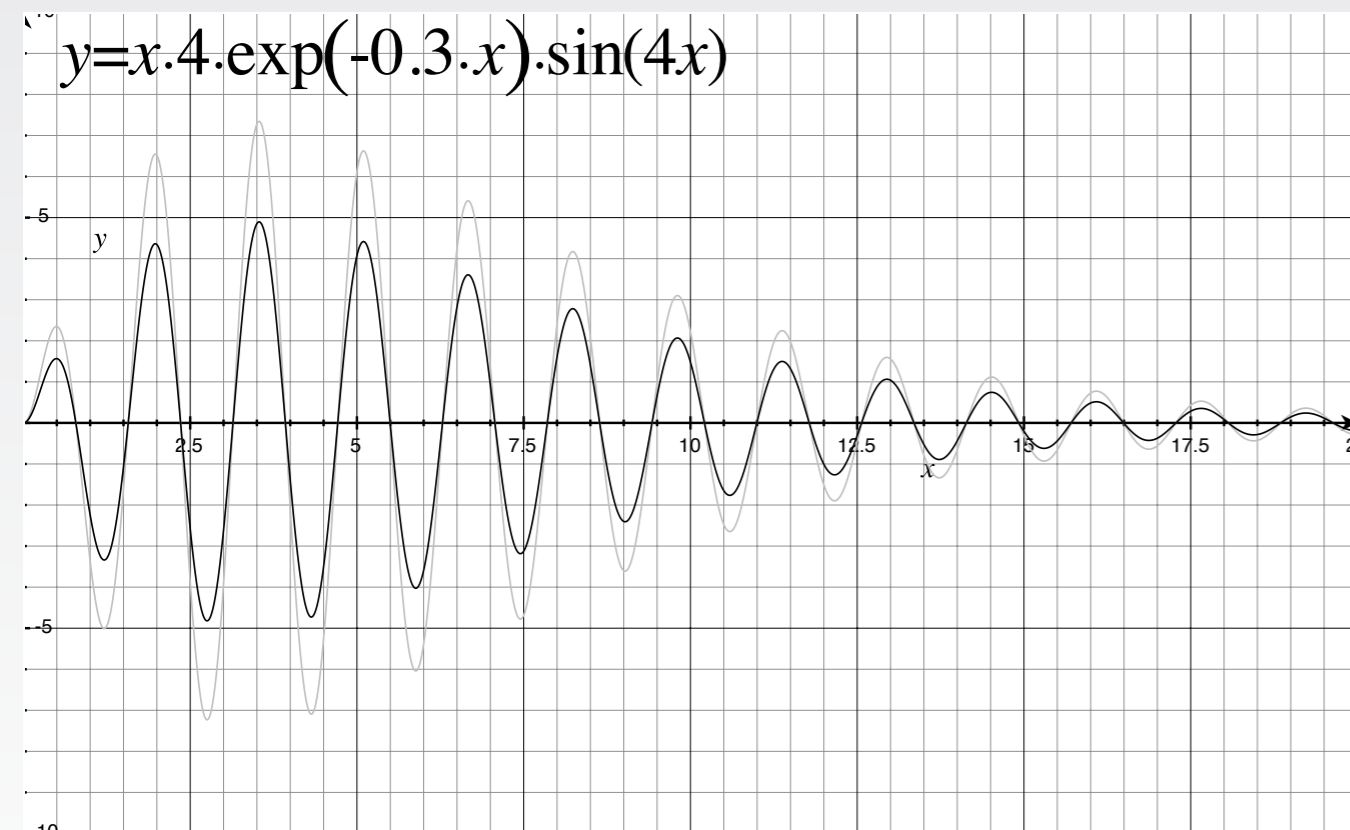
Amplification du signal à grande valeur de k



$$\chi(k) \approx \sum_j S_i(k) \frac{N_j}{kR_j^2} |f_j(k, \pi)| e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\lambda_j(k)} \sin(2kR_j + \phi_i(k) + \phi_j(k) + \phi_{anh}(k))$$

Effet de diminution de la coordinence

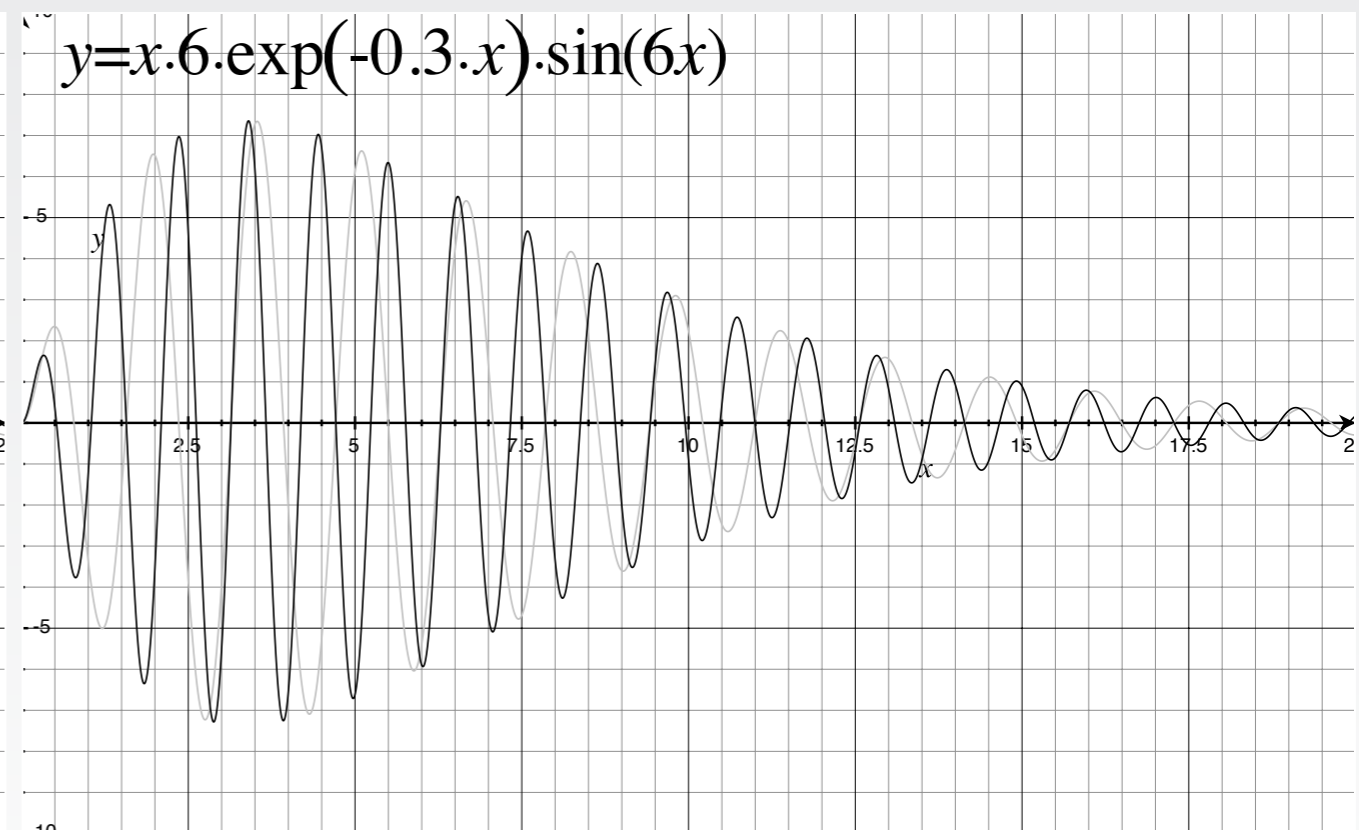
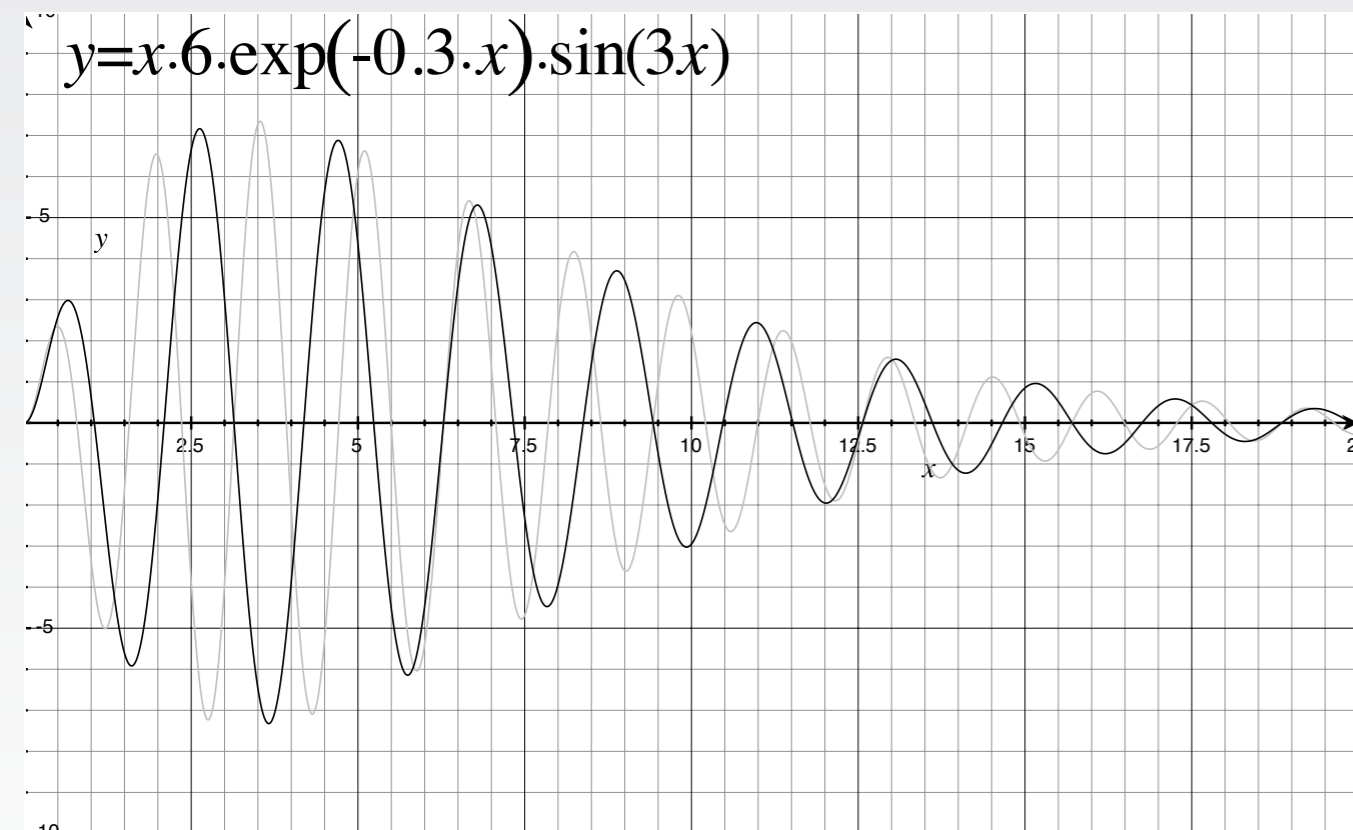
Effet de l'augmentation du Debye-Waller



$$\chi(k) \approx \sum_j S_i(k) \frac{N_j}{kR_j^2} |f_j(k, \pi)| e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\lambda_j(k)} \sin(2kR_j + \phi_i(k) + \phi_j(k) + \phi_{anh}(k))$$

Diminution de la distance interatomique

Augmentation de la distance interatomique

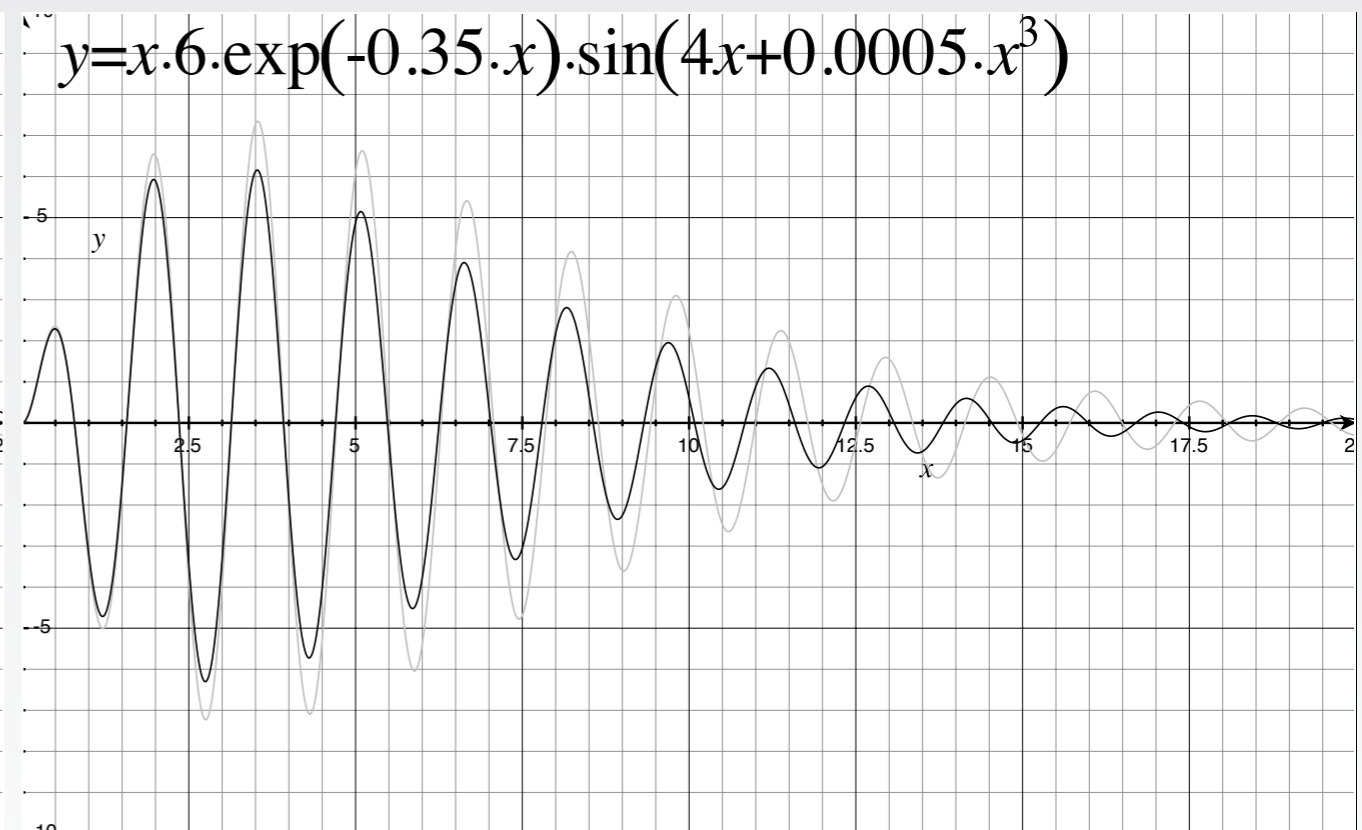
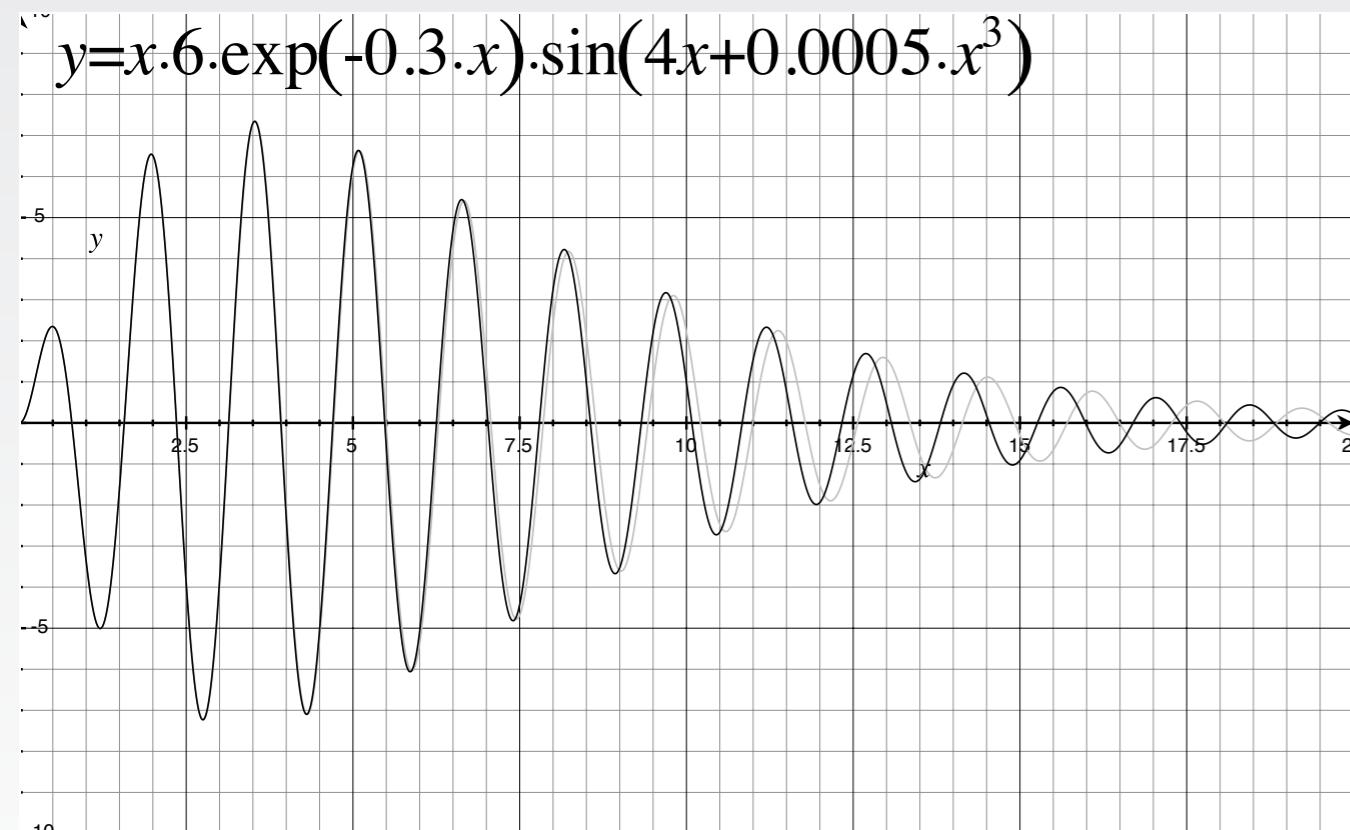




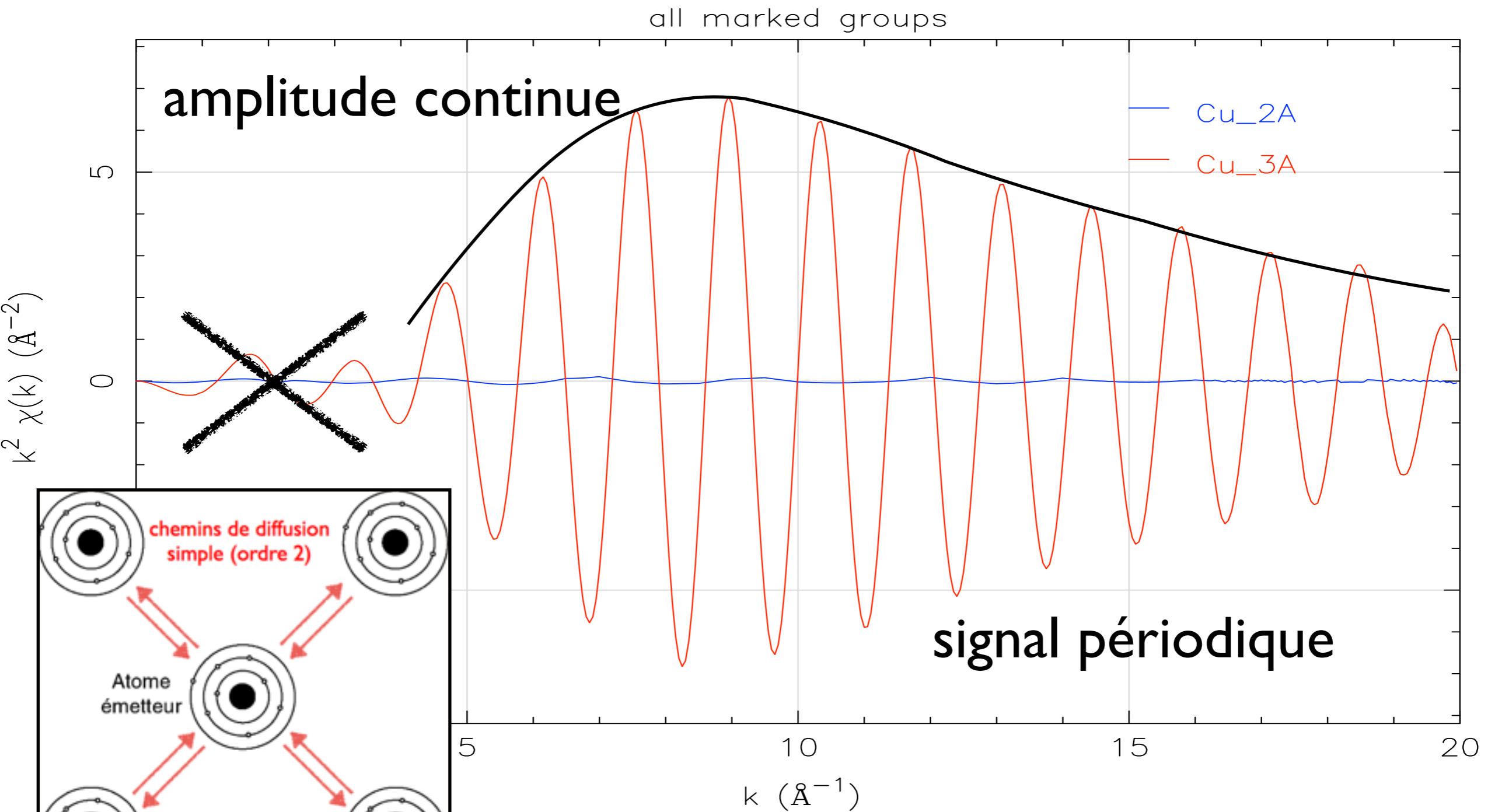
$$\chi(k) \approx \sum_j S_i(k) \frac{N_j}{kR_j^2} |f_j(k, \pi)| e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\lambda_j(k)} \sin(2kR_j + \phi_i(k) + \phi_j(k) + \phi_{anh}(k))$$

Effet de la composante anharmonique (cumulants)

Effets couplés : Debye-Waller et anharmonicité

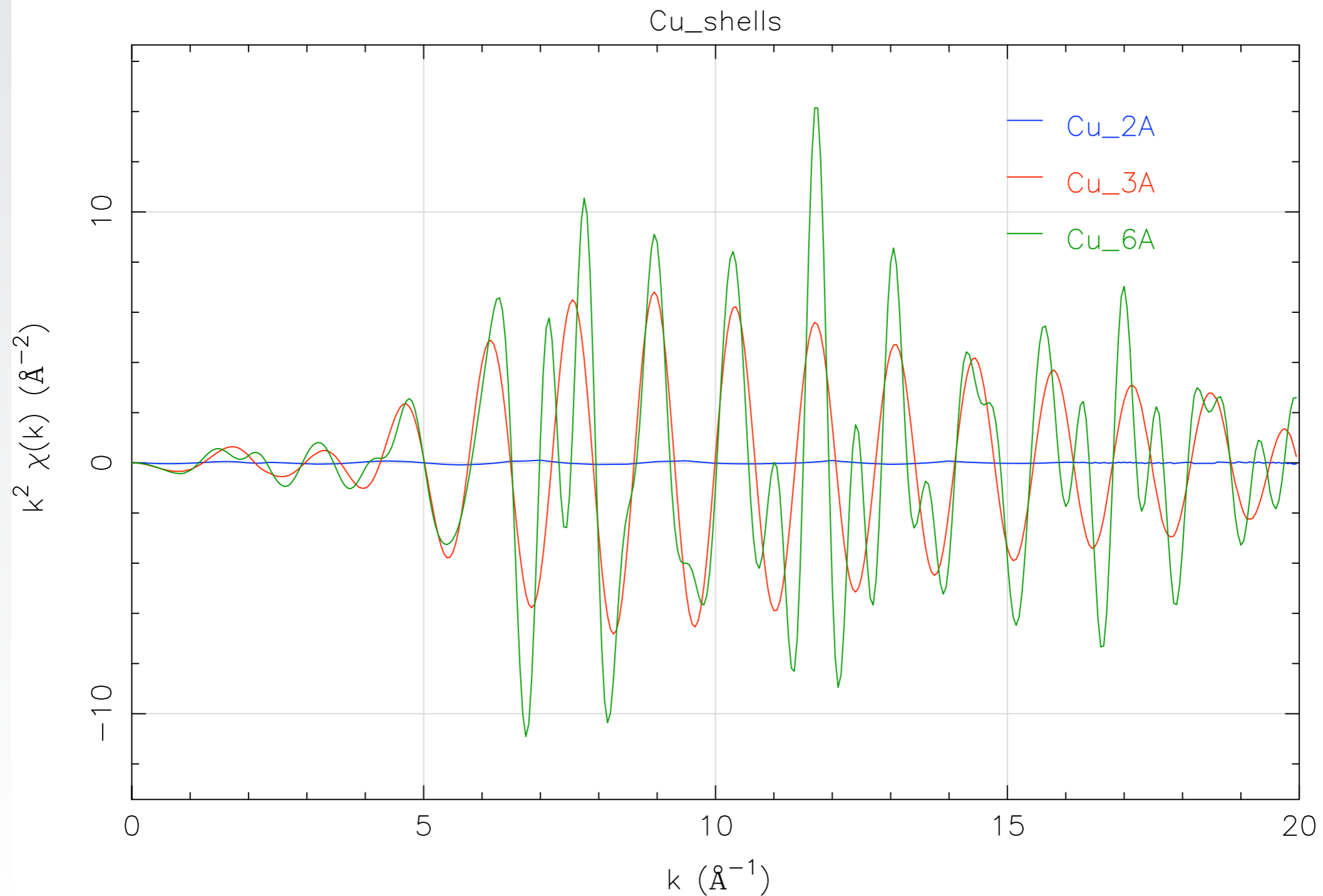


$$\chi(k) \approx \sum_j S_i(k) \frac{N_j}{kR_j^2} |f_j(k, \pi)| e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\lambda_j(k)} \sin(2kR_j + \phi_i(k) + \phi_j(k) + \phi_{anh}(k))$$



# Signal EXAFS complet moins « lisible »

## Superpositions et interférences de plusieurs sinusoides amorties



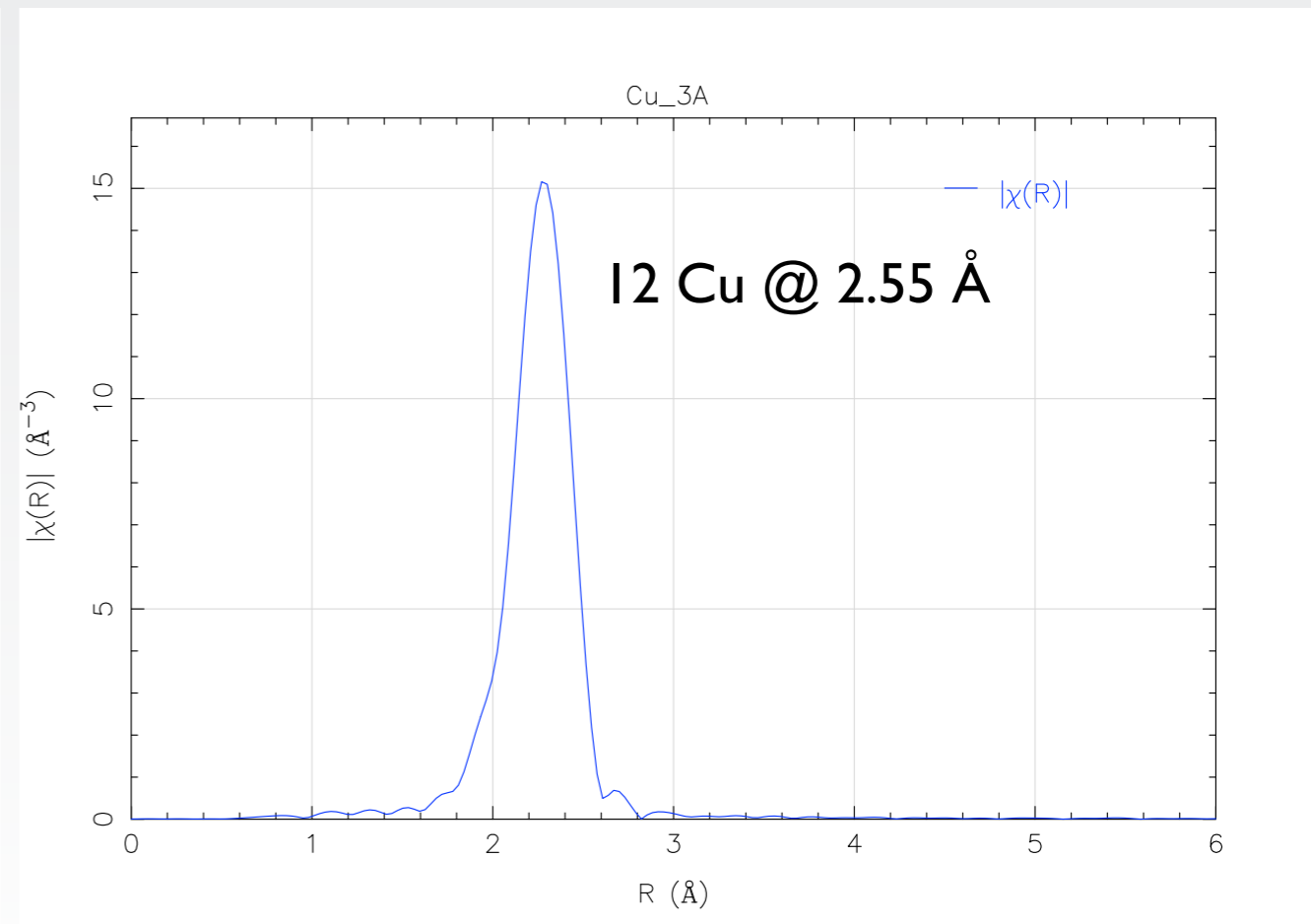
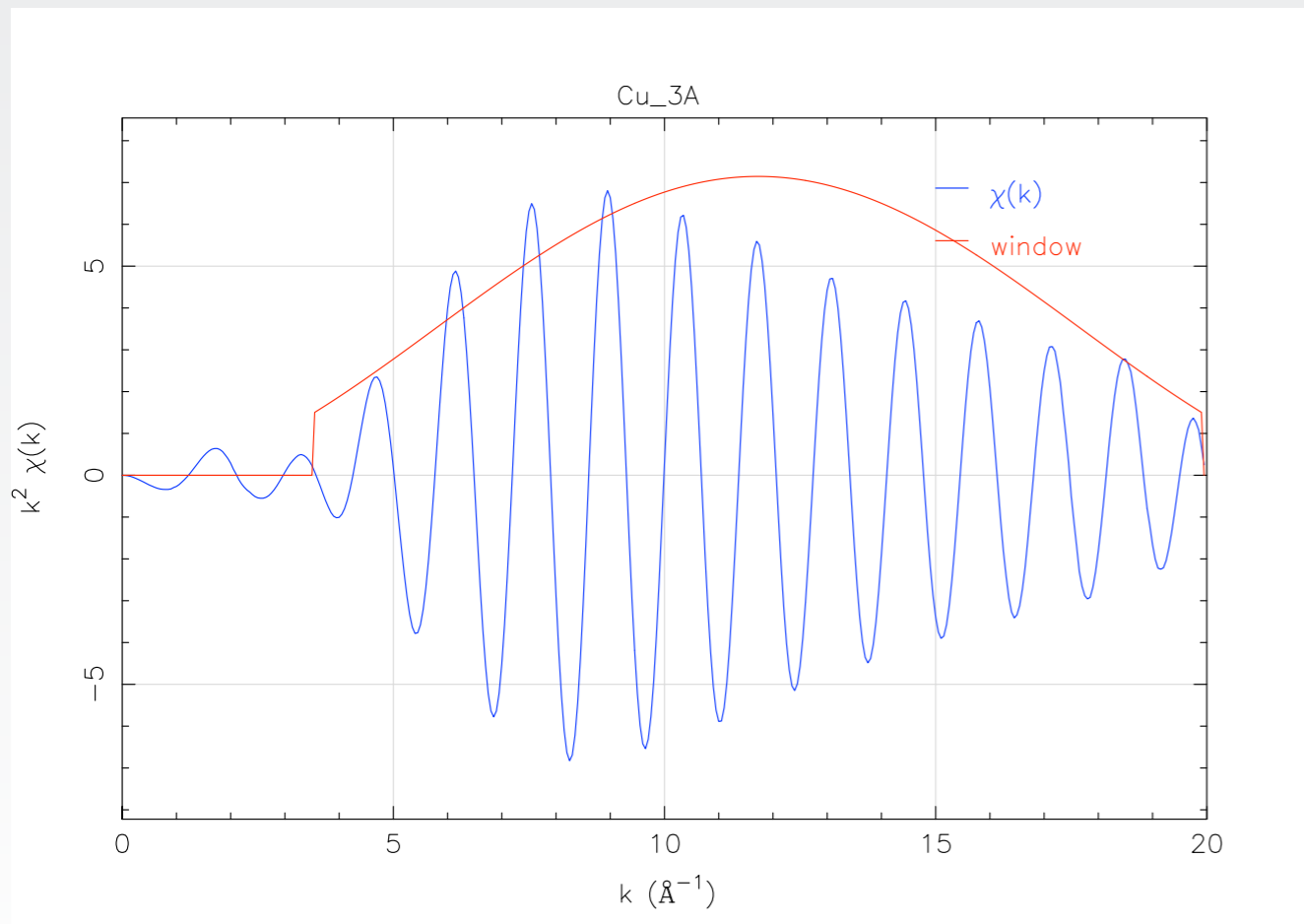
# 6 - Analyse des spectres EXAFS

(Analyse par Transformée de Fourier)

# Analyse par Transformée de Fourier

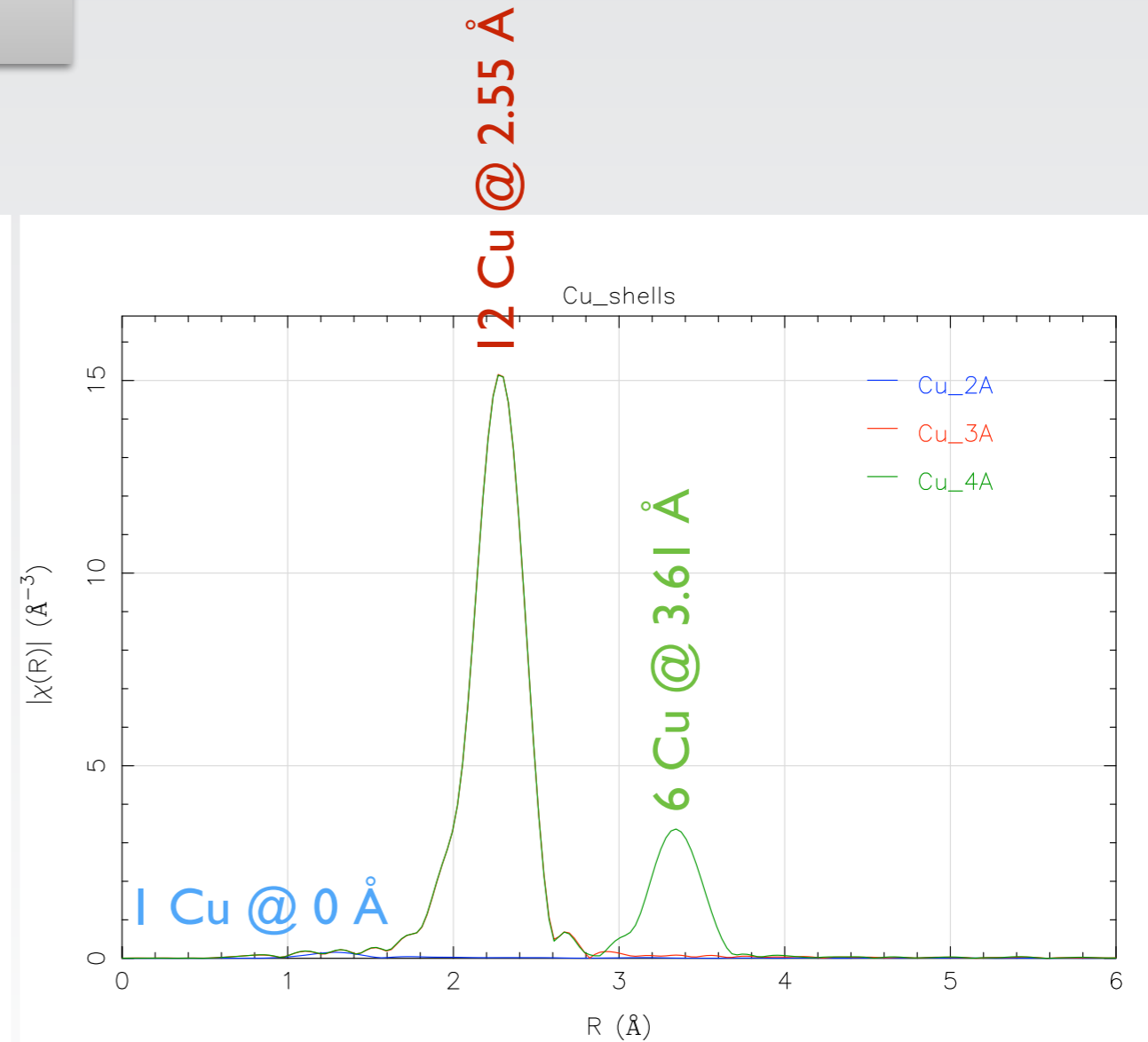
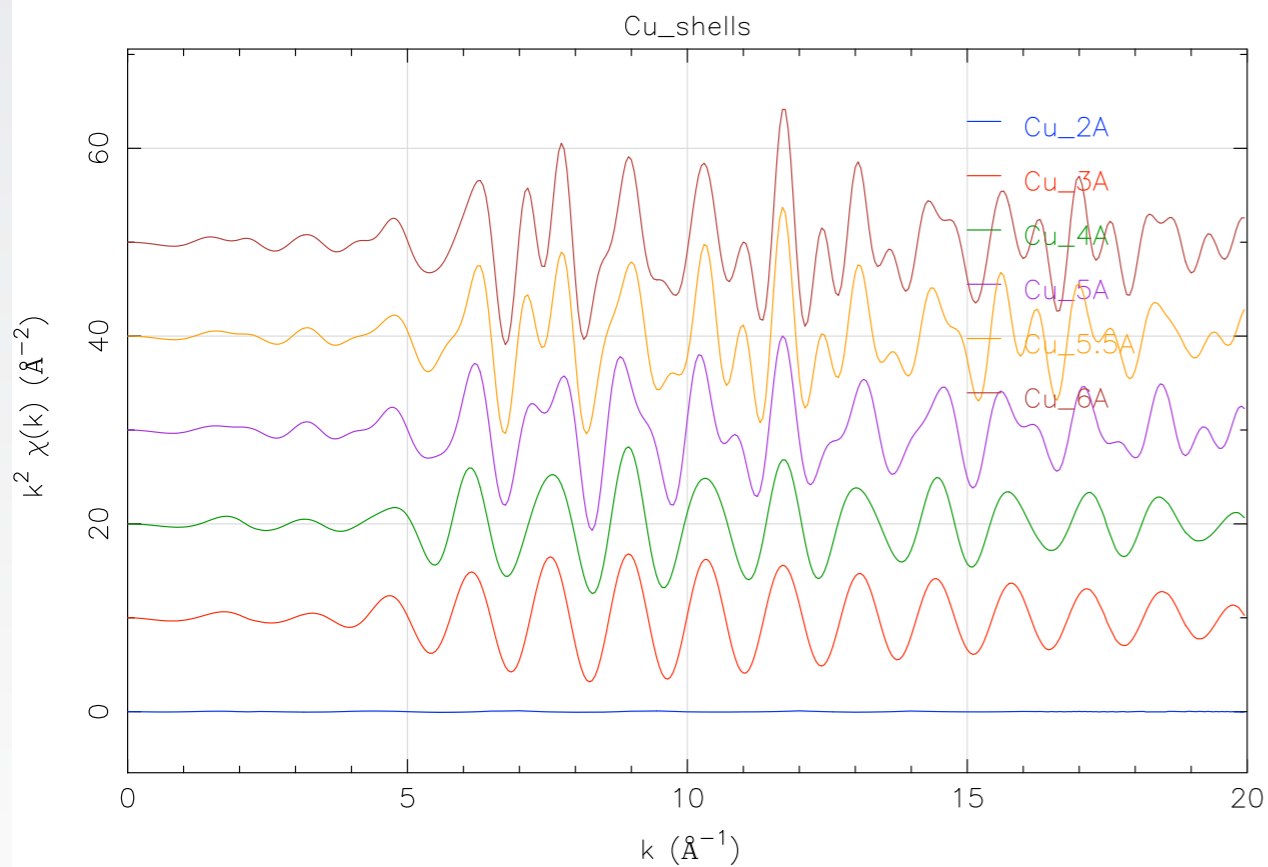
$$\chi(k) \approx \sum_j S_i(k) \frac{N_j}{kR_j^2} |f_j(k, \pi)| e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\lambda_j(k)} \sin(2kR_j + \phi_i(k) + \phi_j(k) + \phi_{anh}(k))$$

$$\hat{\chi}(R') = \int_0^{+\infty} k^x \chi(k) F(k) e^{-2ikR'} dk$$



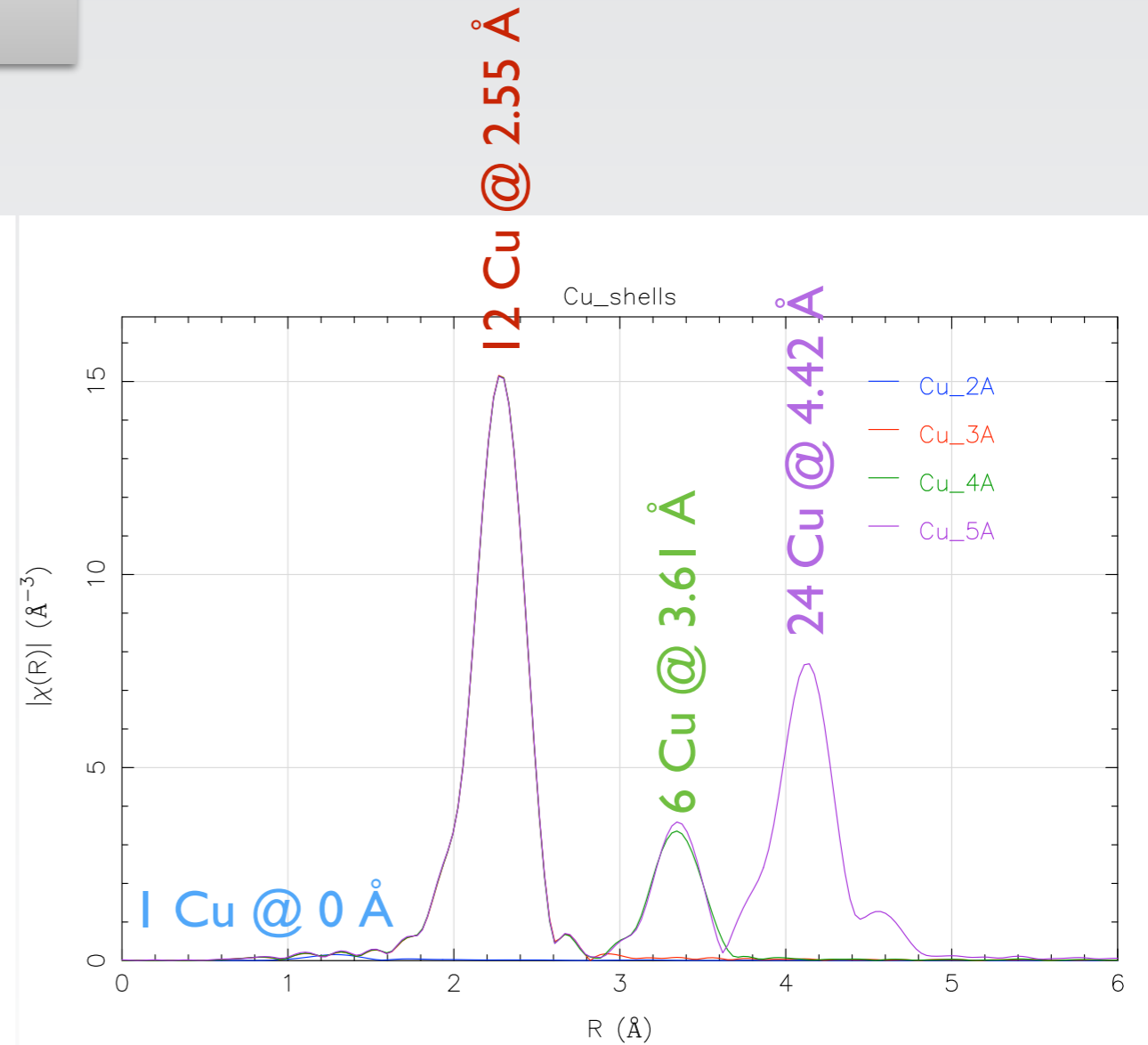
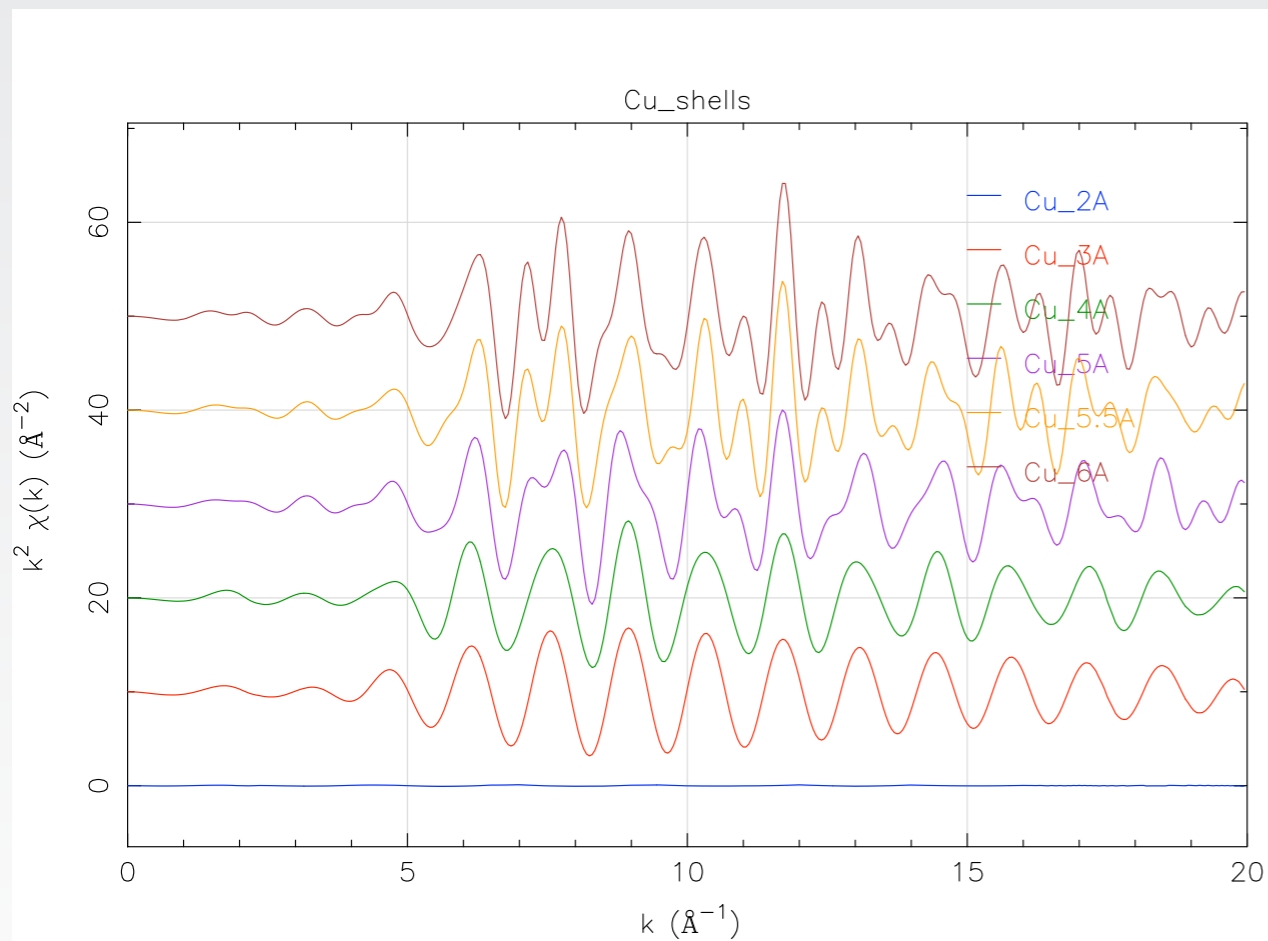
# Analyse par Transformée de Fourier

$$\hat{\chi}(R') = \int_0^{+\infty} k^x \chi(k) F(k) e^{-2ikR'} dk$$



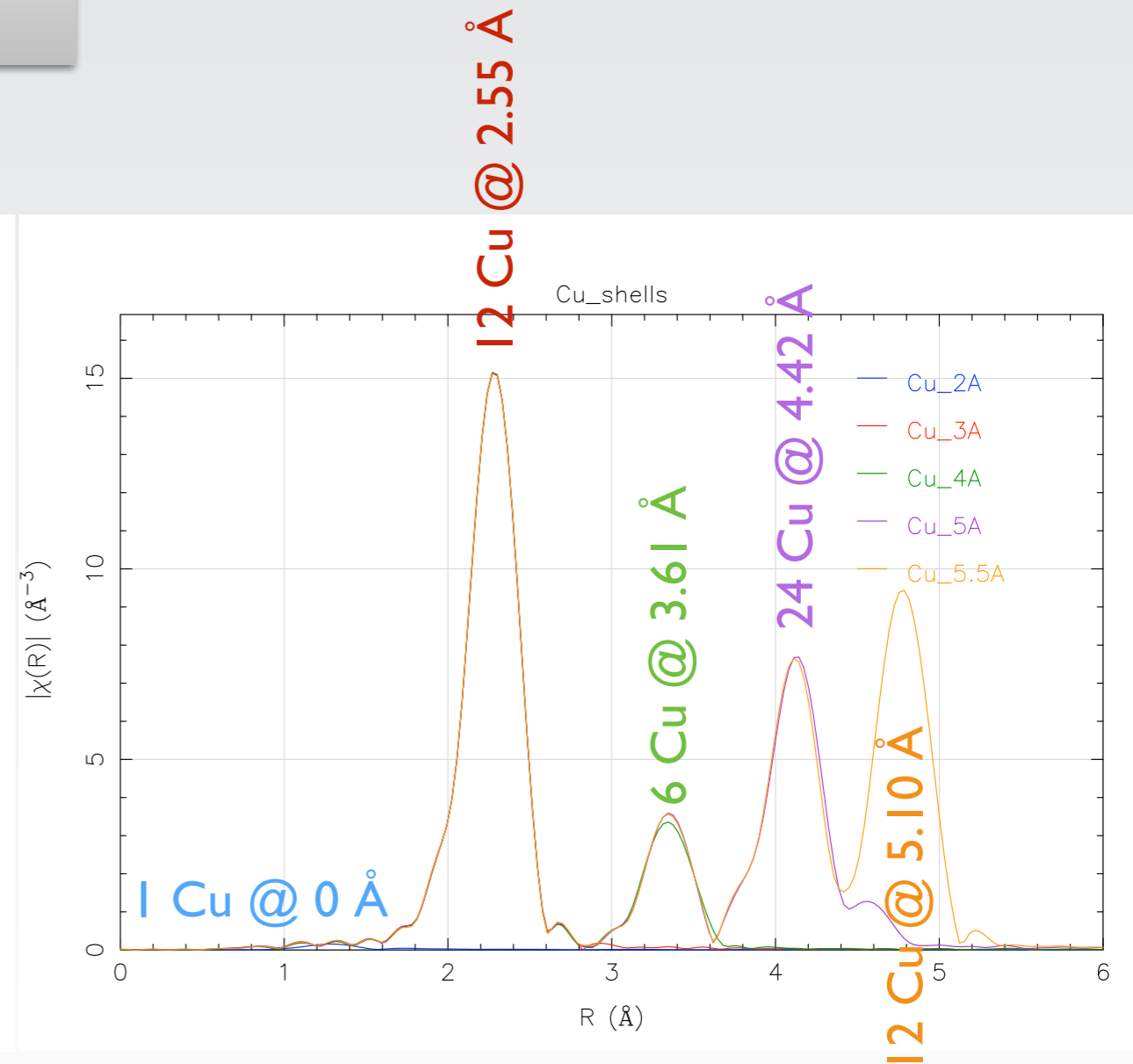
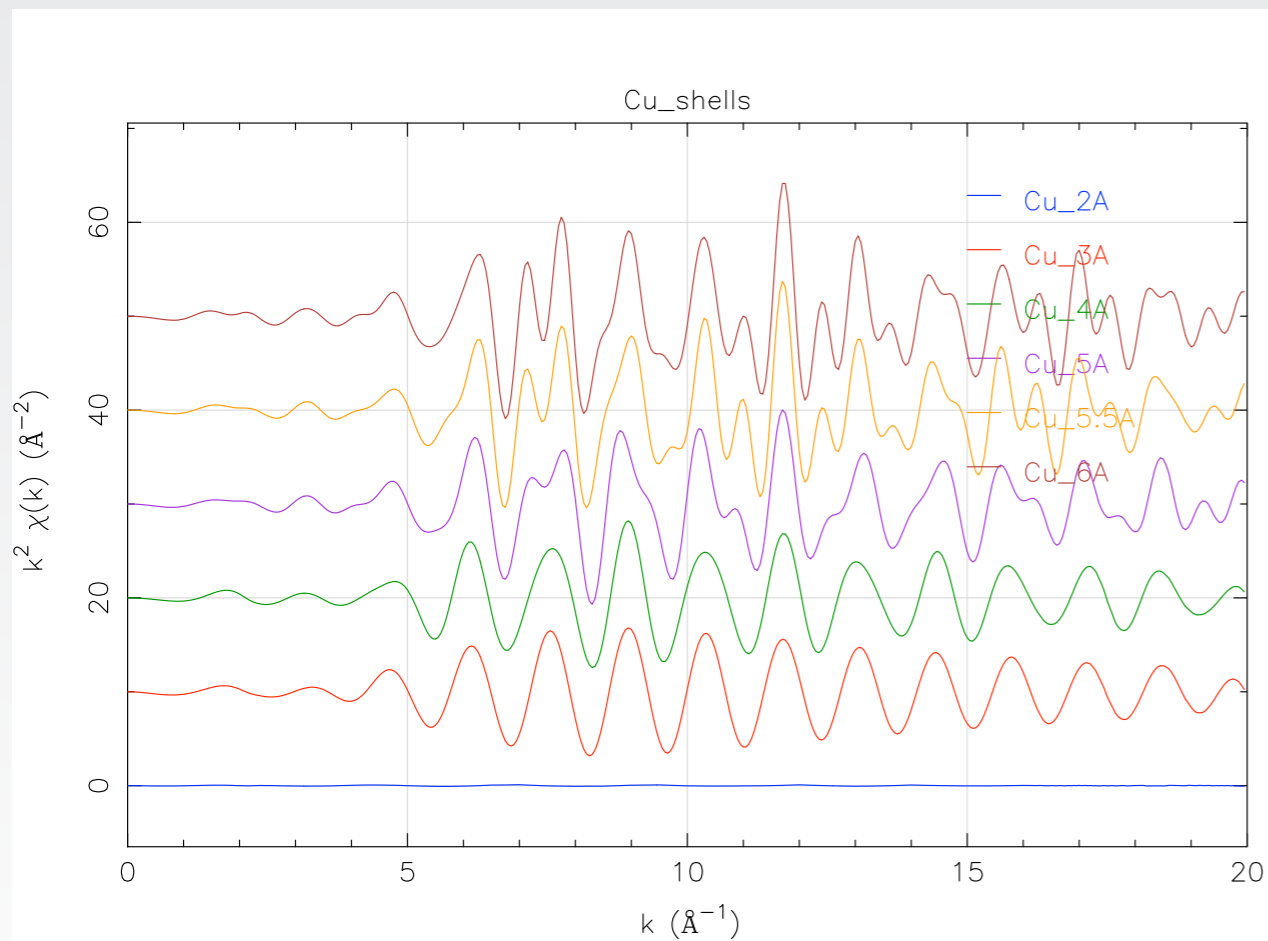
# Analyse par Transformée de Fourier

$$\hat{\chi}(R') = \int_0^{+\infty} k^x \chi(k) F(k) e^{-2ikR'} dk$$



# Analyse par Transformée de Fourier

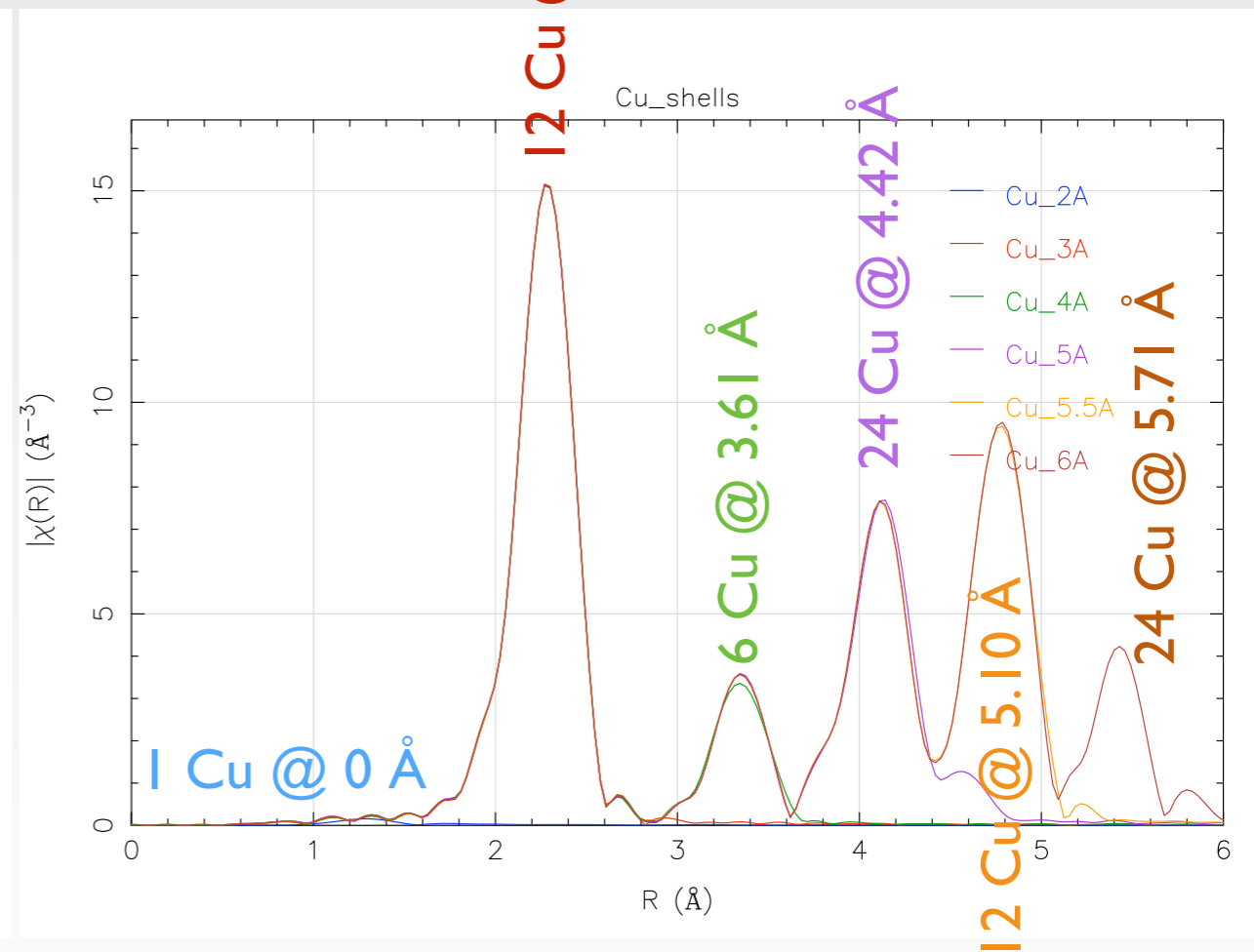
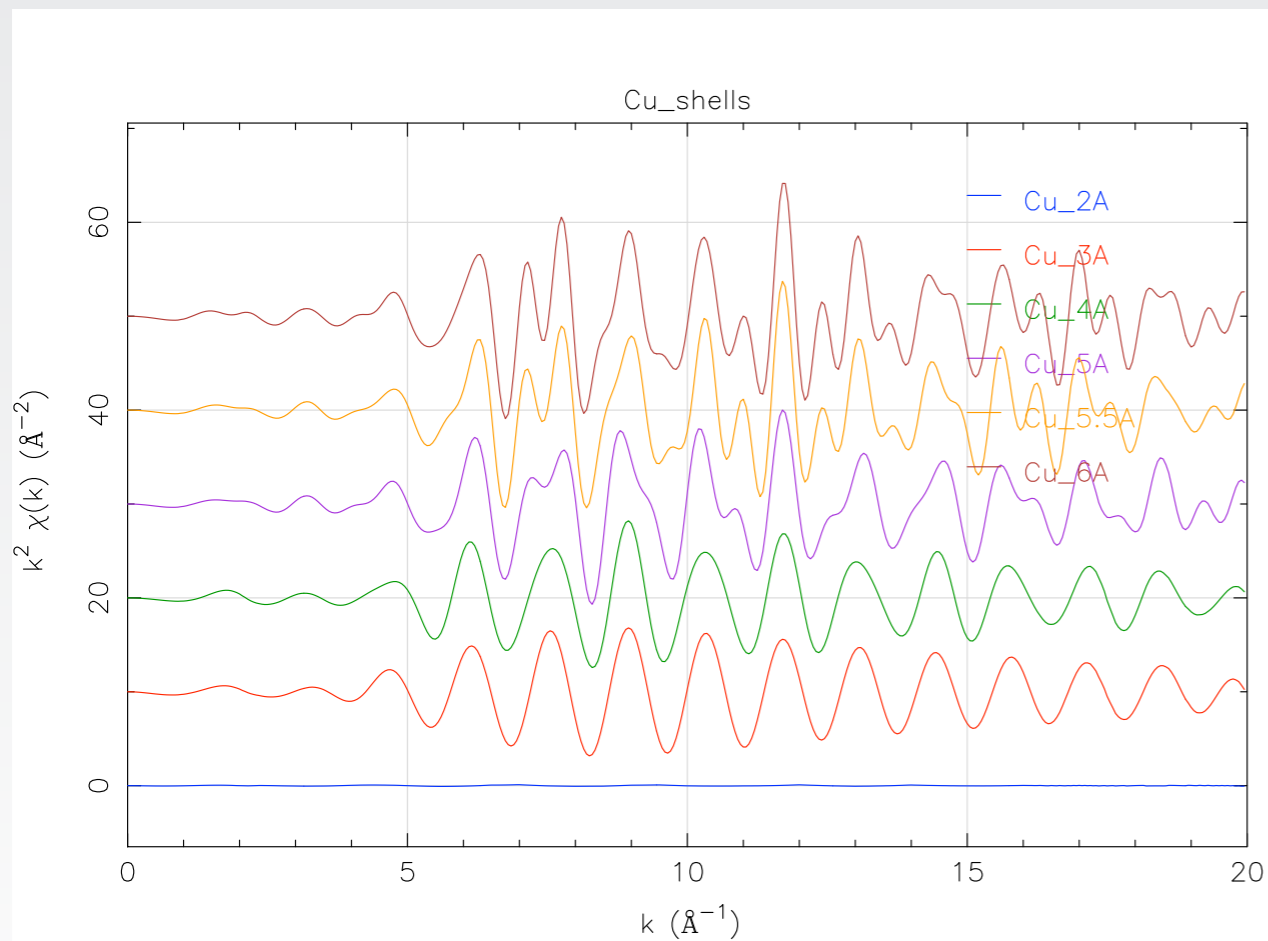
$$\hat{\chi}(R') = \int_0^{+\infty} k^x \chi(k) F(k) e^{-2ikR'} dk$$





# Analyse par Transformée de Fourier

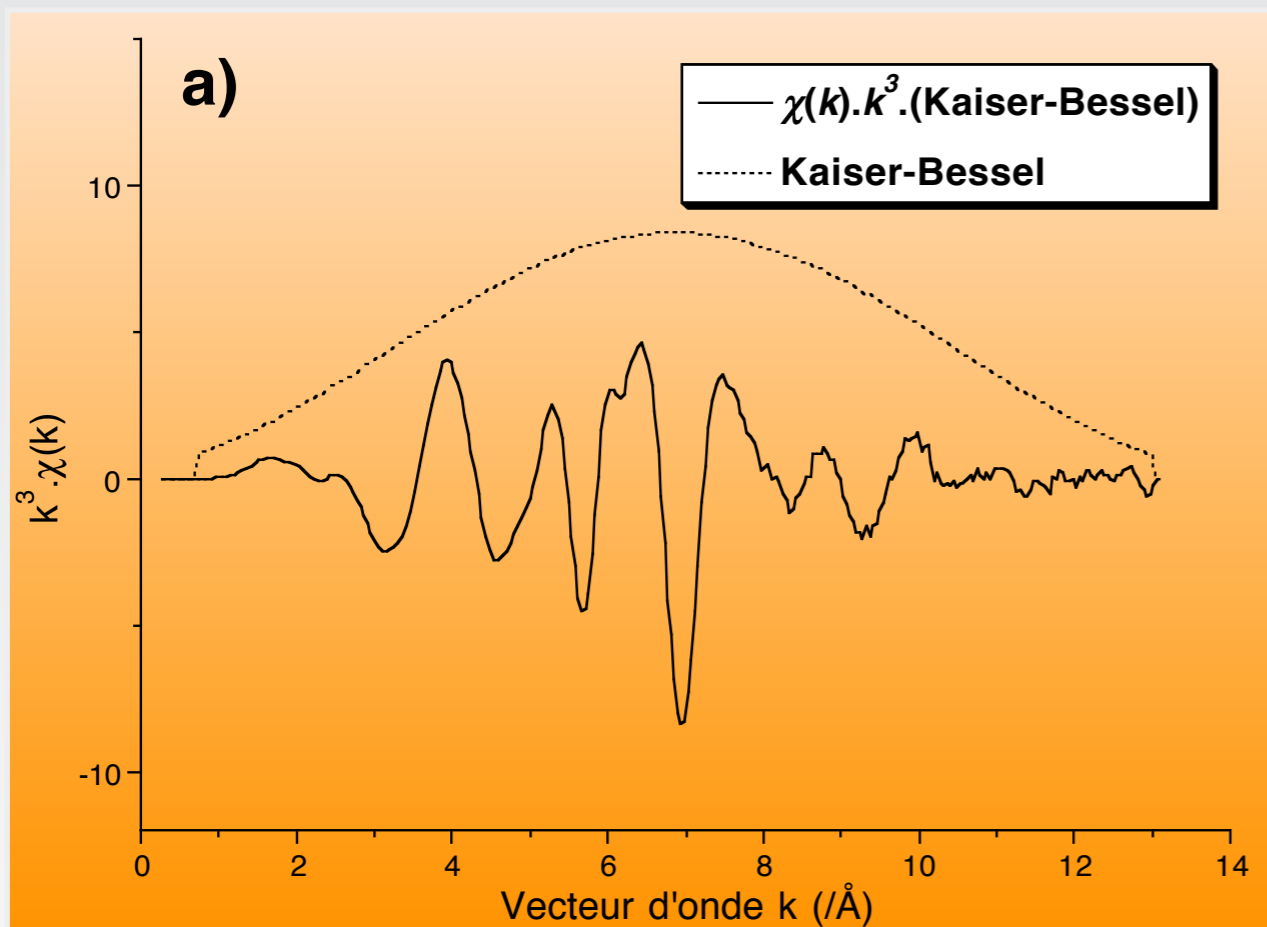
$$\hat{\chi}(R') = \int_0^{+\infty} k^x \chi(k) F(k) e^{-2ikR'} dk$$



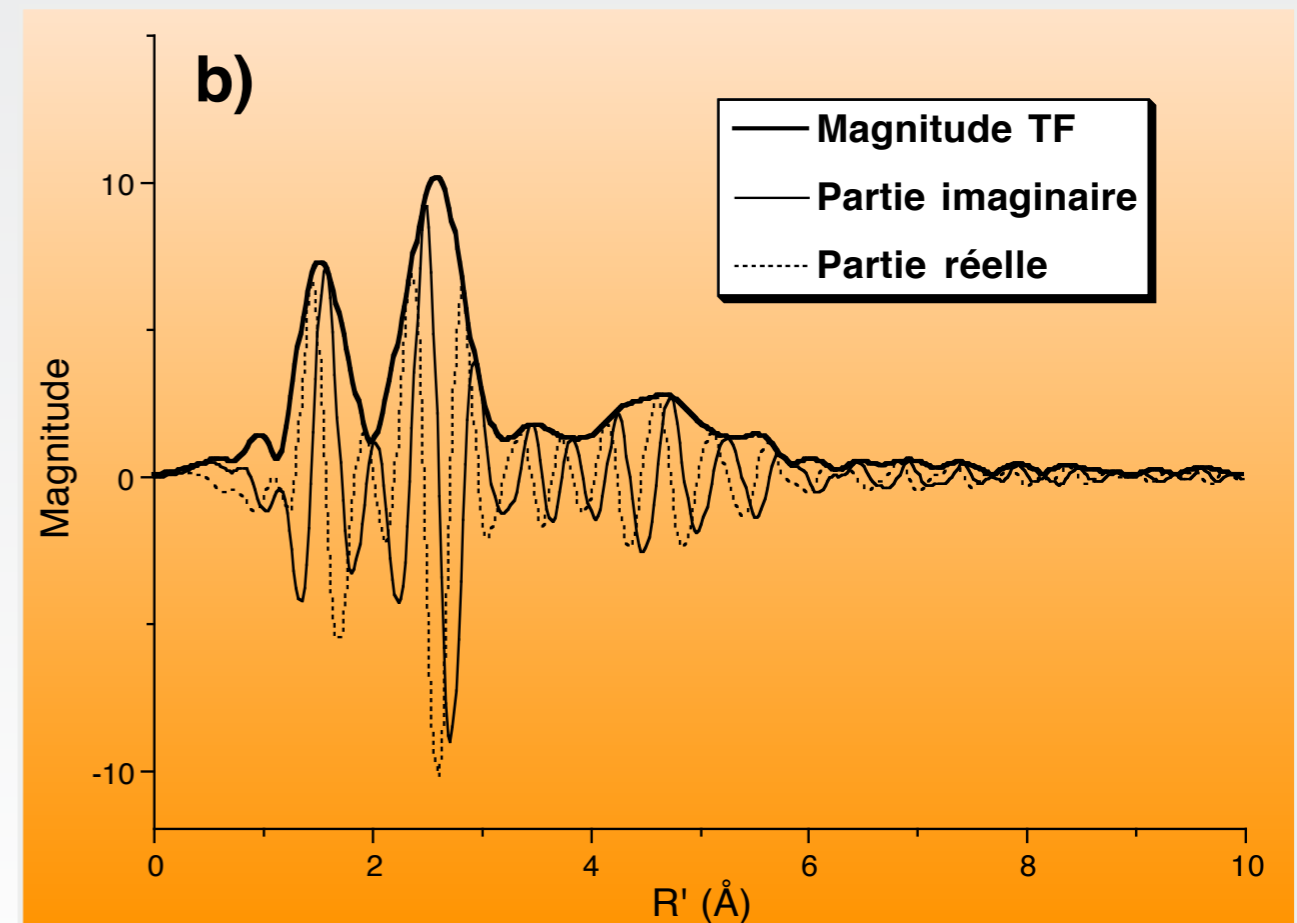
Paysage Atomique

# Une analyse du signal : La transformée de Fourier...

$$\chi(k) \approx \sum_j S_i(k) \frac{N_j}{kR_j^2} |f_j(k, \pi)| e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\lambda_j(k)} \sin(2kR_j + \phi_i(k) + \phi_j(k) + \phi_{anh}(k))$$



$$\hat{\chi}(R') = \int_0^{+\infty} k^x \chi(k) F(k) e^{-2ikR'} dk$$



« Paysage atomique »

## Terme de phase

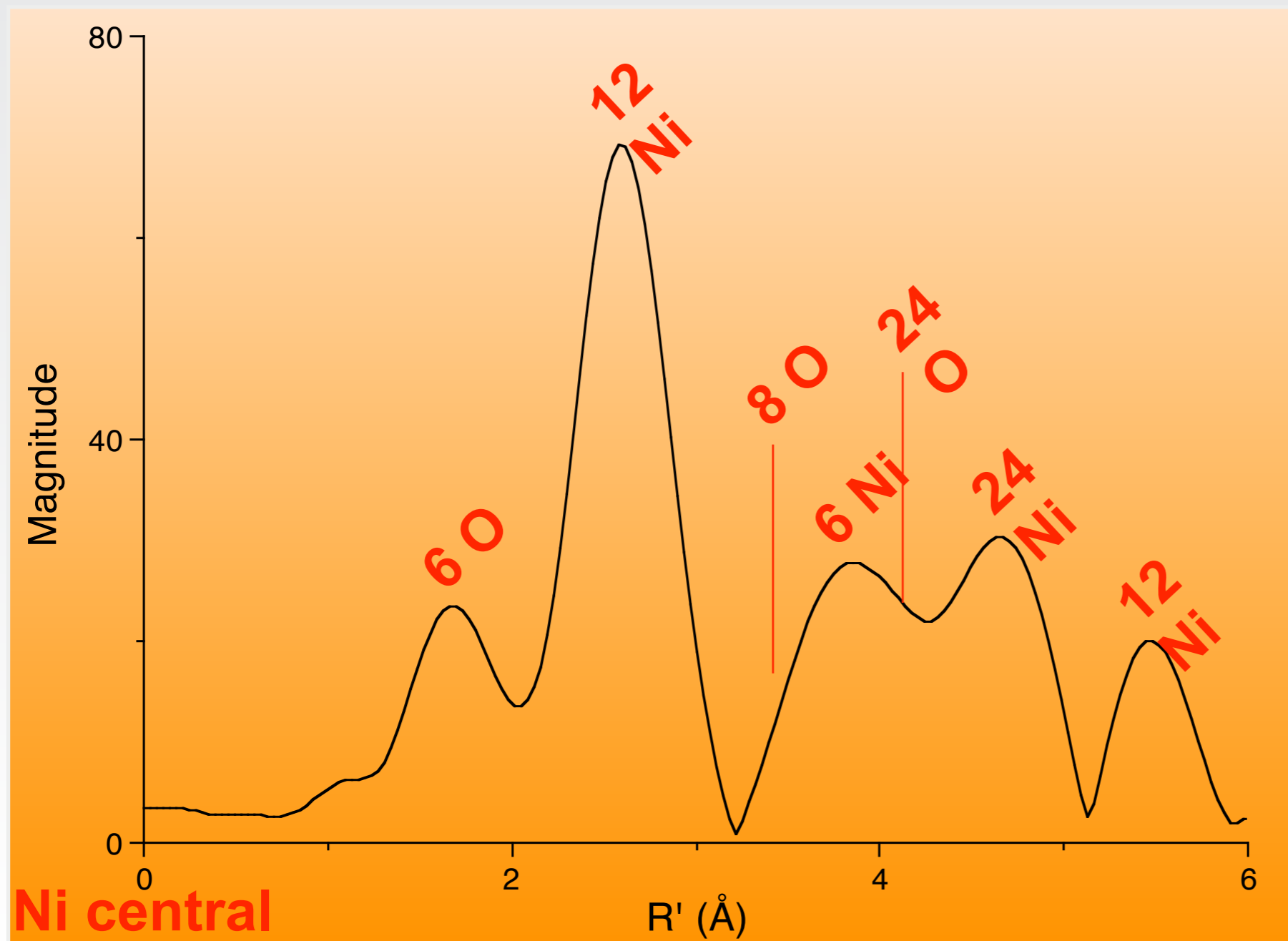
$$P = 2kR_j + \phi_i(k) + \phi_j(k) + \phi_{anh}(k)$$

Formalisme anharmonique  
(théorie des cumulants)

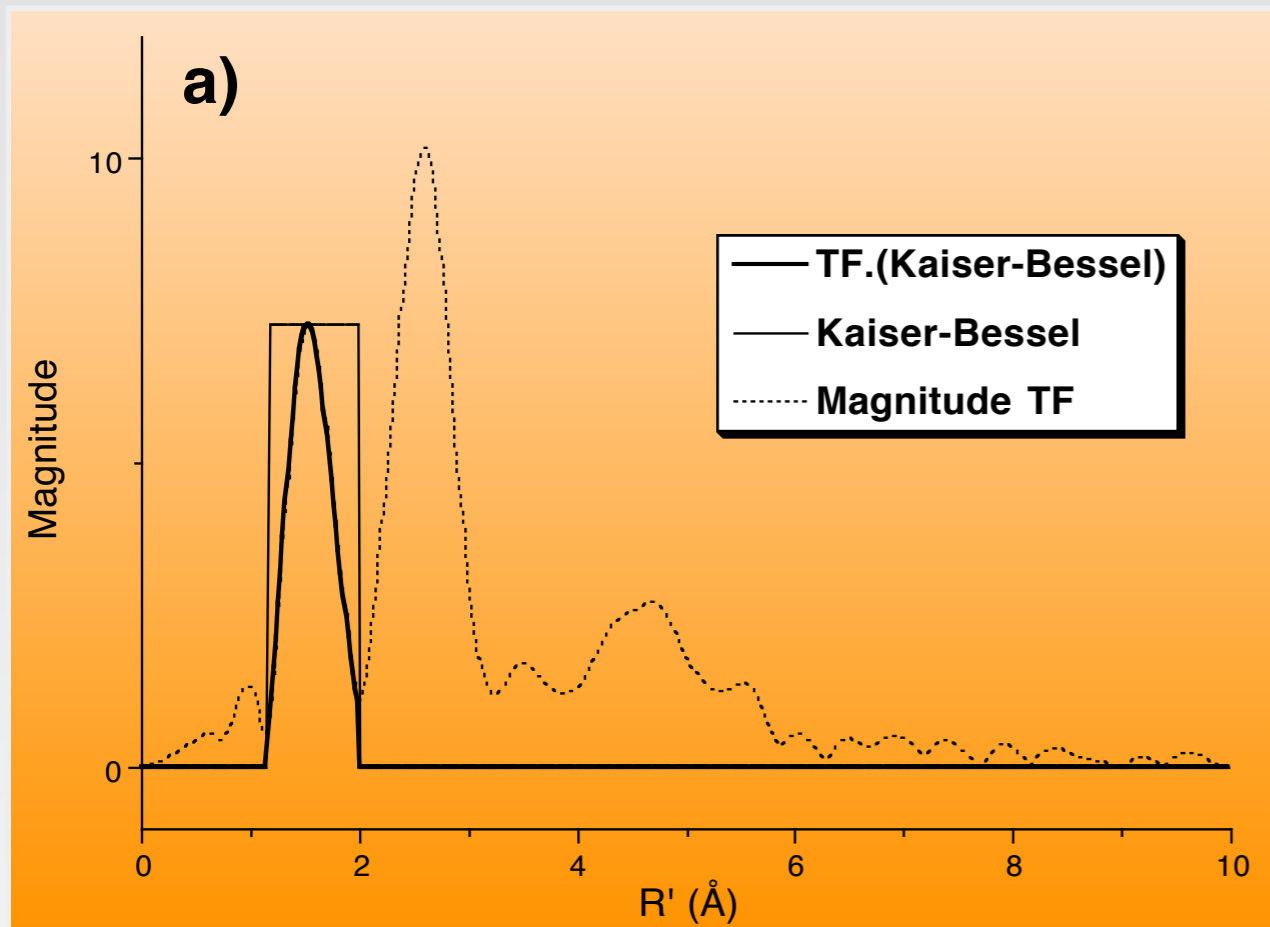
$$\phi_{anh}(k) \langle \rangle - \frac{4}{3}c_3k^3$$

Déphasage de rétrodiffusion

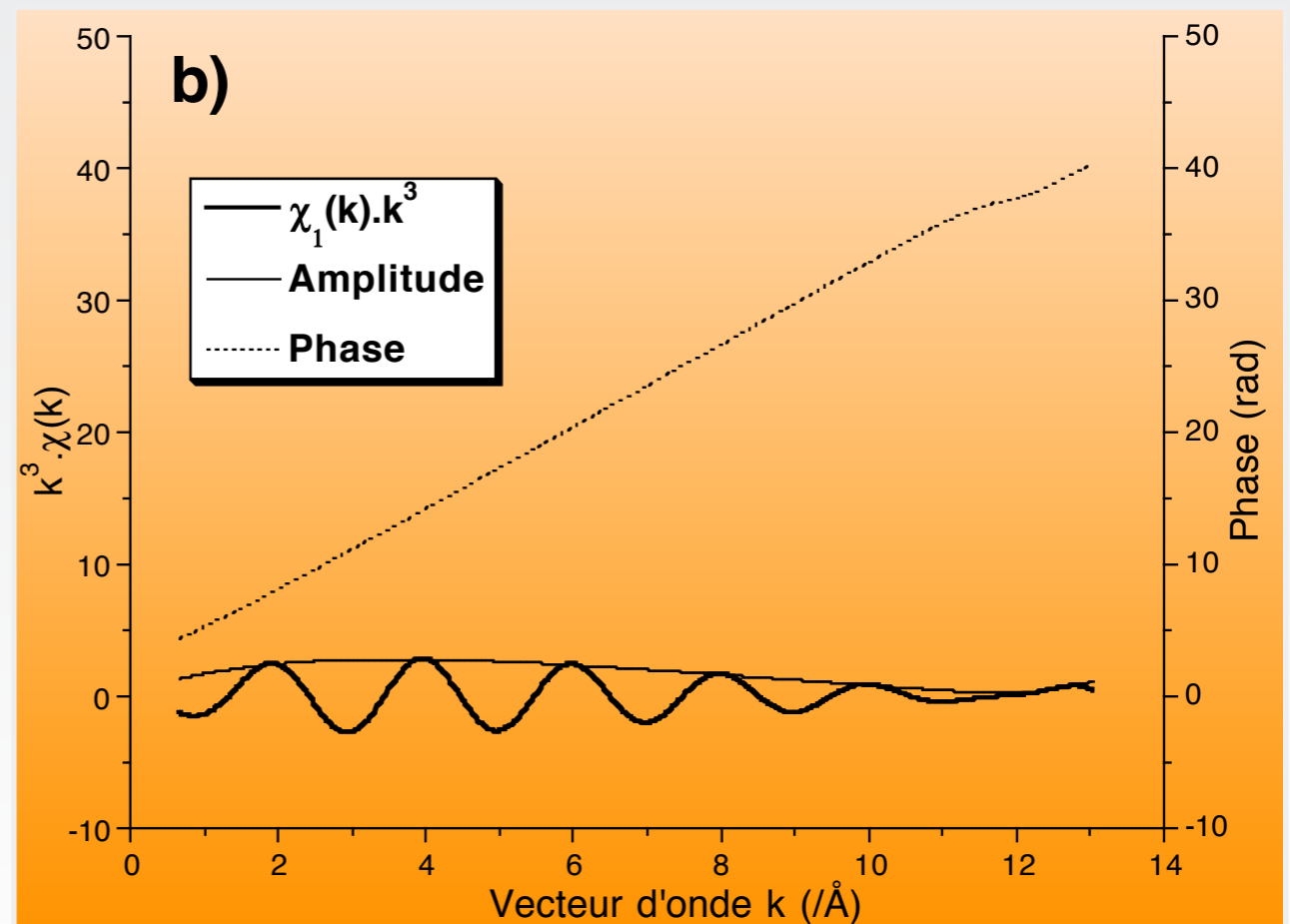
$$\phi_i(k) + \phi_j(k) \langle \rangle \alpha k^2 + \beta k + \gamma$$



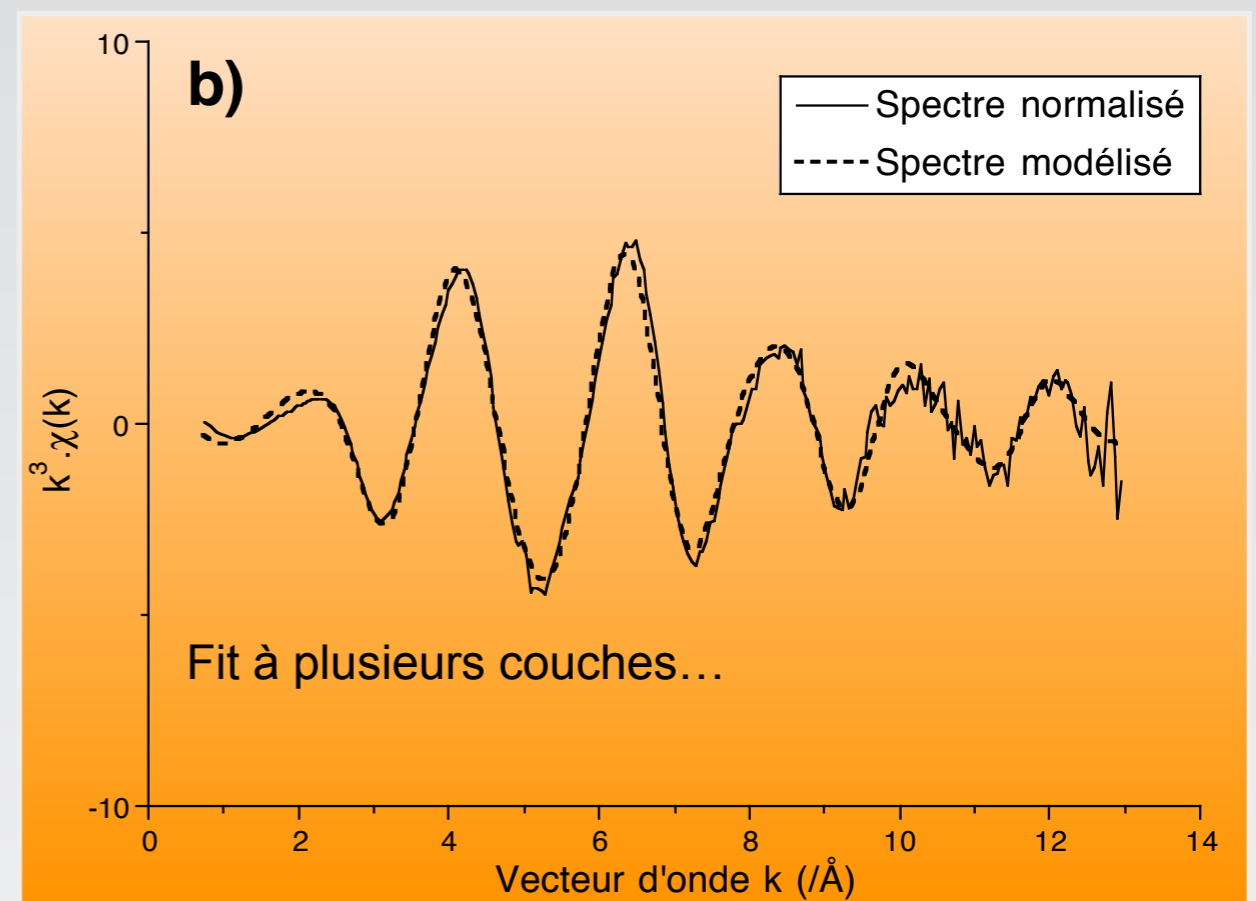
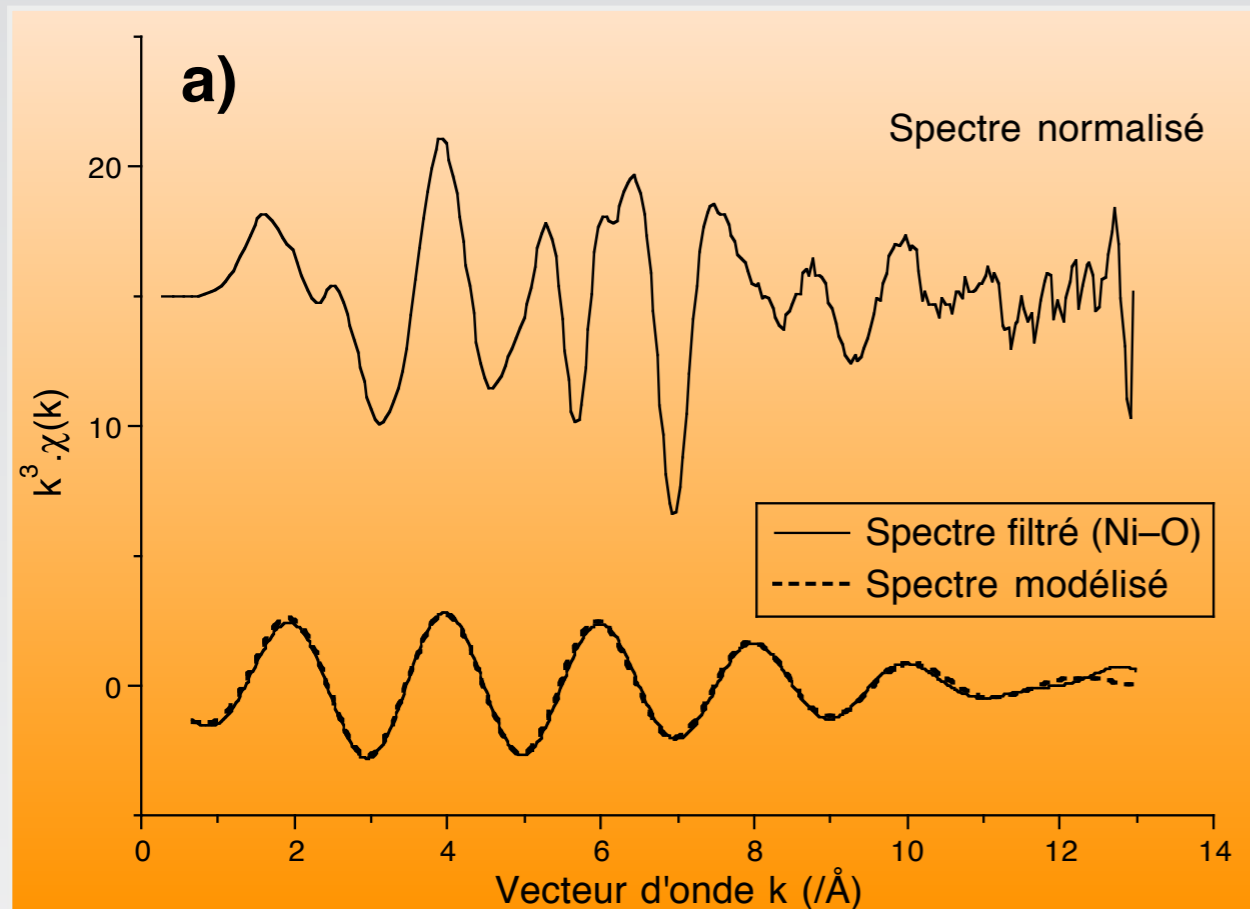
# Transformée de Fourier inverse...



$$\chi_j(k) = \frac{1}{\pi} \int_0^{+\infty} \hat{\chi}(R') F_j(k) e^{2iR'} dR'$$



$$\chi_j(k) = A_j(k) \sin(P_j(k))$$

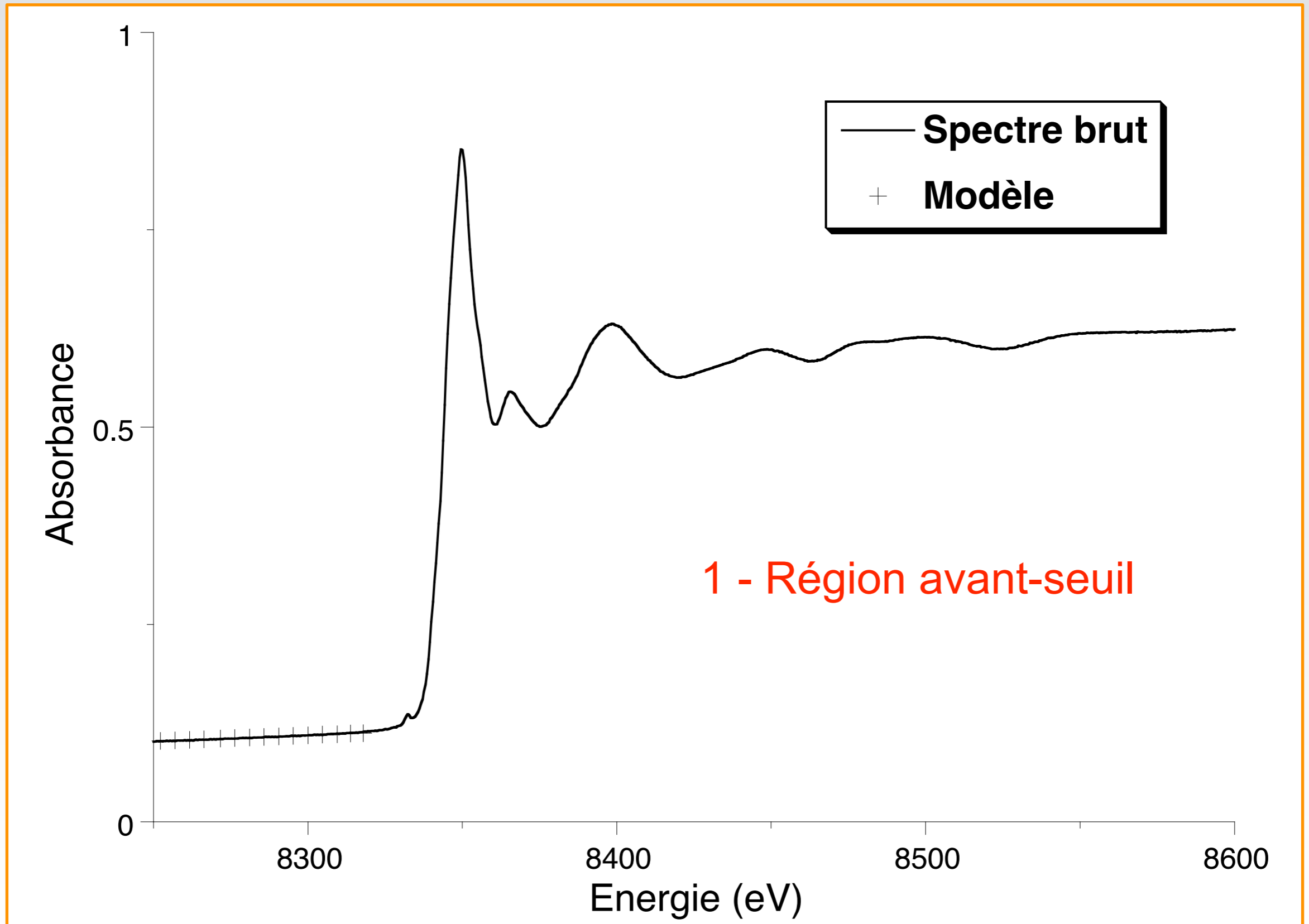


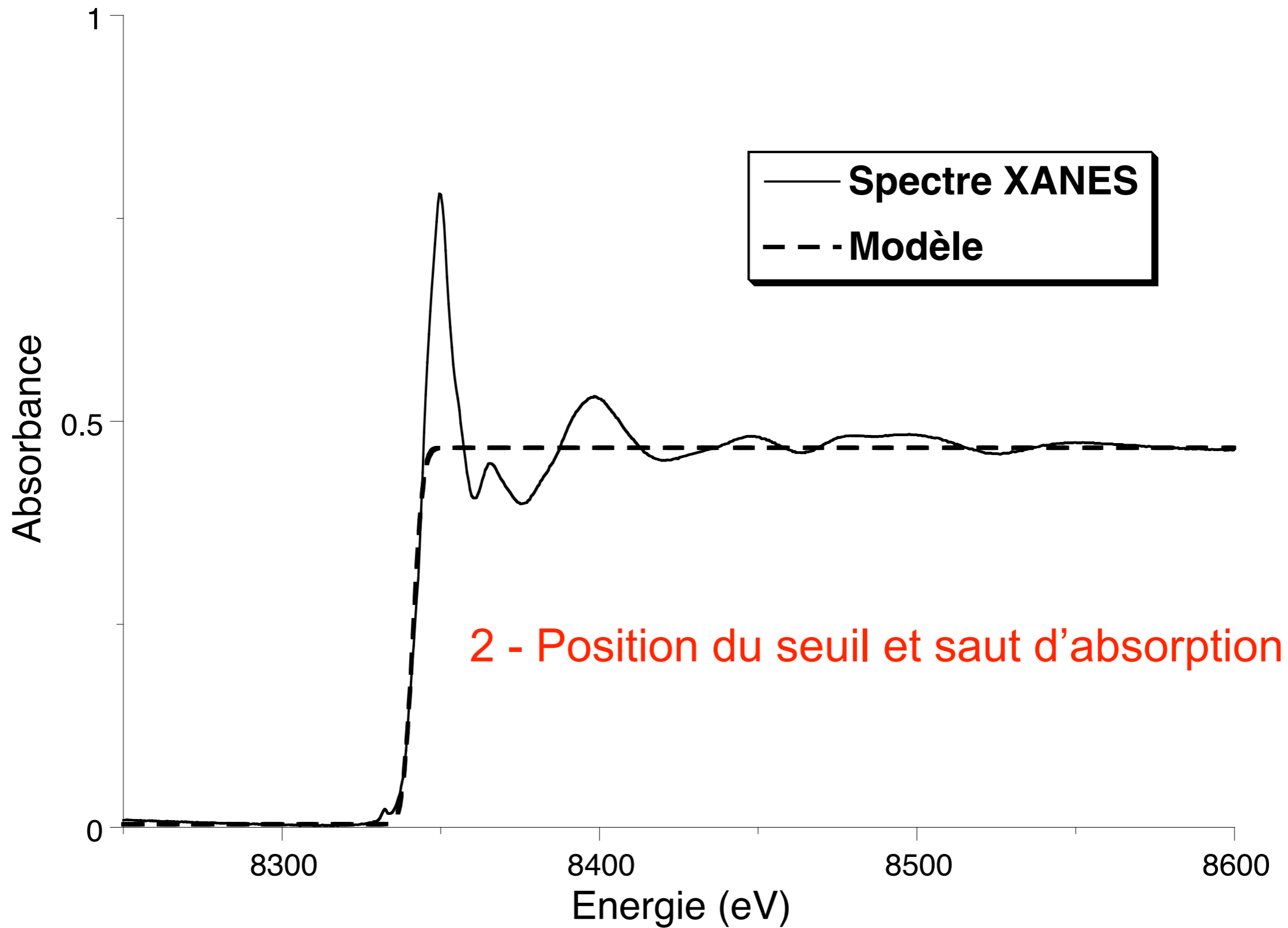
## EXAFS

- 1 - Distance interatomique
- 2 - Coordinence
- 3 - Facteur Debye-Waller
- 4 - Paramètre anharmonique
- 5 - Nature des atomes voisins (à  $Z \pm 10$ )

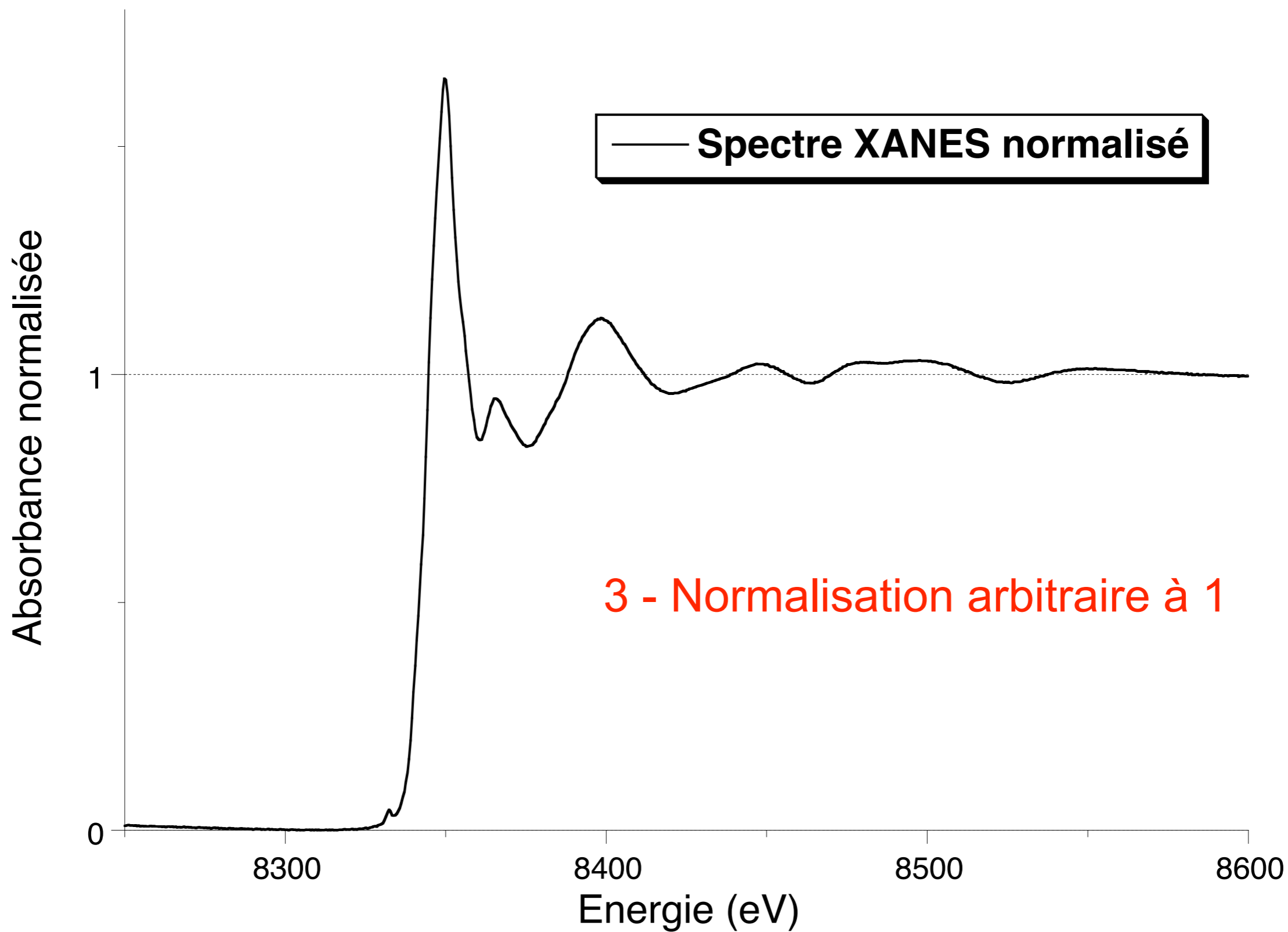
# 7 - Normalisation des spectres

# Normalisation en 3 étapes









# Extraction du spectre EXAFS

