

La spectroscopie d'absorption x (EXAFS)



P. Lagarde
Synchrotron-Soleil

W.C. Röntgen (1895)

M. Pupin, J. Perrin, G. Sagnac (1896-98)

C.G. Barkla (1911) *étude des raies caractéristiques*

E. Wagner, M. de Broglie (1915-16) : *premières expériences d'absorption*

THE K-CHARACTERISTIC ABSORPTION FREQUENCIES FOR THE CHEMICAL ELEMENTS MAGNESIUM TO CHROMIUM.

BY HUGO FRICKE.

Physical Review **16**, 202 (1920)



Fig. 1.
Aluminium.

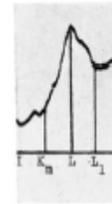


Fig. 2.
Phosphorus.

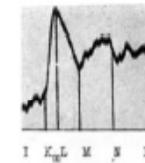


Fig. 3.
Sulphur.

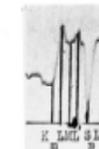


Fig. 4.
Potassium.

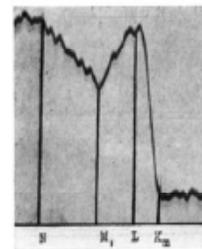


Fig. 5.
Scandium.

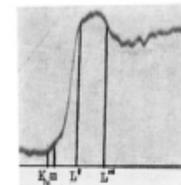


Fig. 6.
Titanium.

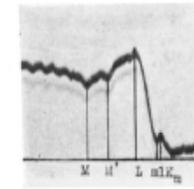


Fig. 7.
Vanadium.

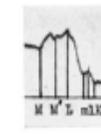


Fig. 8.
Chromium.

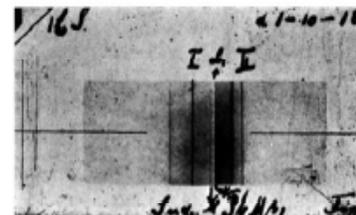


Fig. 9.
Sulphur.

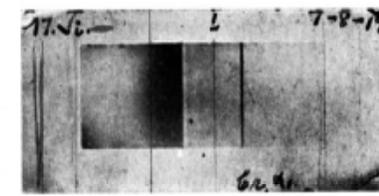
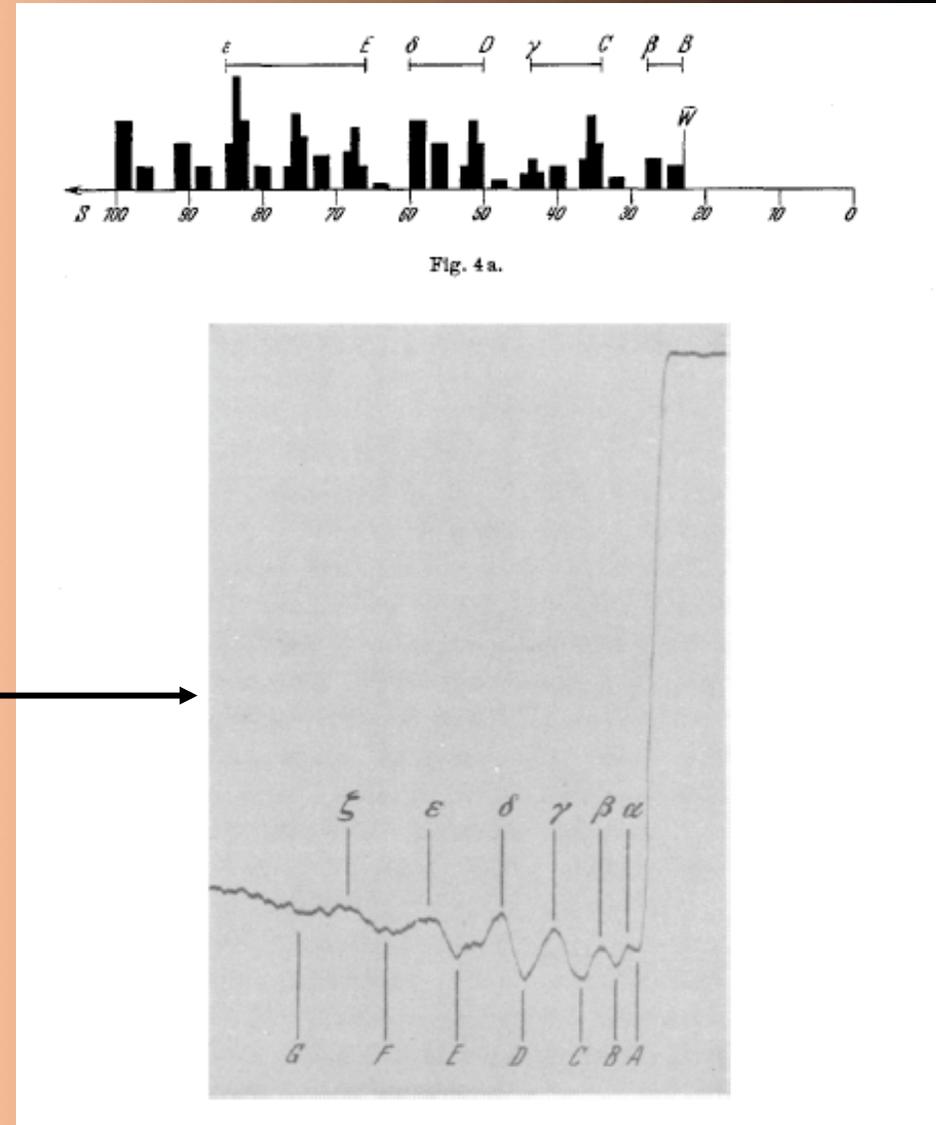
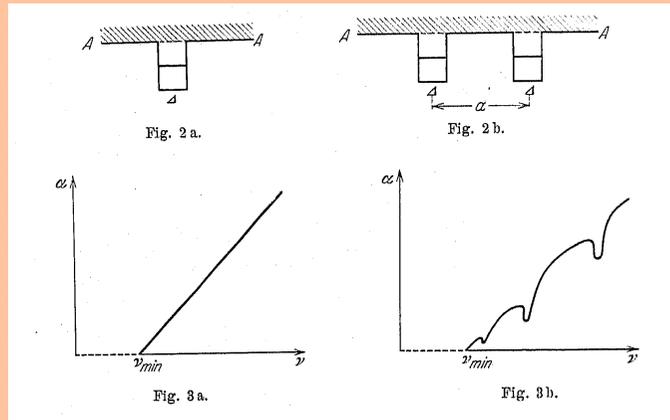


Fig. 10.
Titanium.

Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren.

Von R. de L. Kronig in Groningen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1931.)



Zeitschrift fuer Physik, 70, 317 (1931)

75, 191 (1932)

75, 468 (1932)

Exp. : Coster & Veldkamp on Cu

Molecular model : H. Petersen

New Technique for Investigating Noncrystalline Structures: Fourier Analysis of the Extended X-Ray–Absorption Fine Structure*

Dale E. Sayers† and Edward A. Stern†‡

Department of Physics, University of Washington, Seattle, Washington 98105

and

Farrel W. Lytle

Boeing Scientific Research Laboratories, Seattle, Washington 98124

(Received 16 July 1971)

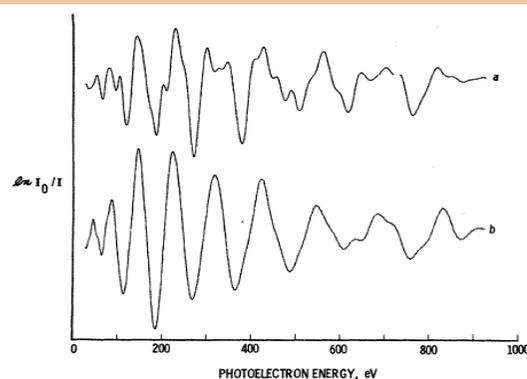


FIG. 1. Smoothed experimental EXAFS data for (a) crystalline and (b) amorphous Ge. Only the oscillatory part χ of the absorption edge is shown.

Eq. (4).

The noted distances to each peak in Fig. 2 are

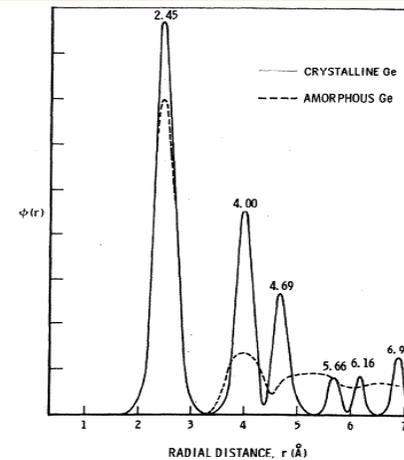


FIG. 2. Fourier transformation of the data of Fig. 1. $\varphi(r)$, a radial structure function, compares amorphous and crystalline Ge. Numbers over the peaks indicate the measured distances in \AA .

+

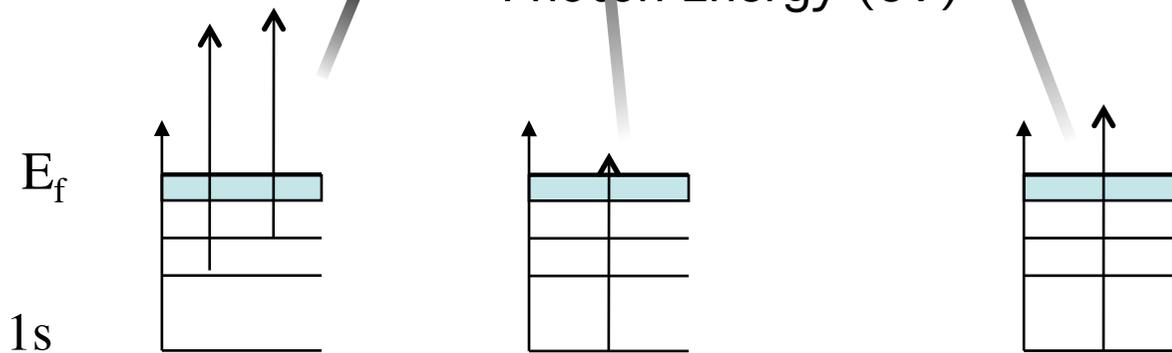
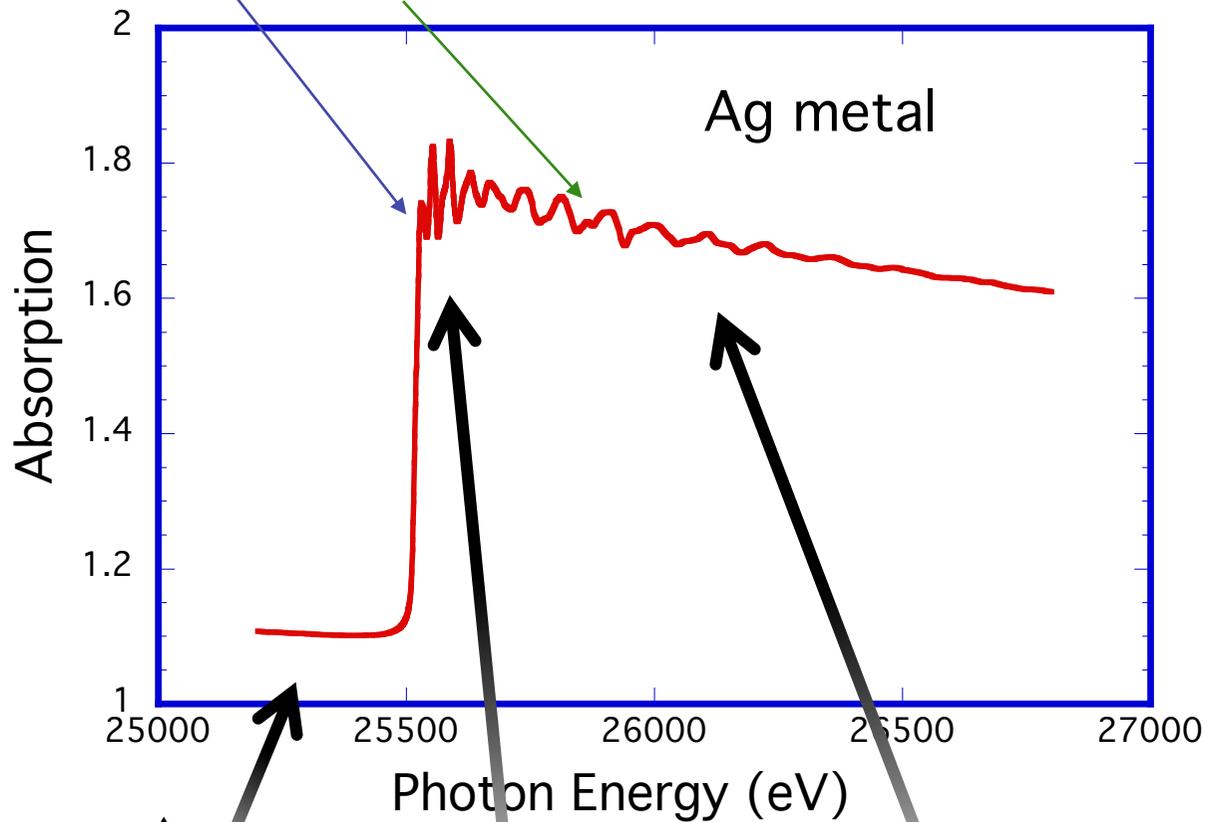
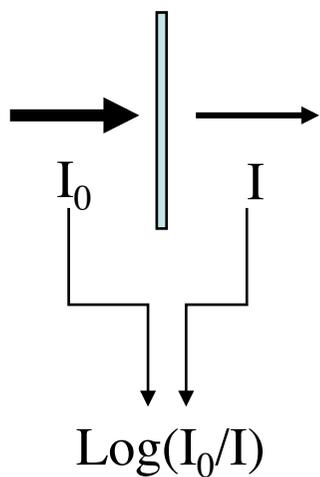


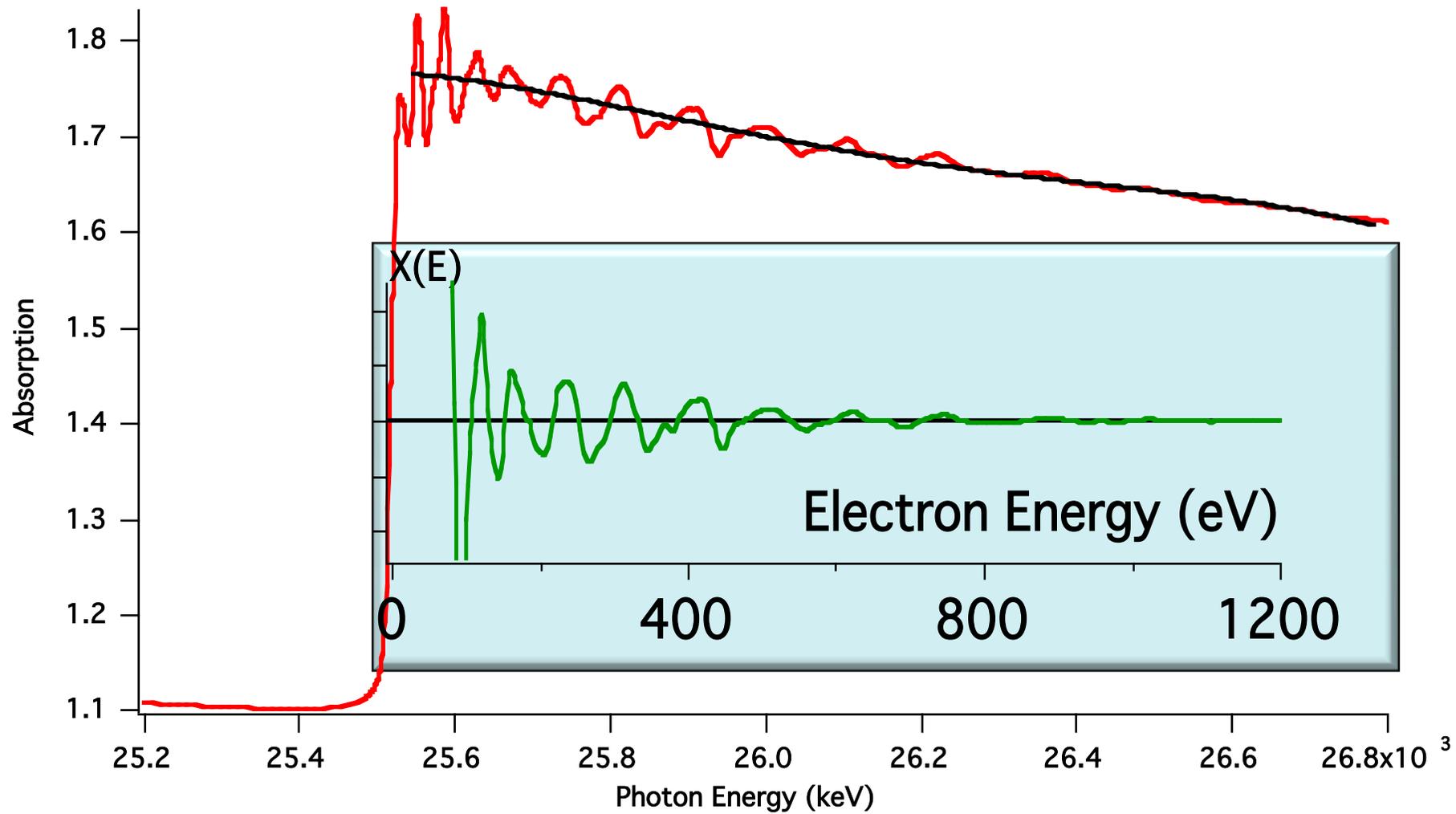
Stanford Synchrotron Radiation Laboratory

A national user facility for academia, industry, and national laboratories

XANES (NEXAFS): X-ray Absorption Near Edge Structure

EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure



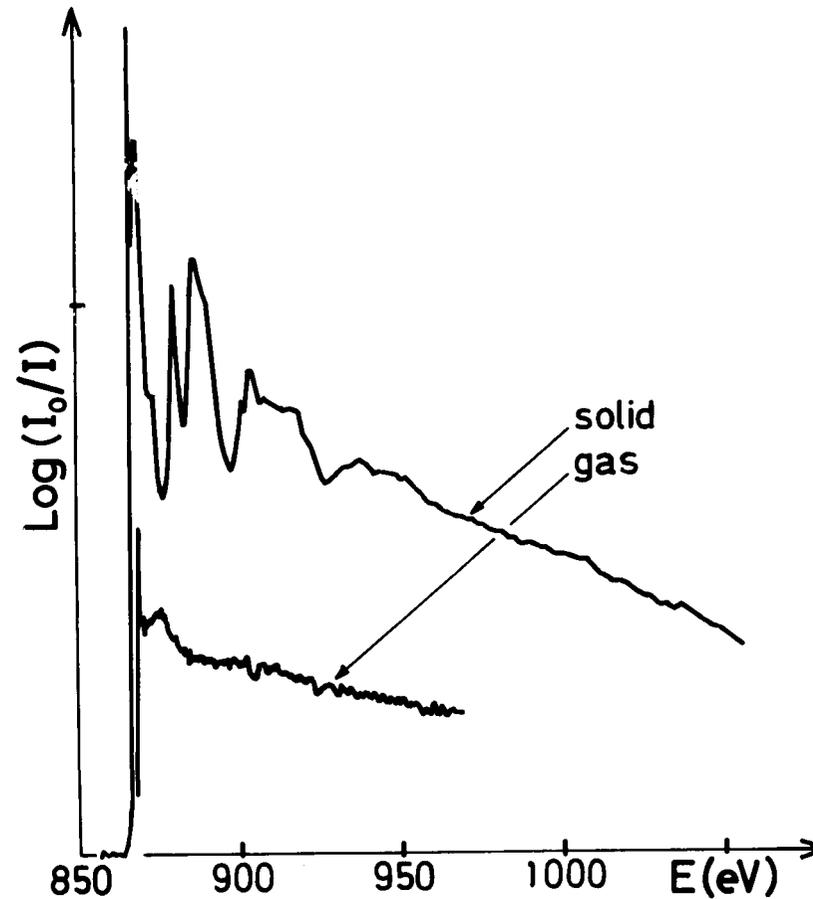


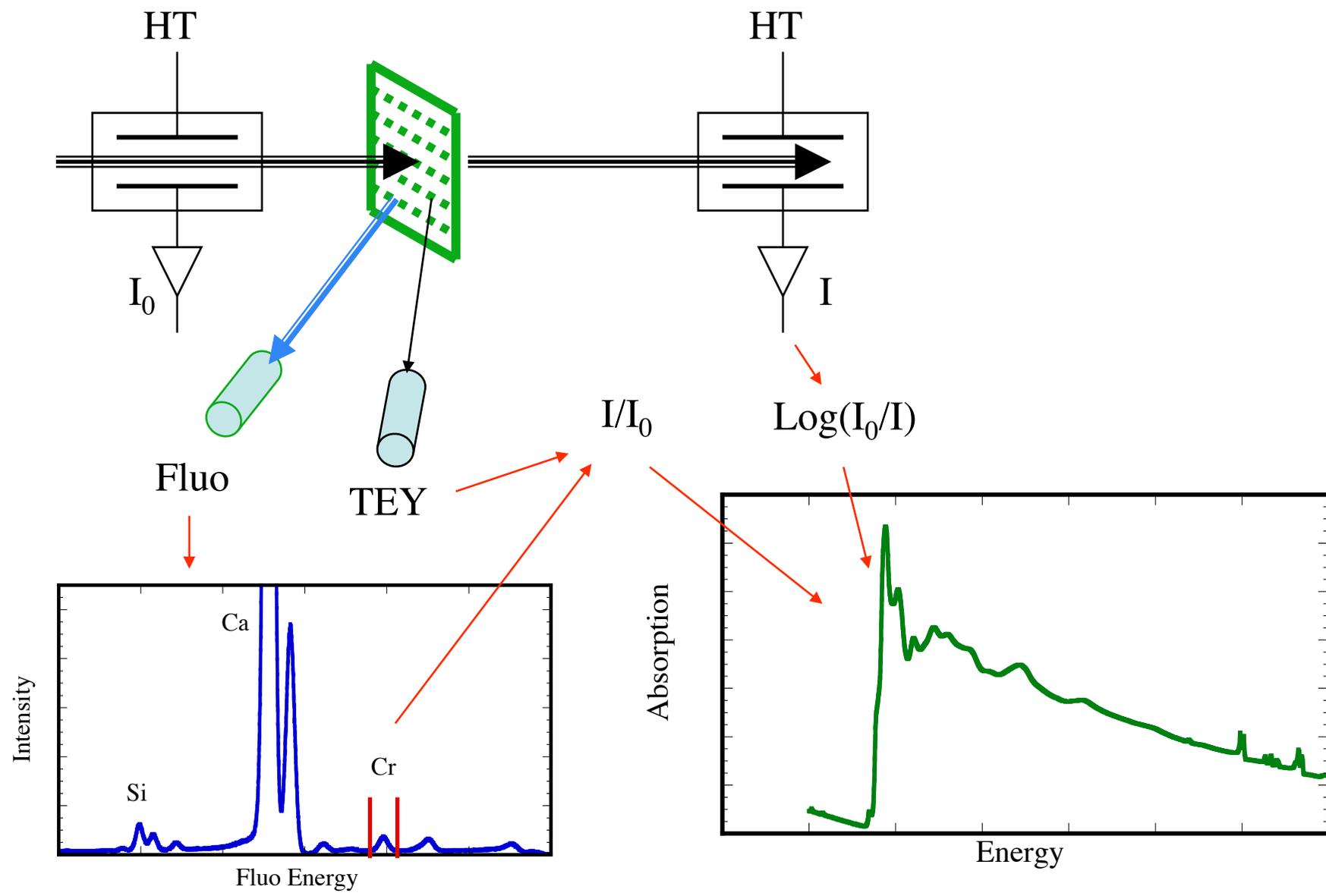
Règle d'or de Fermi

$$\mu_l = 4\pi^2 n \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right) \sum \left| \langle i | H_{\text{int}} | f \rangle \right|^2 \delta(E_i + \hbar\omega - E_f)$$

Seuil K du Néon dans deux états physiques :

Gaz dans une cellule d'absorption et solide déposé sur un film à 20K





FORMULATION GENERALE DU COEFFICIENT D'ABSORPTION

Règle d'or de Fermi

$$\mu_I = 4\pi^2 n \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right) \sum \left| \langle i | H_{\text{int}} | f \rangle \right|^2 \delta(E_i + \hbar\omega - E_f)$$

$|i\rangle$ = état initial : état de cœur d'un atome, très bien défini dans l'espace et en énergie, seulement déterminé par le potentiel, i.e. le Z, de l'atome

$|f\rangle$ = état final : délocalisé ($E > 0$), affecté par le potentiel interatomique

☞ calculs de type "structure électronique" - dans l'espace des k, mais :

→ problème de la périodicité

→ problème du 'trou de cœur'

☞ calculs dans l'espace réel : description du comportement de l'électron dans le potentiel interatomique

→ périodicité non nécessaire

→ l'atome absorbeur peut être spécifié

✓ *Expression pour Hint*

Interaction avec un champ électromagnétique



Remplacer $\vec{p} = -i\hbar\nabla$ par $\vec{p} + e\vec{A}$

Le premier terme de Hint est $\frac{ie\hbar}{m}\vec{A}\nabla$

Pour des énergies de photons x pas trop hautes,

$$A = A_0 e^{i\vec{k}\vec{r}} \approx A_0 (1 + \vec{k}\vec{r}) \approx A_0 \quad (\text{approximation dipolaire})$$

$$H_{\text{int}} = A_0 e \vec{E} \cdot \vec{r}$$

✓ Déphasages

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + U(r)\Psi = E\Psi$$

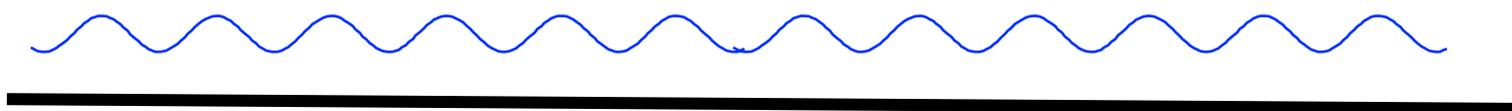
Fonction de Hankel

Harmonique sphérique

$$\Psi = h_l(kr) \cdot Y_L(\theta, \Phi)$$

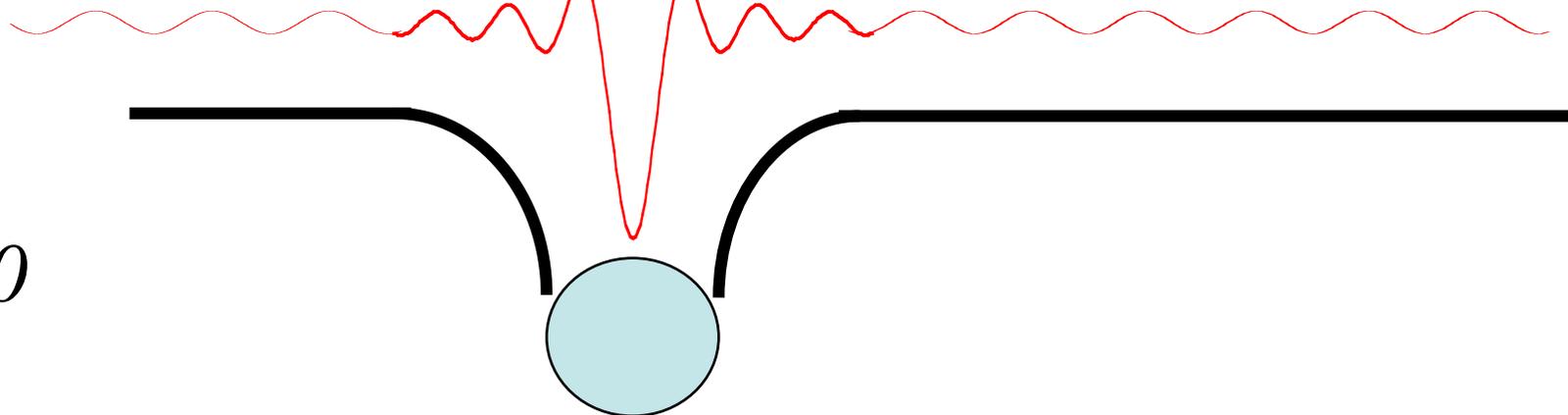
$$(1/kr) \sin(kr - l\pi/2)$$

$U = 0$

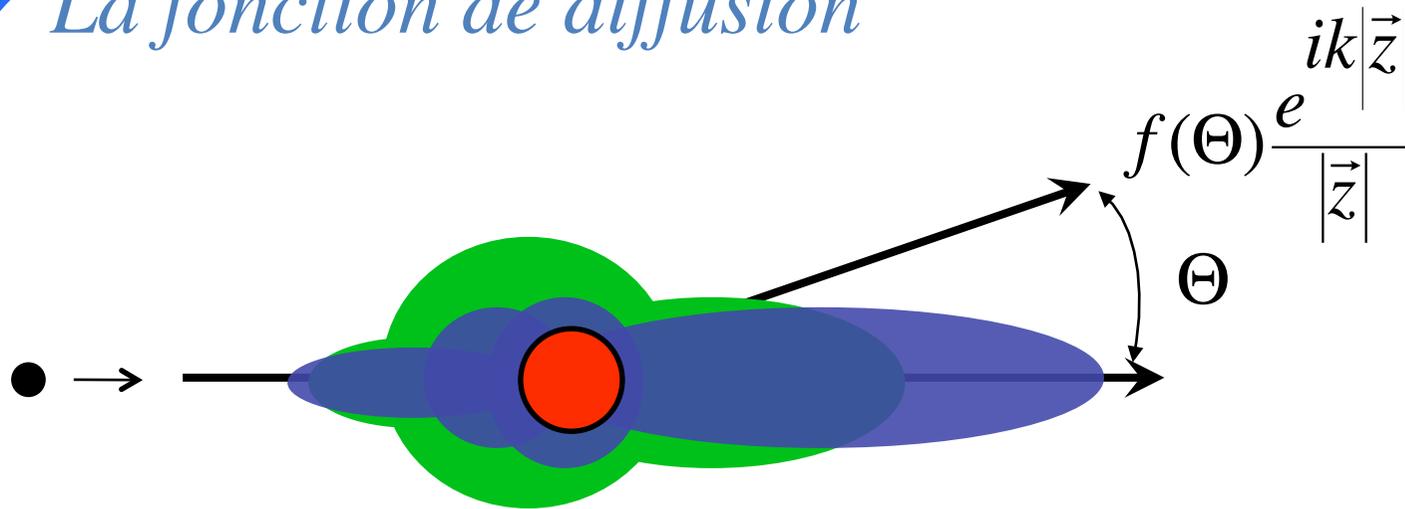


$$(1/kr) \sin(kr - l\pi/2 + \delta_l)$$

$U \neq 0$



✓ *La fonction de diffusion*



$$f(\Theta) = \frac{1}{2ik} \sum_l (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \Theta)$$

δ_l sont les déphasages et P_l les polynomes de Legendre

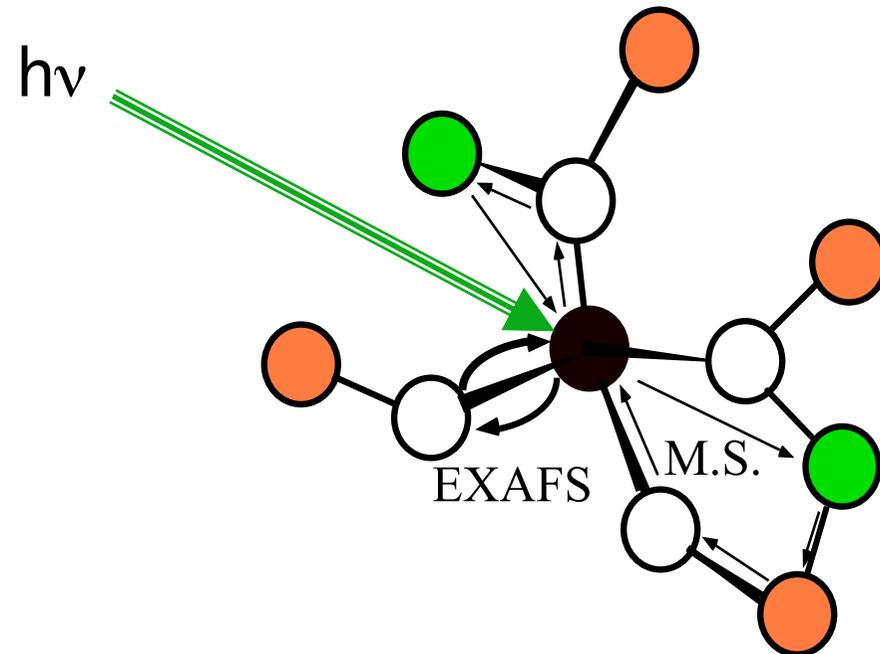
La FORMULE de l'EXAFS

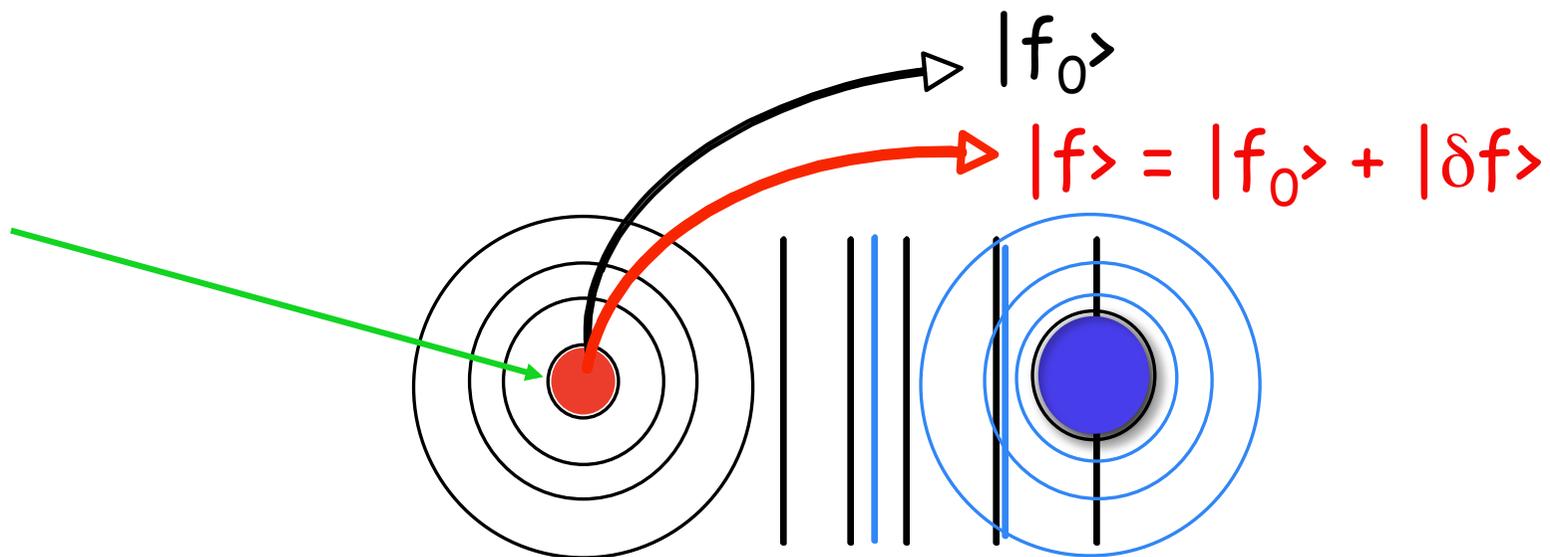
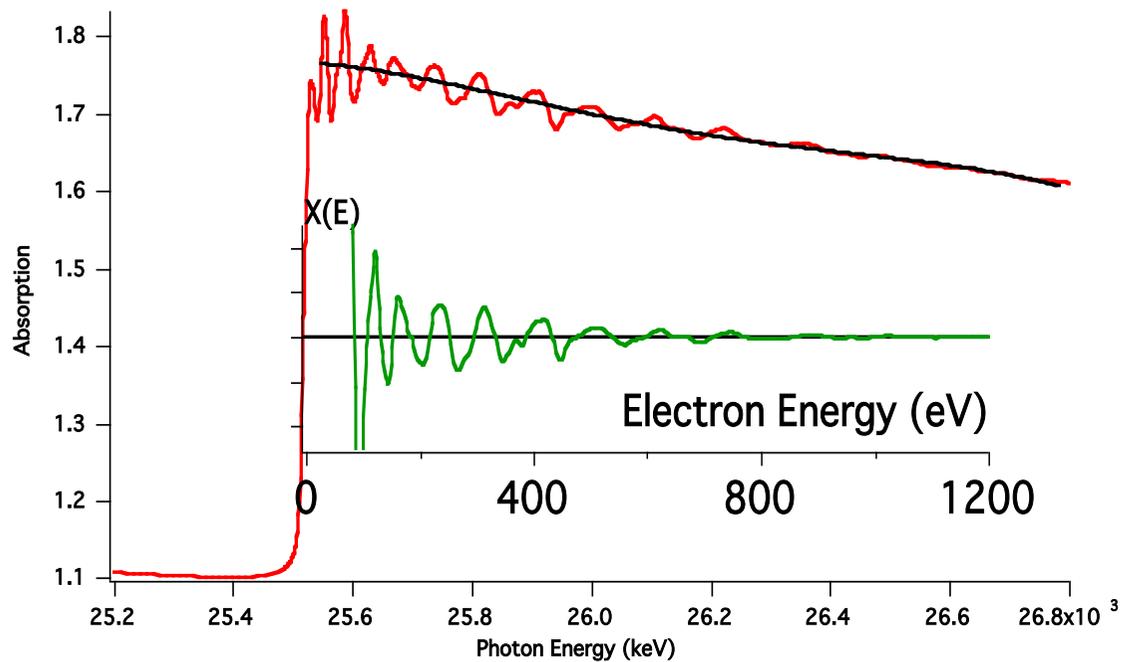
$$\mu_l = 4\pi^2 n \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right) \sum \left| \langle i | \vec{E} \cdot \vec{r} | f \rangle \right|^2 \delta(E_i + \hbar\omega - E_f)$$

$$X(E) = \frac{[\mu(E) - \mu_0(E)]}{\mu_0(E)}$$

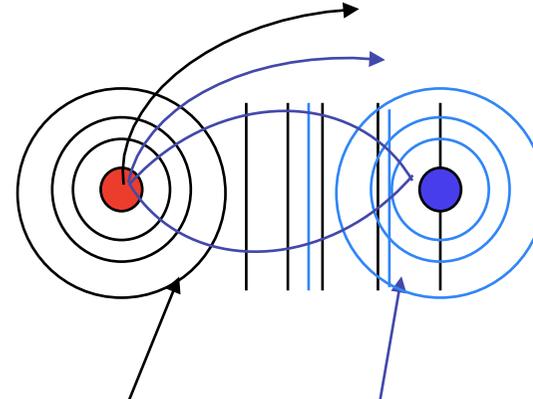
$|i\rangle$ = état initial bien localisé

$|f\rangle$ = état délocalisé où l'électron a subi des diffusions élastiques par les voisins





La formule de l'EXAFS : Approche simplifiée



L'état final $|f\rangle$ est composé de :

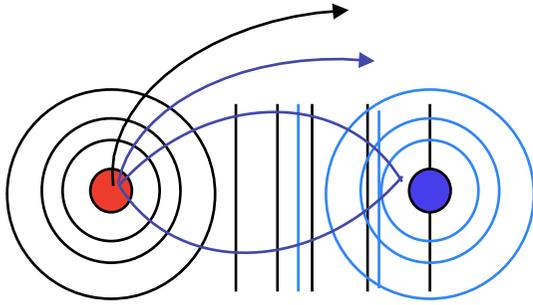
- une partie 'atomique' directe $|f_0\rangle$
- une partie qui a subi la diffusion du voisin $|\delta f\rangle$

En développant la règle d'or de Fermi au premier ordre :

$$\mu \propto \left[\left| \langle i | H | f_0 \rangle \right|^2 + 2 \operatorname{Re} \langle i | H | f_0 \rangle \langle i | H | \delta f \rangle^* \right]$$

avec : $\mu_0 \propto \left| \langle i | H | f_0 \rangle \right|^2$ on obtient :

$$X(E) = \mu(E) / \mu_0(E) - 1 = 2 \operatorname{Re} \left[\langle i | H | \delta f \rangle^* / \langle i | H | f_0 \rangle^* \right]$$



On doit exprimer $|\delta f\rangle$ en fonction de $|f_0\rangle$ pour un photoélectron de vecteur d'onde k

L'électron doit d'abord traverser le potentiel de l'atome central :
il subit un déphasage δ_1

Puis il se propage jusqu'au site de l'atome voisin, situé à une distance R

Sa fonction d'onde devient : $-e^{i\delta_1} \frac{1}{kR} (e^{ikR}) Y_l^0(R)$

Cette onde va être rétrodiffusée par ce voisin ↴

la fonction f a une amplitude $|f(\pi)|$ et une phase Φ

Cette onde diffusée $f(\Theta) \frac{e^{ik|\vec{z}|}}{|\vec{z}|} \approx f(\Theta) \frac{e^{ik|\vec{r} - \vec{R}|}}{|\vec{r} - \vec{R}|}$

➡ doit être exprimée au site de l'atome central

➡ doit être exprimée en fonction de $|f_0\rangle = h_1^+(k\vec{r})Y_1^0(\vec{r})$

➡ va subir un autre déphasage δ_1

En utilisant le développement :

$$\frac{e^{ik|\vec{r} - \vec{R}|}}{|\vec{r} - \vec{R}|} \Rightarrow 4\pi ik j_1(k\vec{r}) h_1^+(kR) Y_1^0(\vec{r})^* Y_1^0(R)$$

$$\frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{R}|}}{|\vec{r}-\vec{R}|} \Rightarrow 4\pi ik \cdot j_1(kr)h_1^+(kR)Y_1^{0*}(\vec{r})Y_1^0(R)$$

On obtient :

$$|\delta f\rangle = |f_0\rangle \cdot \frac{3}{2} \cos^2(\Theta) \left(\frac{i}{kR^2}\right) |f(\pi)| e^{i(2kR+2\delta_1+\Phi)}$$

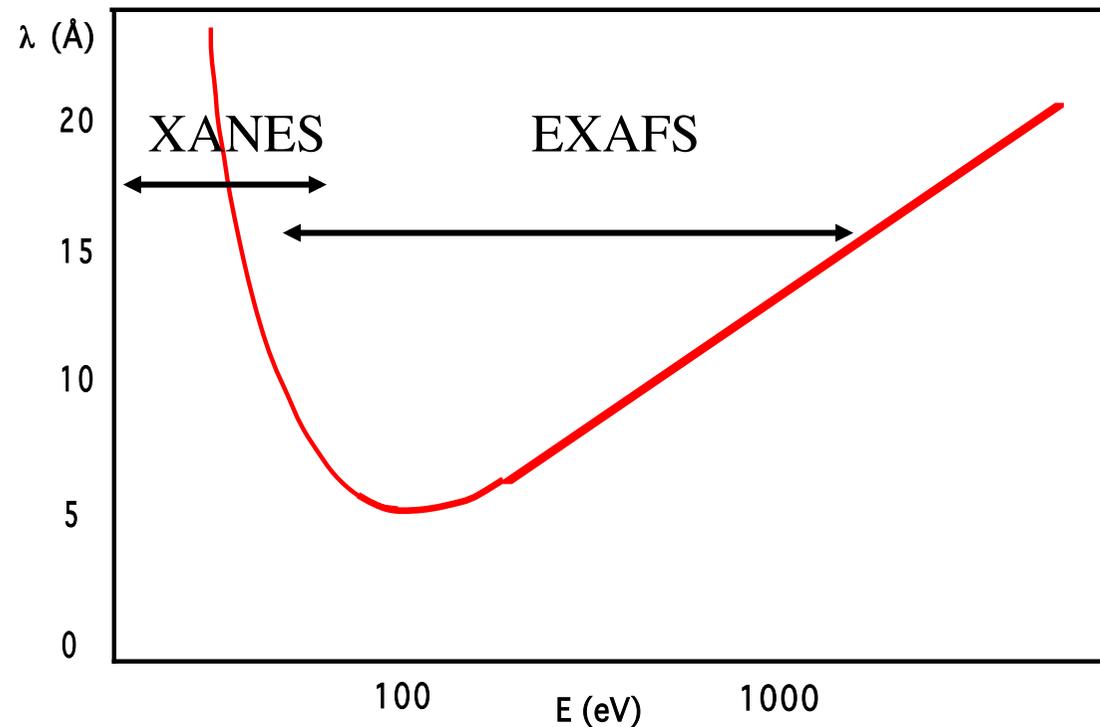
et

$$X(k) = -\frac{1}{kR^2} 3 \cos^2(\Theta) |f(\pi)| \sin(2kR + 2\delta_1 + \Phi)$$

L'expression finale doit prendre en compte :

- ☛ une somme sur tous les voisins équivalents
- ☛ l'effet du libre parcours élastique de l'électron
- ☛ l'effet du désordre sur les valeurs de R
- ☛ l'effet de la polarisation

LIBRE PARCOURS MOYEN



TERMES de DESORDRE

Echelles de temps: Absorption $\approx 10^{-15}$ sec
 Vibrations $\approx 10^{-12}$ sec
 Temps de comptage $\approx 10^{-3} - 1$ sec

Donc nous faisons une moyenne sur
toutes les valeurs des distances interatomiques

Si la distribution des valeurs de R (statique et/ou dynamique) est
harmonique
alors l'effet du désordre s'exprime par un terme de type

$$\text{Debye-Waller } e^{-2\sigma^2 k^2}$$

Sinon, le problème se complique et peut être résolu en
modélisant la fonction de distribution radiale (cumulants)

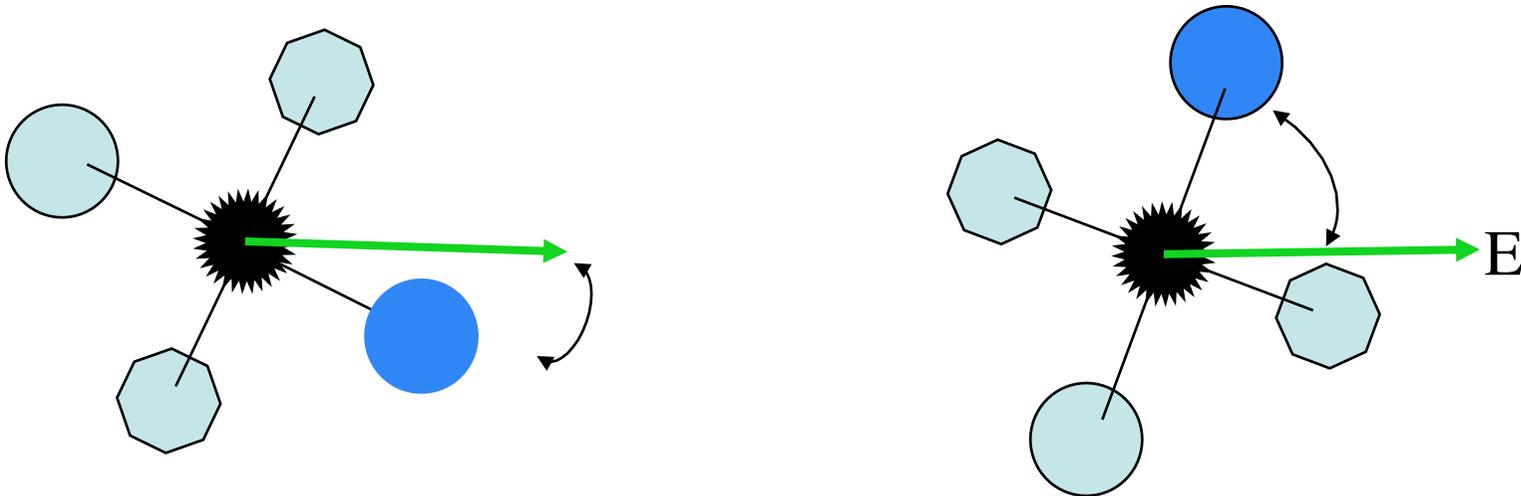
EFFETS de POLARISATION

Pour un système non-centrosymétrique :

$$X(k) = -\frac{1}{kR^2} 3\cos^2(\Theta) |f(\pi)| \sin(2kR + 2\delta_1 + \Phi)$$

où Θ est l'angle entre le vecteur champ électrique du photon et la direction de la liaison

⇒ applications avec le rayonnement synchrotron



REGLES de SELECTION

Elles proviennent de la dépendance angulaire des différents termes dans la règle d'or de Fermi :

$$\underline{|\Psi_c\rangle = Y_{l,m}(\theta,\Phi)}, H_{\text{int}} \approx E \cdot r \approx \cos(\Theta), \underline{|\Psi_f\rangle = Y_{l',m'}(\theta,\Phi)}$$

$$\mu_l = 4\pi^2 n \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right) \sum \left| \langle i | \vec{E} \cdot \vec{r} | f \rangle \right|^2 \delta(E_i + \hbar\omega - E_f)$$

$$\iint Y_{lm}(\Theta, \Phi) \cos(\Theta) Y_{l'm'}(\Theta, \Phi) \sin(\Theta) d\Theta d\Phi \neq 0$$

si et seulement si
 $m' = m, l' = l \pm 1$

Finalement, pour un système avec une symétrie sphérique : $\cos^2(\Theta) = 1/3$
 pour un seuil K
 et en se rappelant que $k = \sqrt{(E - E_0)}$

$$X(k) = -\sum_j \frac{1}{kR_j^2} N_j \cdot e^{-2R_j/\lambda} e^{-2\sigma_j^2 k^2}$$

$*$ $f_j(\pi) \left| \sin(2kR_j + 2\delta_1 + \Phi_j) \right|$

Termes :
 structuraux
 atomiques

Transformée de Fourier de X(k) \Leftrightarrow Fonction de distribution radiale

Seuils L: on doit considérer les transitions $p \rightarrow d$ et $p \rightarrow s$
 \Downarrow \Downarrow
 M_{21} M_{01}

$$X(k) = \sum \frac{F(k)}{kR^2} e^{-2\sigma^2 k^2} e^{-2R/\lambda} \times (|M_{21}|^2 + \frac{1}{2}|M_{01}|^2)^{-1}$$

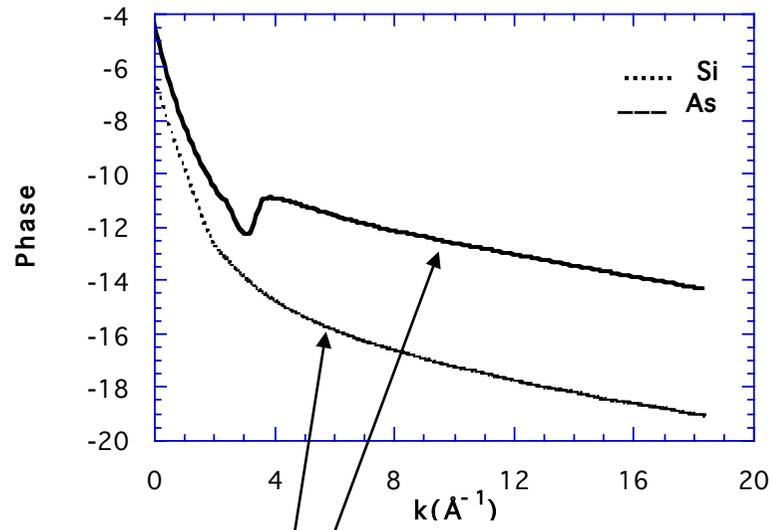
$$\times \left\{ \frac{1}{2}(1 + 3\cos^2(\Theta)) |M_{21}|^2 \sin(2kR + 2\delta_2 + \Phi) \right.$$

$$+ \frac{1}{2}|M_{01}|^2 \sin(2kR + 2\delta_0 + \Phi)$$

$$+ |M_{01}| |M_{21}| (1 - 3\cos^2(\Theta)) \sin(2kR + \delta_0 + \delta_2 + \Phi) \left. \right\}$$

On peut montrer que $p \rightarrow d \gg p \rightarrow s$
 $M_{21} \gg M_{01}$

DEPHASAGES

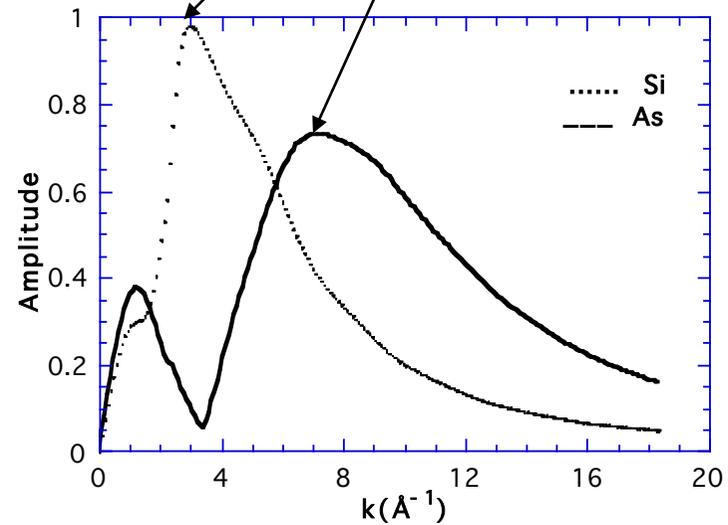


$$\Phi \approx (ak+b)$$



Transformée de Fourier

Maximum à plus haute énergie quand Z croit



METHODES D'ANALYSE

'Classique' : extraction de l'Exafs, T.F., modélisation

Avantages : simple, comparaison rapide entre des systèmes similaires

Problèmes : nécessite de 'bons' déphasages (feff), MS

Plus sophistiqué : prise en compte du MS

* 'Full Multiple Scattering' (R. Natoli et. al.) : long et compliqué, limité au XANES mais souvent la seule solution

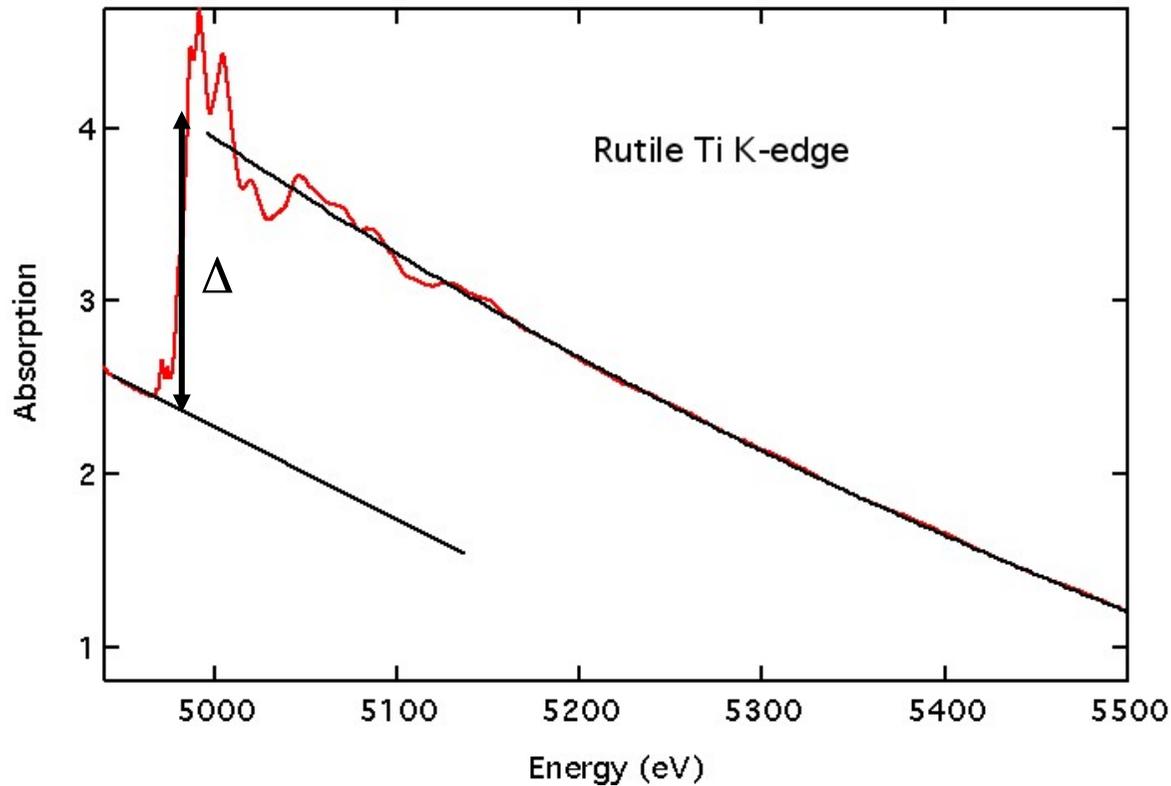
* DLXANES, XCURVE (N. Binsted ,D. Norman)

* la décomposition en chemins:

* fonctions de correlations (GNXAS)

* FEFF

* approche combinée FDMNES



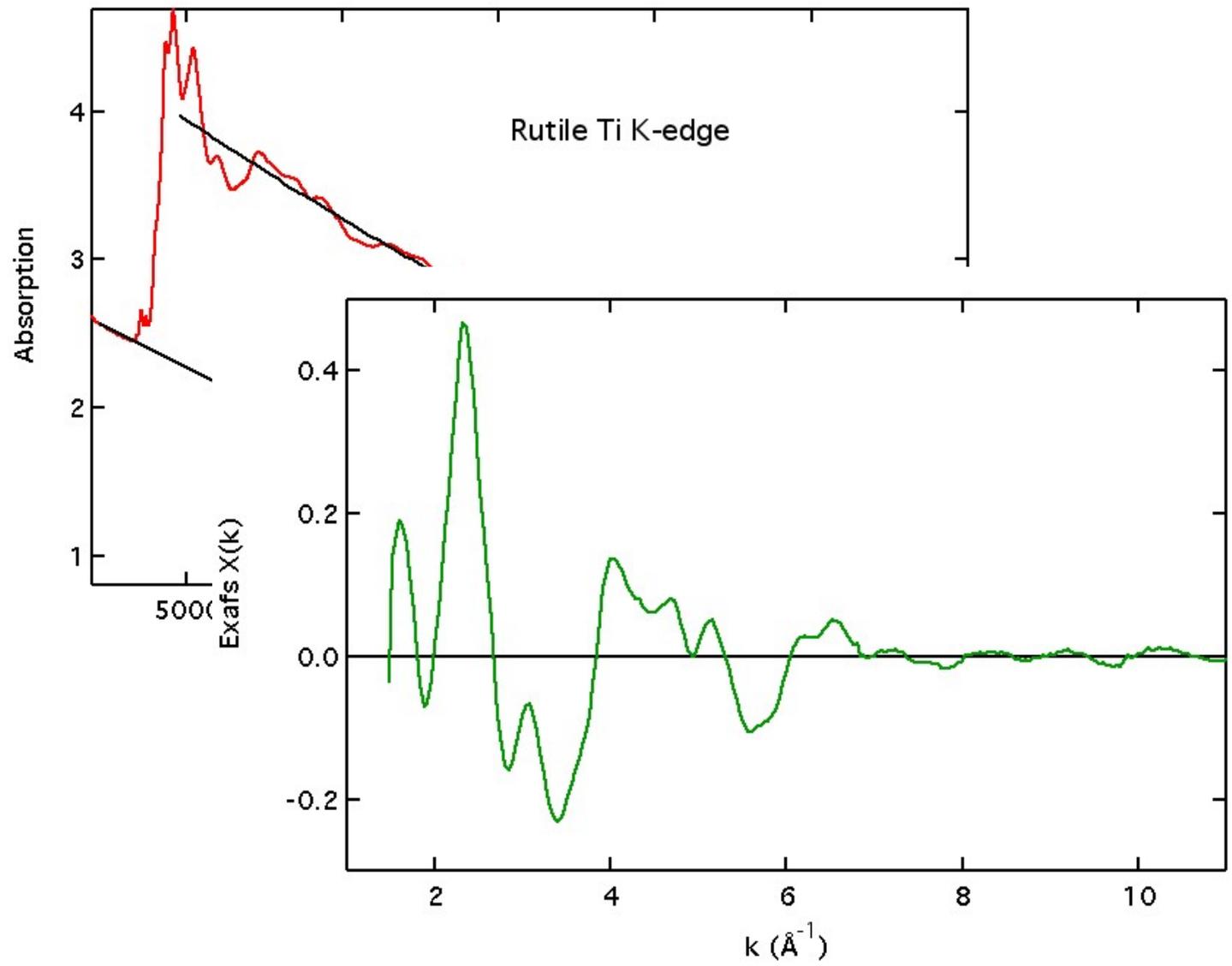
μ_0 doit être modélisé
par des expressions
numériques pour
l'avant-seuil et l'après-seuil

Pré-seuil= approximation de Victoreen $AE^{-3} + BE^{-4}$

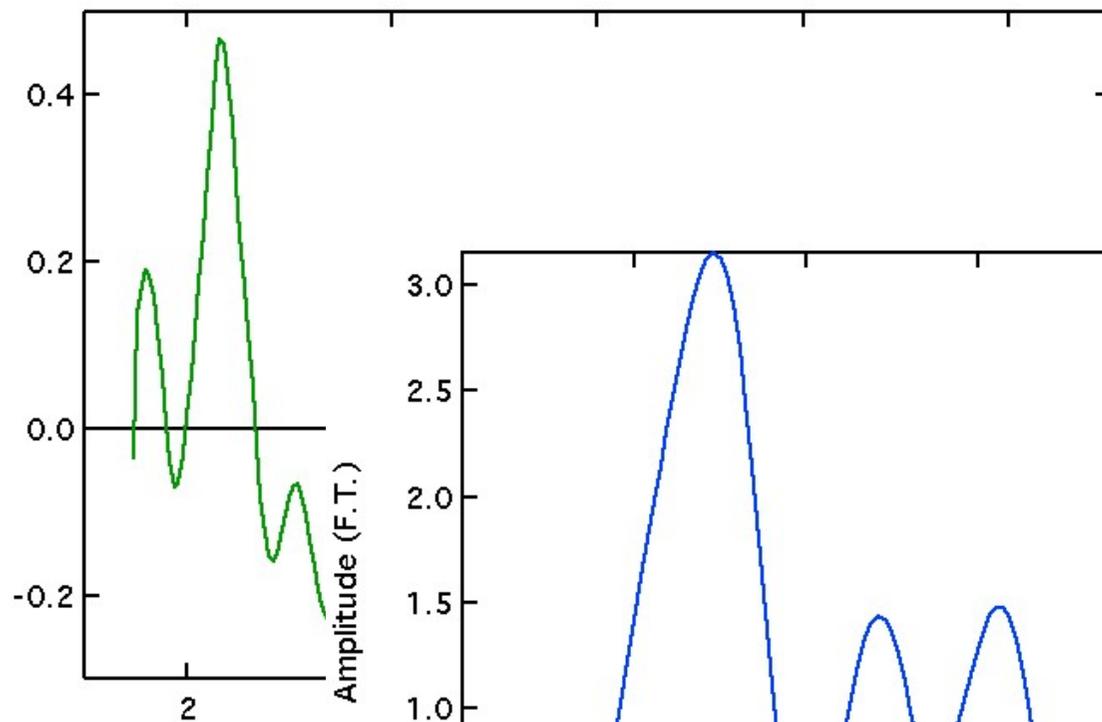
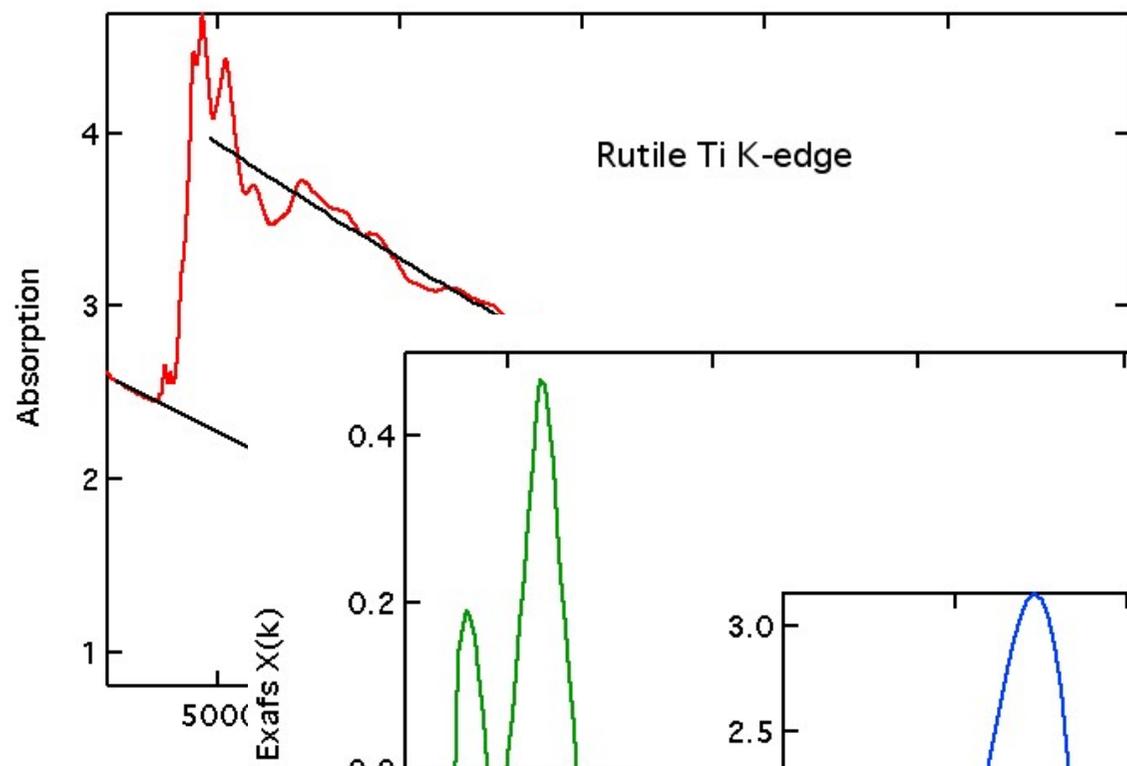
Post-seuil= polynome ou spline, fonction de E

Normalisation = constante Δ ou formule de Heitler :

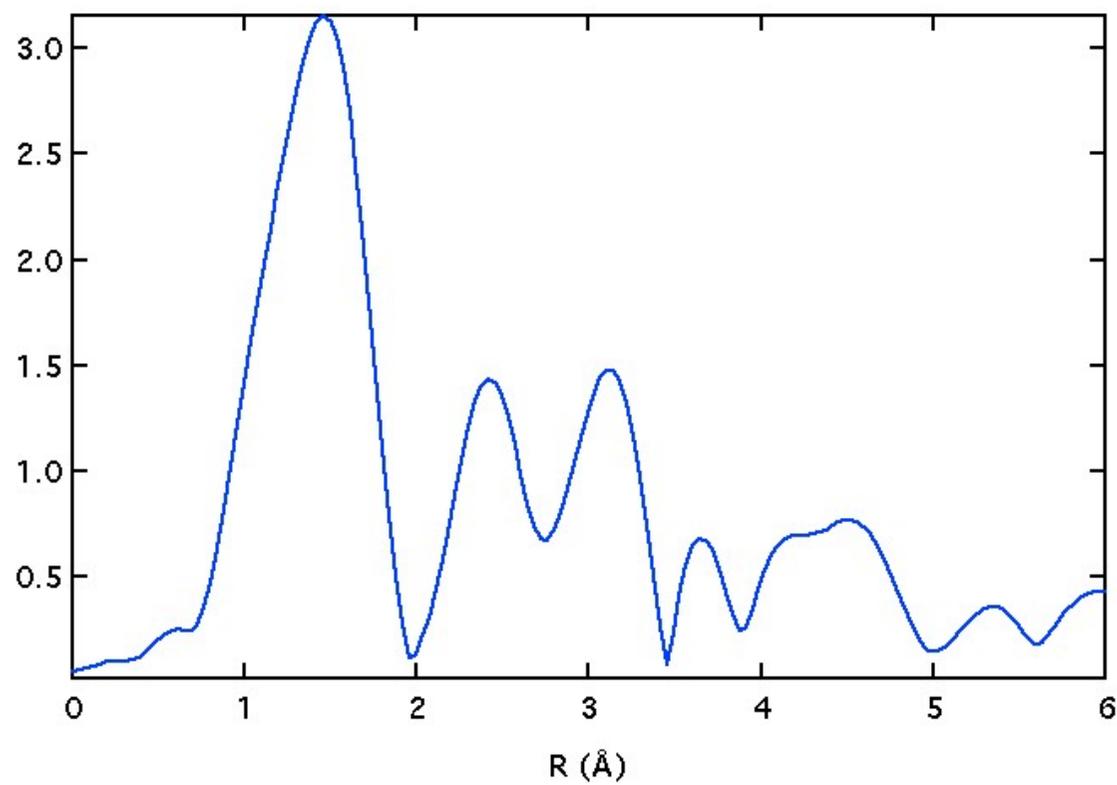
$$X(E-E_0) = [\mu(E) - \mu_0(E)] / [\Delta * (1 - 8/3(E-E_0)/E_0)]$$

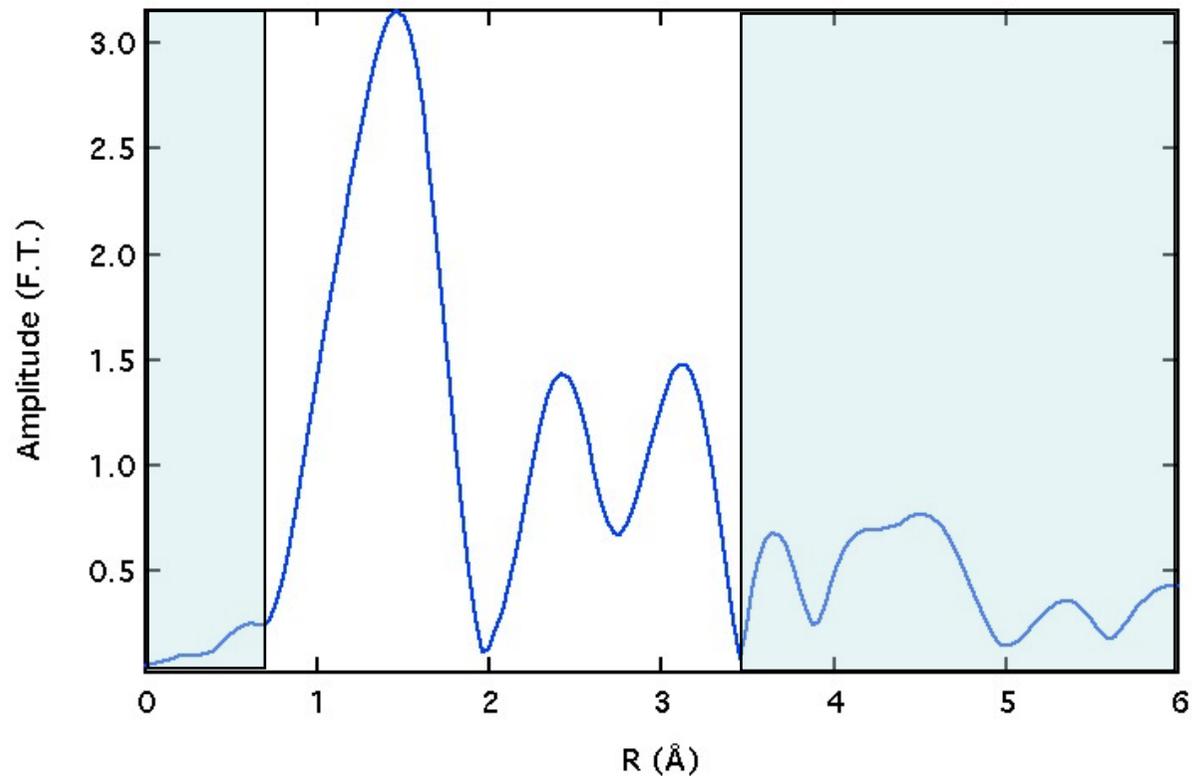


EXAFS fonction de k



Transformée de Fourier





Filtrage de Fourier de une ou plusieurs couches

Fit du résultat avec la formule de l'Exafs

$$X(k) = -\sum_j \frac{S_0^2}{kR_j^2} N_j e^{-2R_j/\lambda} e^{-2\sigma_j^2 k^2} |f_j(\pi)| \sin(2kR_j + 2\delta_1 + \Phi_j)$$

en utilisant des déphasages (calc. ou exp.) $\rightarrow N, R$ and σ

POINT DE VUE EXPERIMENTAL

- Technique liée au rayonnement synchrotron
- Interaction rayonnement-matière faible
+ différentes méthodes d'acquisition des données
=> grande variété d'expériences
(in-situ, UHV, haute pression...)
- Acquisition des données 'simple et rapide' ... *de moins en moins*

PRINCIPALES CARACTERISTIQUES

- Sélectivité chimique et orbitale
- Pas de nécessité d'un ordre à longue distance
=> RDF locale et partielle
- Analyse des données 'simple' ... *de moins en moins*
- Précision des résultats : $\Delta R \approx 0.02 \text{ \AA}$, $\Delta N \approx 10\%$
- Problèmes :
 - * technique d'absorption
 - * analyse par modélisation et fit
 - * diffusion multiple

Résumé

Mots-clés : **sélectivité**,
ordre à courte distance,
interaction photon - matière pas trop forte
bonne précision

Applications : **ordre local** autour **d'un type d'élément** avec des
environnements d'échantillon très variés

Systèmes désordonnés (**pas d'ordre à longue distance**, **sélectivité**)

Catalyse, métalloprotéines (**sélectivité**, environnement échantillon)

Etudes de surface (**sélectivité**, environnement échantillon)

Conditions extrêmes : HT, HP (**sélectivité**, environnement échantillon)

Chimie du Solide