

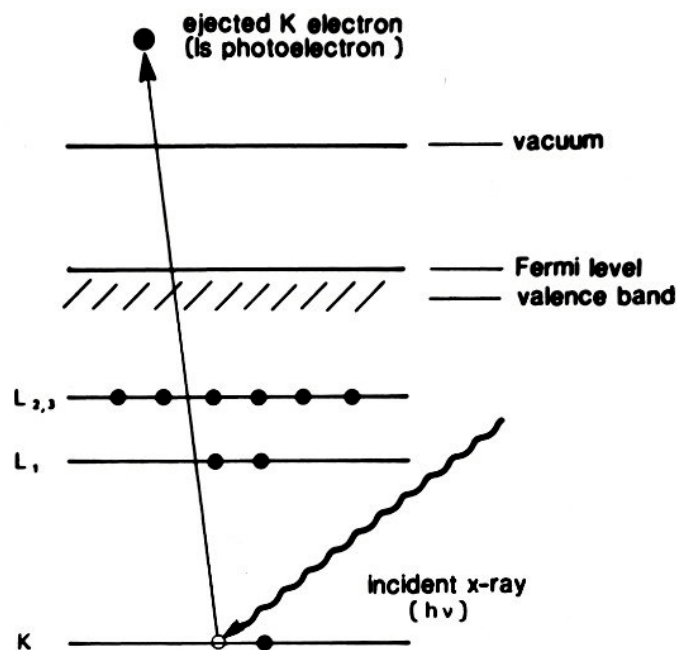
Spectrométrie d'absorption des rayons X.

X-ray Absorption Spectroscopy - XAS,
X-ray Absorption Near Edge Structures - XANES,
Extended X-ray Absorption Fine Structures - EXAFS,
NEXAFS - Near EXAFS,
Surface EXAFS - SEXAFS.

➤ Spectre d'absorption X - Structures fines.

Pour des photons X, $600 \text{ eV} < h\nu < 40\,000 \text{ eV}$, l'interaction rayonnement - matière est dominée par le processus photoélectrique.

Processus d'absorption des rayons X \Leftrightarrow *Effet photoélectrique (seuil)*



Loi d'absorption de Beer-Lambert

$$I = I_0 e^{-\mu(E)\rho x}$$

I_0 intensité incidente,

μ coefficient d'absorption massique [cm^2/g],

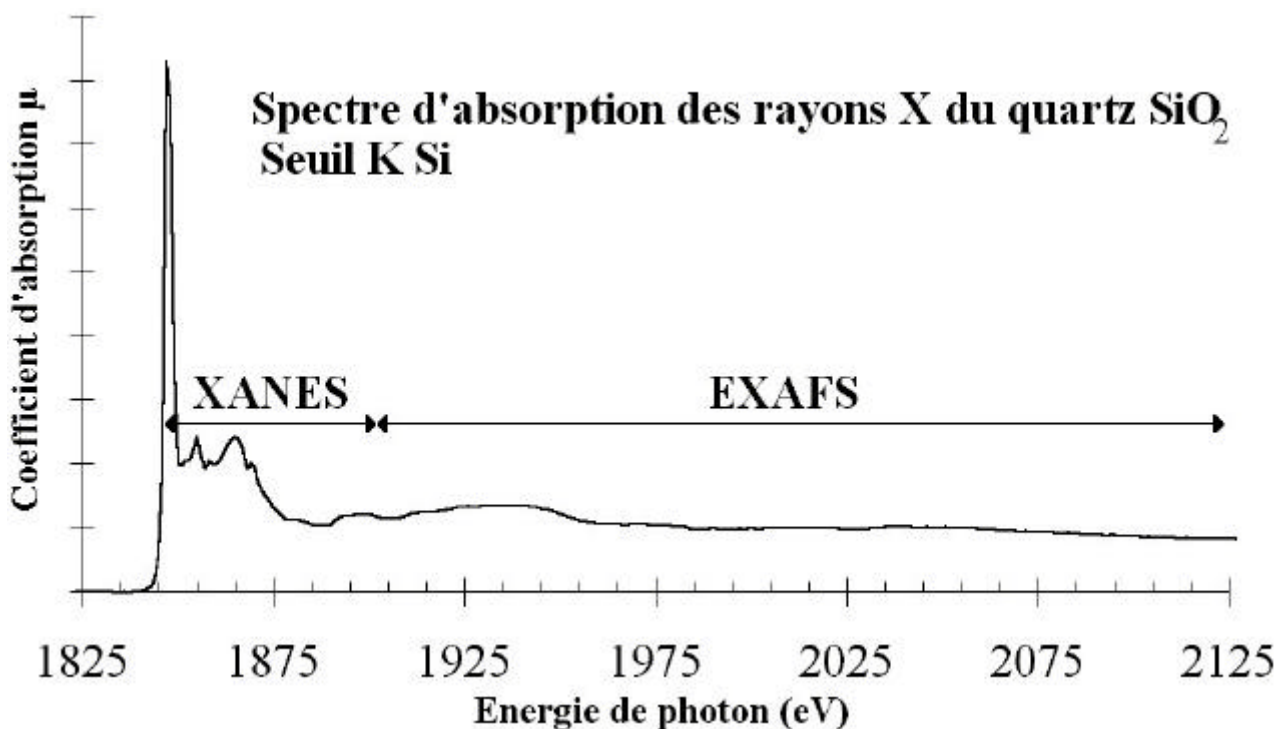
ρ masse volumique du matériau [g/cm^3],

x épaisseur de l'échantillon traversée [cm].

Spectrométrie d'absorption des rayons X.

Le spectre d'absorption X, $\mu(E)$, présente des discontinuités d'absorption - **seuils d'absorption**,

Pour *un solide*, le spectre d'absorption présente **une structure fine** sur et après chaque seuil (Kronig 1932).



$E_{\text{photoe.}} = E_{\text{hv}} - E_0 \leq 50 \text{ eV}$, Structures fines complexes et marquées :

➤ **XANES**: *X-ray Absorption Near Edge Structures*,

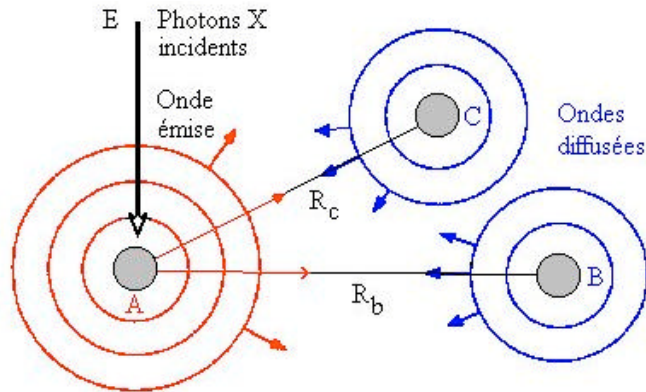
$E_{\text{photoe.}} = E_{\text{hv}} - E_0 \geq 50 \text{ eV}$, Oscillations de grandes périodes et d'amplitudes décroissantes :

➤ **EXAFS**: *Extended X-ray Absorption Fine Structures*.

Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS.

➤ Principe élémentaire du signal EXAFS, $E_{\text{photoe.}} \approx 50 \text{ eV}$.

→ Phénomène d'interférence de l'onde photoélectronique dans l'état final (Rétrodiffusion élastique par les atomes voisins),



.Coefficient d'absorption X.

Dans un solide, le coefficient d'absorption total μ_T est la somme des absorptions associées à chaque élément atomique μ_J .

$$\mu_T = \sum \mu_J$$

$$\mu_T = \sum \sigma_A c_A$$

σ_A section efficace d'absorption X de l'élément A [cm^2],

c_A concentration massique de l'élément A [Nb atomes A/g].

.Section efficace d'absorption X.

$$\sigma(\hbar\omega) = \frac{\hbar\omega\Omega}{\varepsilon_0 c \omega^2 (\sqrt{2}A_0)^2}$$

$\hbar\omega$ énergie des photons X incidents [eV],

Ω désigne la probabilité d'absorption d'un photon X par unité de temps [photon/s] [Hz],

ε_0 la permittivité du vide [$10^7/4\pi c^2$],

c la célérité de la lumière dans le vide [m/s],

$\sqrt{2}A_0$ l'amplitude du potentiel - vecteur de l'onde électromagnétique incidente.

Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS.

➤ Principe élémentaire du signal EXAFS, $E_{\text{photoe.}} \approx 50 \text{ eV}$.

Probabilité d'absorption - Règle d'Or de Fermi.

$$\Omega = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |M_{i,f}|^2 \delta(\hbar\omega + E_i - E_f)$$

$$M_{i,f} = S_0^2 \int \Phi_i^*(\vec{r}) H \Phi_f(\vec{r}) d\vec{r}$$

Ω probabilité d'absorption d'un photon X d'énergie $\hbar\omega$ par unité de temps [Nb de photons/s] [Hz],

Φ_i et Φ_f fonctions d'onde monoélectroniques de l'état initial i , d'énergie E_i et de l'état final f d'énergie E_f ,

H hamiltonien d'interaction (photon, électron),

S_0^2 facteur dû aux électrons passifs.

Règles de sélection des transitions dipolaires électriques.

Les règles de sélection dipolaire Cohen-Tannoudji 1986 déterminent les états finals Φ_f accessibles à un électron d'état initial Φ_i .

Les conditions nécessaires et suffisantes à l'obtention d'un élément de matrice $M_{i,f}$ non nul sont :

$$\Delta l = l_f - l_i = \pm 1,$$

$$m_\epsilon = m_f - m_i, (m_\epsilon = -1, 0, +1)$$

l nombre quantique azimutal (type orbitale, symétrie), m nombre quantique magnétique de l'électron (assiette/orientation orbitale).

$$\text{Seuil K : } s(l_i = 0) \rightarrow p(l_f = 1), l_f = l_i + 1$$

$$\text{Seuil } L_2, L_3 : p(l_i = 1) \rightarrow s(l_f = 0), l_f = l_i - 1,$$

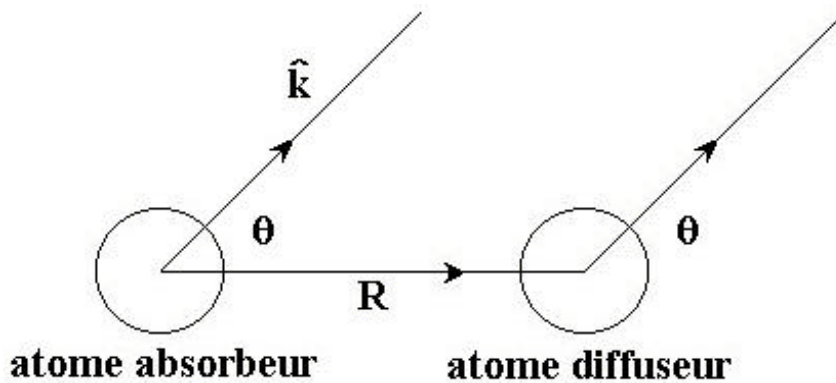
$$p(l_i = 1) \rightarrow d(l_f = 2), l_f = l_i + 1$$

Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS.

➤ Dérivation de la formule EXAFS en termes d'événements de diffusion simple - démonstration simplifiée -.

Dans le domaine EXAFS, le photoélectron possède un libre parcours moyen élastique faible $\lambda_{e^-} \approx 8 - 10 \text{ \AA}$. Le processus d'absorption peut alors être décrit par *un phénomène de diffusion simple*.

La fonction d'onde Φ_f la plus simple correspond à la somme de l'onde photoe⁻ directe et des ondes issues d'un unique événement de diffusion : $\Phi_f = \Phi_f^{\text{directe}} + \sum \Phi_f^{\text{diffusée 1 fois}}$



Probabilité d'émission du photoélectron dans la direction \hat{k}

$$P(\hat{k}) = D \left| \hat{\epsilon} \cdot \hat{k} + \frac{f(\theta, k)}{R} e^{ikR(1-\cos\theta)} \hat{\epsilon} \cdot \hat{R} \right|^2$$

\hat{k} , $\hat{\epsilon}$, \hat{R} vecteurs unitaires dans la direction d'émission, dans la direction de polarisation du champ électrique, et suivant l'axe de la paire (atome absorbeur - atome diffuseur),

D est une constante fonction de la densité d'états,

$\theta = \text{mes}(\hat{k}, \hat{R})$,

$f(\theta, k)$ est le facteur de diffusion de l'atome voisin.

$$f(\theta, k) = |f(\theta, k)| e^{i\delta_b(k)}$$

$|f(\theta, k)|$ amplitude de rétrodiffusion [L],

$\delta_b(k)$ terme de déphasage lié à l'atome diffuseur [Ø] [rd].

Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS.

➤ Principe élémentaire du signal EXAFS, $E_{\text{photoe.}} \approx 50 \text{ eV}$.

L'EXAFS est une spectrométrie de diffraction d'électrons lents en symétrie sphérique.

Le signal d'absorption μ est **proportionnel** à l'intégrale sphérique de la probabilité d'émission P (problème de symétrie sphérique lié à $|i\rangle$, non nulle au voisinage de l'atome absorbeur):

$$\mu(k) \propto \frac{1}{4\pi} \int P(\hat{k}) d\hat{k}, \text{ (en direction)}$$

Soit encore :

$$\frac{1}{4\pi} \int P(\hat{k}) d\hat{k} = \frac{D}{4\pi} \left(\int (\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{k}})^2 d\hat{k} + 2 \operatorname{Re} \left(\frac{\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{R}}}{R} e^{ikR} I \right) + \frac{(\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{R}})^2}{R^2} \int |f(\theta, k)|^2 d\hat{k} \right)$$

$$\text{avec } I = \int \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{k}} e^{-ikR \cos\theta} f(\theta, k) d\hat{k}$$

Intégration du premier terme

$$\int (\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{k}})^2 d\hat{k} = 4\pi / 3$$

Intégration de l'intégrale I

$$I = \frac{4\mathbf{p}}{2} \frac{(\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{R}})}{kR} i(f(\mathbf{p}, k)e^{ikR} + f(k, 0)e^{-ikR})$$

Par suite, nous obtenons:

$$\frac{1}{4\mathbf{p}} \int P(\hat{k}) d\hat{k} = \frac{D}{3} - D \frac{(\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{R}})^2}{kR^2} \operatorname{Im}(e^{2ikR} f(k, \mathbf{p}) + f(k, 0)) + \frac{D}{4\mathbf{p}} \frac{(\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{R}})^2}{R^2} \int |f(\mathbf{q}, k)|^2 d\hat{k}$$

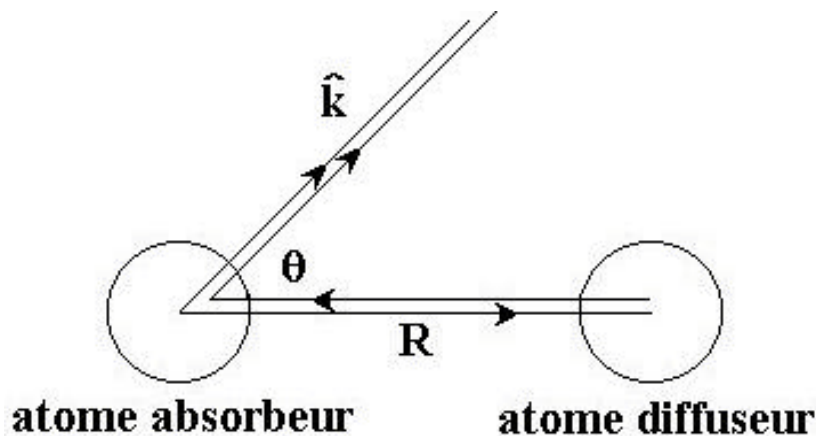
Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS.

➤ Principe élémentaire du signal EXAFS, $E_{\text{photoe.}} \approx 50 \text{ eV}$.

L'expression précédente peut être simplifiée par l'utilisation d'un théorème d'optique^{Massey 1969} $\text{Im}(f(\theta, k)) = k / 4\pi \int |f(\theta, k)|^2 d\hat{k}$, de sorte que :

$$m(k) \propto \frac{D}{3} \left(1 - 3 \frac{(\hat{e} \cdot \hat{R})^2}{kR}\right) |f(k, \mathbf{p})| \sin(2kR + d_b)$$

La prise en considération du terme de diffusion suivant, c'est à dire **la rétrodiffusion du photoélectron par l'atome voisin**, puis diffusion par l'atome central suivant la direction \hat{k} , introduit **un terme de déphasage $\exp(i2d_a)$ lié à l'atome central excité**.



Expression de la fonction d'interférence EXAFS au seuil K d'un atome absorbeur dans le cadre:

- . de la diffusion simple + rétrodiffusion,
- . de l'approximation de l'onde plane,
- . d'un échantillon monocristallin.

$$\chi(k) = - \sum_j \frac{3 \cos^2(\hat{e}, \hat{R}_j)}{kR_j^2} |f_j(k, \pi)| \sin(2kR_j + 2\delta_a + \delta_b(k))$$

Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS.

➤ Principe élémentaire du signal EXAFS, $E_{\text{photoe.}} \approx 50 \text{ eV}$.

Influence de la polarisation du champ électrique \vec{E}

Le produit scalaire $3\cos^2(\hat{\epsilon}, \hat{R}_j)$ introduit **une dépendance de l'amplitude du signal EXAFS vis à vis de la polarisation du champ électrique.**

Si l'atome excité possède **un environnement cubique** ou si l'échantillon est **polycristallin**, le terme $3\cos^2(\hat{\epsilon}, \hat{R}_j)$ se réduit à sa valeur moyenne, soit N_j , le nombre de voisins diffuseurs à la distance R_j .

Durée de vie de l'état final Φ_f

Pour pouvoir interférer entre elles, l'onde sortante et les ondes rétrodiffusées doivent demeurer cohérentes.

Le temps de vie τ de l'état final possède deux contributions: l'une liée à la durée de vie du trou de cœur τ_t , l'autre à la durée de vie du photoélectron τ_e :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_t} + \frac{1}{\tau_e}$$

L'incidence sur le signal EXAFS du caractère fini de la durée de vie de l'état final Φ_f est prise en compte via un facteur phénoménologique $e^{-2R_j/\lambda(k)}$.

$e^{-2R_j/\lambda(k)}$ représente la probabilité pour le photoélectron d'effectuer **un trajet aller - retour (atome absorbeur - atomes rétrodiffuseurs) sans perturbation inélastique** d'aucune sorte, c'est à dire **pas de chocs (photoe $^-$, e $^-$) et/ou (photoe $^-$, phonons) et pas de disparition du trou de cœur.**

Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS.

➤ Principe élémentaire du signal EXAFS, $E_{\text{photoe.}} \approx 50 \text{ eV}$.

.Désordre intrinsèque du solide (cristallographique et thermique).

Dans le cas d'un faible désordre, la distribution des N_j atomes de la couche de coordination j est assimilable à une distribution gaussienne de variance σ_j . Dans ce cas, les distances interatomiques obéissent à la distribution:

$$P_j(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_j}} e^{-\frac{(r-R_j)^2}{2\sigma_j^2}}$$

$e^{-2k^2\sigma_j^2}$ facteur de type Debye - Waller traduit l'effet du désordre au sein d'une couche de coordination j sur le signal EXAFS.

.Caractère sphérique des ondes.

La sphéricité des ondes se manifeste par une dépendance en R du facteur de diffusion atomique: $f(k,\theta)$ devient en formalisme sphérique $f(k, R_j, \theta)$.

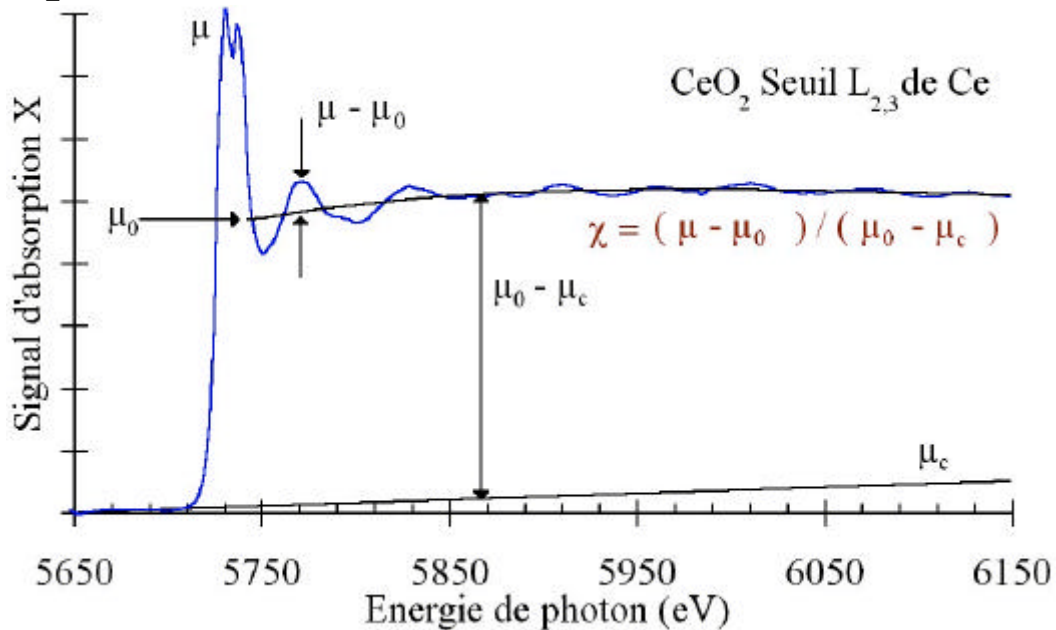
$$f(\theta, k, R_j) = |f(\theta, k, R_j)| e^{i\delta_b(k, R_j)}$$

$|f(\theta, k, R_j)|$ amplitude de diffusion,

$\delta_b(k, R_j)$ terme de déphasage lié à l'atome diffuseur.

Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS.

➤ Principe - Fonction d'Interférence EXAFS c



➤ Principe - Formalisme du signal EXAFS

$$\chi(k) = -S_0^2 \sum_{\text{couches}} (N_j/kR_j^2) |f_j(k, \pi, R_j)| e^{-2k^2\sigma_j^2} e^{-2R_j/\lambda} \sin(2kR_j + \delta_j(k, R_j))$$

$$k = \sqrt{(2m/\hbar^2)(E - E_0)}$$

Facteur de phase :

- .k vecteur d'onde de l'onde photoélectronique [$1/\text{\AA}$],
- . R_j distance interatomique absorbeur - rétrodiffuseur J [\AA],
- . $\delta_j(k, R_j)$ déphasage atomique = $2\delta_a(k) + \delta_j(k, R_j)$ [rd],

Facteur d'amplitude :

- . N_j Nombre d'atomes rétrodiffuseurs j à la distance R_j [\emptyset],
- . $|f_j(k, \pi, R_j)|$ facteur de rétrodiffusion des atomes voisins j [\AA],
- . $e^{-2k^2\sigma_j^2}$ facteur de Debye-Waller (désordre thermique et/ou cristallographique),
- . $e^{-2R_j/\lambda}$ probabilité d'un trajet aller - retour sans perturbation inélastique: diffusion élastique sur $2\lambda(E) \rightarrow$ *sonde locale*.

Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS.

➤ Principe - spectrométrie EXAFS.

- Sonde structurale **locale** (N_J, R_J, σ_J),
- Sonde structurale **sélective** (choix atome absorbeur, seuil),
- Règles de transitions dipolaires électriques.

Principe de traitement EXAFS.

Entrée : Fonction d'absorption X au seuil de l'élément choisi
 $\mu_A = f(E = \hbar\omega)$.

Obtention de la fonction d'interférence c ,

- .Évaluation du fond continu μ_c ,
- .Évaluation de l'énergie de seuil E_0 ,
- .Évaluation de l'absorption atomique μ_0 (étape cruciale),*

.Obtention de la fonction de distribution radiale.

- .Analyse de Fourier,

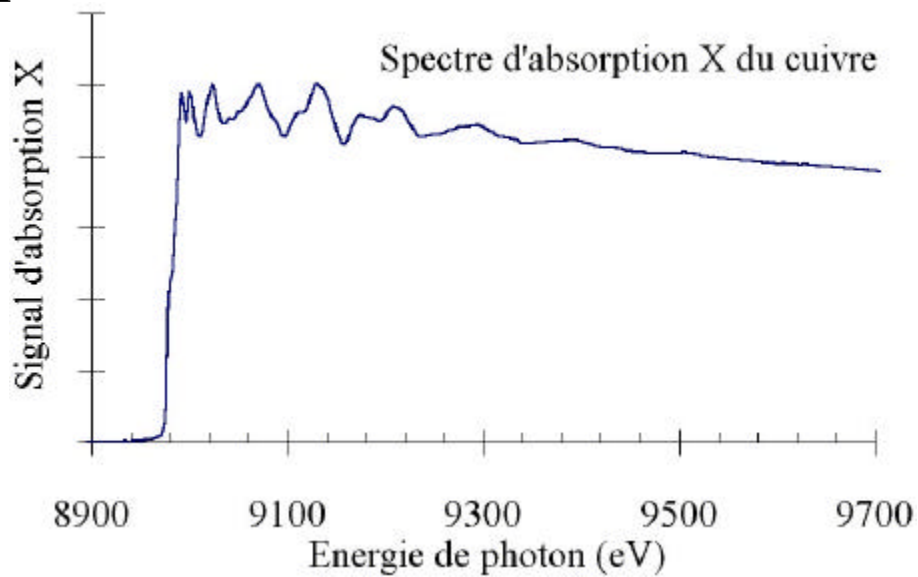
.Extraction des informations structurales

- .Filtre - Transformation de Fourier inverse,
- .Ajustement sur une fonction EXAFS théorique.

Sortie = Paramètres (N_J, R_J, σ_J) des couches de coordinence proches de l'atome absorbeur.

Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS.

➤ Principe - Fonction d'Interférence EXAFS c



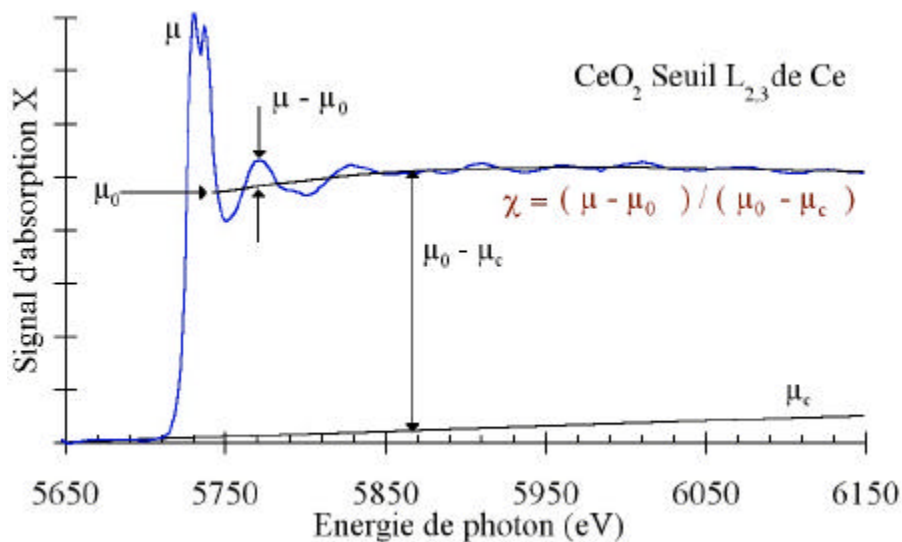
Le signal EXAFS d'un spectre d'absorption X est donné par la fonction d'interférence $\chi(E)$, définie sur le domaine EXAFS par:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E) - \mu_c(E)}, E_{\text{photoe.}} > 50 \text{ eV}$$

μ coefficient d'absorption expérimental,

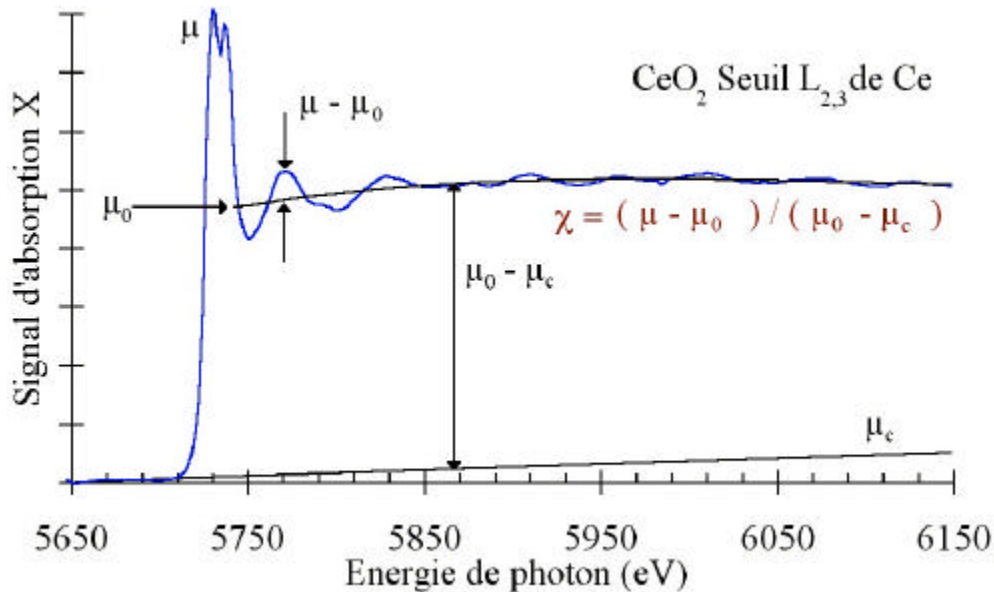
μ_0 coefficient d'absorption atomique de l'atome absorbeur, c'est à dire *l'absorption qu'aurait cet atome en l'absence de voisins.*

μ_c coefficient d'absorption avant seuil ou fond continu dû aux autres atomes constitutifs de l'échantillon.



Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS.

➤ Principe - Fonction d'Interférence EXAFS c



Evaluation du fond continu μ_c

Extrapolation du spectre expérimental avant seuil. Les formes analytiques couramment utilisées sont:

1. linéaire $\mu_c = a_0 + a_1 E$,
2. polynomiale $\mu_c = a_0 + a_1 E + \dots + a_n E^n, n \geq 2$,
3. fonction de Victoreen^{Victoreen 1943} $\mu_c = b_0 + \frac{b_4}{E^4} + \frac{b_3}{E^3}$.

Méthode de Lengeler et Eisenberger. Expression analytique théorique du saut d'absorption X:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{(\mu_0(E_0) - \mu_c(E_0)) \left(1 - \frac{8}{3} \frac{E - E_0}{E_0}\right)}$$

Le seul paramètre à déterminer est alors la valeur expérimentale du saut d'absorption à l'énergie de seuil E_0 , soit $\mu_0(E_0) - \mu_c(E_0)$.

Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS.

➤ Principe - Fonction d'Interférence EXAFS c

.Evaluation de l'énergie de seuil E_0

Pour un photoélectron d'énergie cinétique ($E_{h\omega} - E_0$), le vecteur d'onde k est défini par:

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E_{h\omega} - E_0)}, \text{ soit } k(\text{\AA}^{-1}) \approx \frac{1}{2} \sqrt{(E_{h\omega}(\text{eV}) - E_0(\text{eV}))}$$

m_e la masse au repos de l'électron [kg], \hbar la constante réduite de Planck [eV.s], E_0 énergie d'excitation du seuil considéré [eV].

Les méthodes employées pour la détermination de l'énergie de seuil E_0 sont:

- .Énergie du demi - saut d'absorption,*
- .Énergie du point d'inflexion du saut d'absorption.*

.Evaluation de l'absorption atomique μ_0

Il s'agit de l'étape cruciale du traitement EXAFS. Les méthodes employées pour la détermination du coefficient d'absorption atomique μ_0 de l'élément absorbeur sont:

1. une modélisation polynomiale de degré n ,

$$\mu_0 = a_0 + a_1 E + \dots + a_n E^n$$

2. une modélisation par spline,

$$S(E) = a_i + b_i (E - E_i) + c_i (E - E_i)^2 + d_i (E - E_i)^3,$$

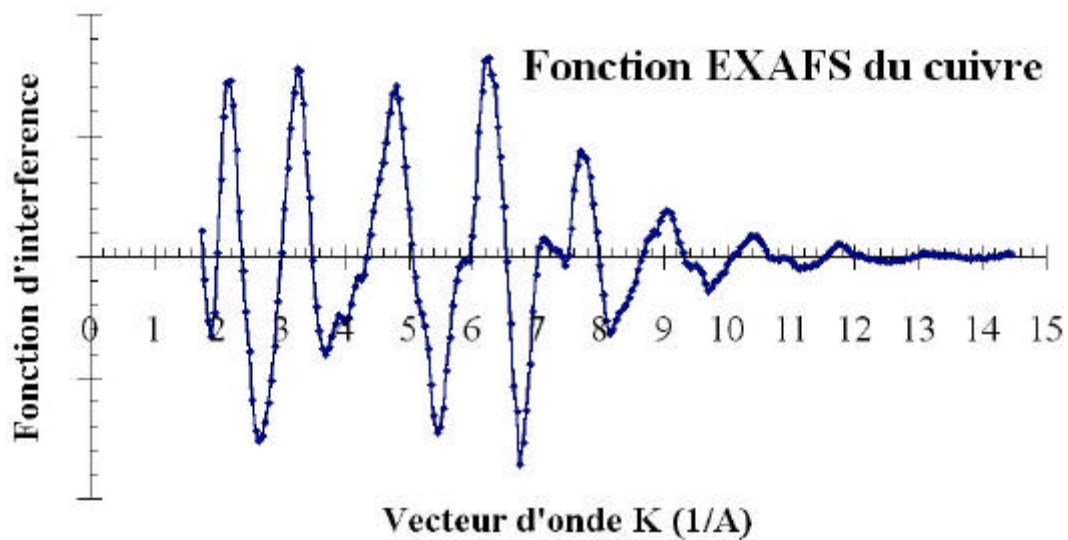
$$E_i \leq E < E_{i+1}$$

3. un lissage binomial itératif.

$$\mu_0^1(E_i) = \frac{1}{4} (\mu(E_{i-1}) + 2\mu(E_i) + \mu(E_{i+1}))$$

Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS.

➤ Principe - Exploitation du signal EXAFS.



$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k) - \mu_c(k)}, \quad k > 3.5 \text{ \AA}^{-1} \quad (E > 50 \text{ eV})$$

.Obtention de la fonction de distribution radiale.

La fonction d'interférence χ se présente sous la forme d'*une somme de termes oscillants de fréquence $2R_j$* :

$$\chi(k) = -\sum_j A_j(k) \sin(2kR_j + \delta_j(k)),$$

$$A_j(k) = \frac{S_0^2 N_j}{kR_j^2} |f_j(k, R_j)| e^{-2R_j/\lambda(k)} e^{-2k^2\sigma_j^2}$$

Par suite, l'extraction d'informations structurales, telles que (R_j, N_j, σ_j) nécessite une analyse en fréquence du signal EXAFS.

→ *Analyse du signal EXAFS par transformée de Fourier - Sayers, Stern et Lytle 1971.*

$$\hat{\chi}(r) = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(k) e^{-2ikr} dk$$

Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS.

➤ Principe - Exploitation du signal EXAFS.

.Obtention de la fonction de distribution radiale.

- .pondérons $\chi(k)$ par k^2 $\chi'(k) = k^2\chi(k)$,
- .exprimons $\chi(k)$ sous forme complexe,
- .posons $\delta_j(k) = \delta_j^1 k + \delta_j^0$, hypothèse linéaire^{Teo 1979},
- .simplifions $\lambda(k) = \lambda_m$.

Alors

$$\chi'(k) = -\sum_j A'_j(k) e^{2ik\left(R_j + \frac{1}{2}\delta_j^1\right)} e^{i\delta_j^0}$$

de transformée de Fourier

$$\hat{\chi}'(r) = -\frac{1}{2i} \sum_j e^{i\delta_j^0} \hat{A}'_j(r) * \delta_D\left(r - \left(R_j + \frac{1}{2}\delta_j^1\right)\right)$$

$\hat{A}'_j(r)$ représente la transformée de Fourier de $A'_j(k)$, δ_D la fonction de Dirac et * le produit de convolution.

Le calcul formel de $\hat{A}'_j(r)$ nécessite de connaître la dépendance en k de la fonction amplitude de rétrodiffusion. Posons:

$$|f_j(k, R_j)| = \frac{F_j(R_j)}{k}, \text{ comportement qualitativement exacte}$$

$$A'_j(k) = \frac{S_0^2 N_j}{R_j^2} F_j(R_j) e^{-2R_j/\lambda_m} e^{-2k^2\sigma_j^2} \text{ (pondération } k^2\text{), soit}$$

$$\hat{A}'_j(r) = \frac{S_0^2 N_j}{R_j^2} F_j(R_j) e^{-2R_j/\lambda_m} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_j}} e^{-r^2/2\sigma_j^2}$$

Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS.

➤ Principe - Exploitation du signal EXAFS.

.Obtention de la fonction de distribution radiale.

Nous obtenons alors:

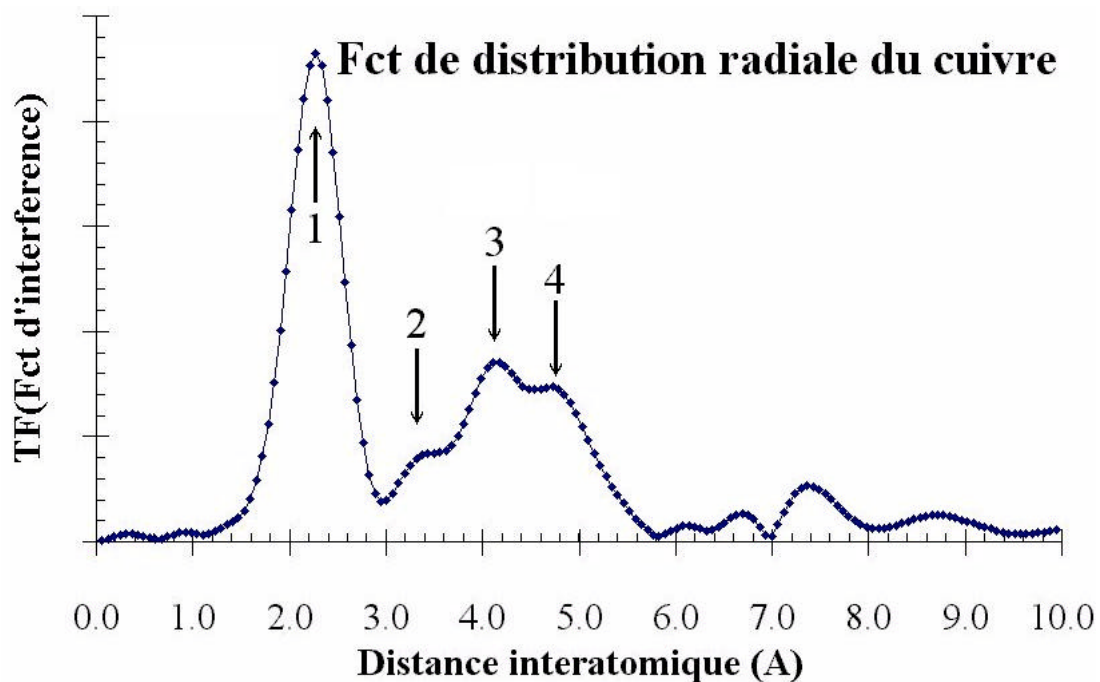
$$\hat{\chi}'(r) = -\frac{1}{2i} \sum_j e^{i\delta_j^0} \hat{A}'_j \left(r - \left(R_j + \frac{1}{2} \delta_j^1 \right) \right)$$

de module:

$$|\hat{\chi}'(r)| = \frac{1}{2} \sum_j \hat{A}'_j \left(r - \left(R_j + \frac{1}{2} \delta_j^1 \right) \right)$$

$|\hat{\chi}'(r)|$ est donc *la somme de distributions gaussiennes* de largeurs $2\sqrt{\ln 4} \sigma_j$, centrées sur $r = R_j + \delta_j^1 / 2$ et d'amplitudes proportionnelles à $N_j / \sqrt{\sigma_j} R_j^2$.

→ *L'analyse de Fourier du signal EXAFS permet d'obtenir la fonction de distribution de paires de l'atome absorbeur ou fonction de distribution radiale $\hat{\chi}(r)$.*



Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS.

➤ Principe - Exploitation du signal EXAFS.

.Obtention de la fonction de distribution radiale.

Exp^t, seule une fraction du signal EXAFS est accessible.

1). Aux faibles énergies du photoélectron, la diffusion multiple interdit l'extraction du terme de diffusion simple en deçà d'une valeur k_{\min} voisine de 3 \AA^{-1} ($E_{\text{photoe.}} \approx 35 \text{ eV}$),

2). Aux grandes énergies du photoélectron, l'amplitude du signal $\chi(k)$ s'annule pour des valeurs de k_{\max} de l'ordre de 14 à 15 \AA^{-1} ($E_{\text{photoe.}} \approx 800 \text{ eV}$).

Ce caractère fini de l'intervalle expérimental (k_{\min} , k_{\max}) perturbe l'analyse du signal EXAFS de deux façons:

1). il limite la résolution δR de la fonction de distribution radiale $|\hat{\chi}'(r)|$,

2). il introduit des oscillations de troncature, d'origine non physique, sur la fonction de distribution radiale $|\hat{\chi}'(r)|$.

Par suite, il est procédé à une pondération du signal EXAFS :

$$\hat{\chi}(r) = \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} W(k)\chi(k)e^{-2ikr} dk$$

$W(k)$ décrit une fonction fenêtre de valeur nulle à l'extérieur du domaine (k_{\min} , k_{\max}) (Hanning, Hamming, Kaiser...).

Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS.

➤ Principe - Exploitation du signal EXAFS.

.Extraction des informations structurales.

.Filtre - Transformation de Fourier inverse.

Il s'agit d'obtenir la fonction d'interférence c_j spécifique de la couche de coordinence j .

Pour ce faire, la région $(R_j - \Delta/2, R_j + \Delta/2)$ de la FdR est isolée du reste du spectre au moyen d'une fenêtre adéquate, $W(r)$, centrée sur R_j et de largeur Δ . Puis le signal filtré subit une transformation de Fourier inverse.

$$\chi_j(k) = \text{TF}^{-1}(\hat{\chi}_j(r)), \quad (\text{théorie})$$

$$\chi_j(k) = \text{TF}^{-1}(W_j'(r)\text{TF}(W(k)k^n\chi(k))) / W(k)k^n \quad (\text{pratique})$$

.Ajustement.

Les paramètres structuraux (N_j, R_j, S_j) sont obtenus par ajustement au sens des moindres carrés de la fonction d'interférence expérimentale $\chi_j(k)$ sur une fonction EXAFS modèle du type:

$$\chi_j(k) = -\frac{S_0^2 N_j}{k R_j^2} |f_j(k, R_j)| e^{-2k^2 \sigma_j^2} e^{-2R_j/\lambda(k)} \sin(2kR_j + \delta_j(k))$$

Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS.

➤ Principe - Exploitation du signal EXAFS.

.Extraction des informations structurales - Ajustement.

L'opération d'ajustement nécessite la connaissance préalable des fonctions de déphasage $\delta_j(k)$ et d'amplitude de rétrodiffusion $|f_j(k, \pi, R_j)|$ du couple (atome absorbeur - atome rétrodiffuseur j).

À ce stade du traitement, l'expérimentateur a généralement le choix entre l'emploi:

1. de fonctions déphasage et amplitude expérimentales,
2. de fonctions déphasage et amplitude théoriques.

.Déphasage et amplitude expérimentaux.

L'emploi de fonctions déphasage et amplitude expérimentales s'appuie sur le **principe de transférabilité** de ces grandeurs entre un composé référence et l'échantillon.

- 1). principe de transférabilité du déphasage $\delta_j(k)$,
- 2). principe de transférabilité d'amplitude $|f_j(k, R_j)|$, $Z > 15$.

.Déphasage et amplitude théoriques.

Table de Teo - Lee^{Teo 1979} Formalismes d'ondes planes.

→ $\Delta R/R < 1\%$ et $\Delta N/N \approx 15\%$ pour les éléments au centre de la classification périodique.

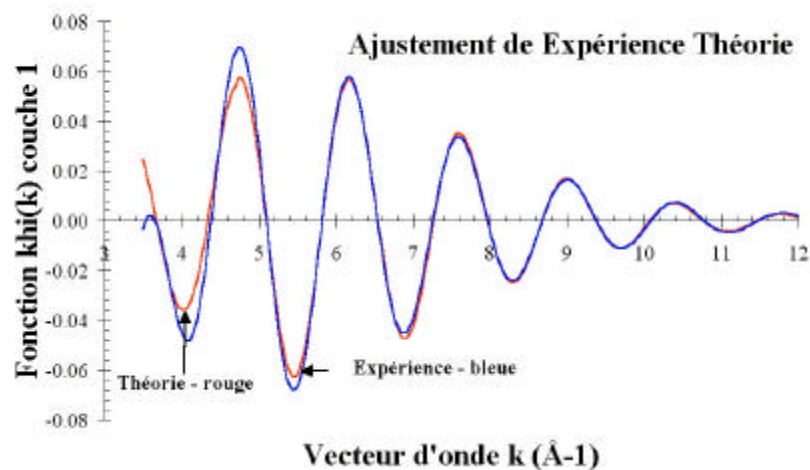
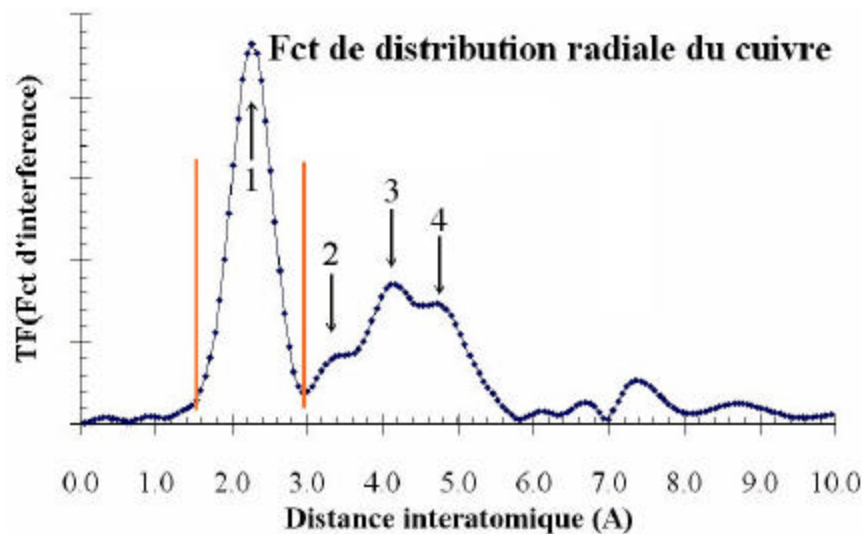
Table de Mc Kale^{Mc Kale 1988} - **Table de Rehr**^{Rehr 1990}

Formalisme d'ondes sphériques (dépendance en R).

→ $\Delta R/R < 1\%$ et $\Delta N/N \approx 15\%$

Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS.

➤ Principe - Exploitation du signal EXAFS.



Monocristal de Cu	EXAFS	Diffraction X
Distance interatomique	$2.54 \pm 0.025 \text{ \AA}$	2.54 \AA
Nombre de premiers voisins	11.7 ± 2	12
Désordre	0.1 \AA	×

Paramètres de traitement du spectre EXAFS:

- .Pondération k^3 ,
- .Fenêtre de Hamming $W(k)$,
- .Déphasage théorique de Mc Kale.

Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS.

➤ Principe - Spectrométrie EXAFS.

- Sonde structurale **locale** (N_J , R_J , σ_J),
- Sonde structurale **sélective** (choix atome absorbeur, seuil),
- Règles de transitions dipolaires électriques.

Principe de traitement EXAFS.

Entrée = Fonction d'absorption X au seuil de l'élément choisi

Obtention de la fonction d'interférence,

- .Évaluation du fond continu μ_c ,
- .Évaluation de l'énergie de seuil E_0 ,
- .Évaluation de l'absorption atomique μ_0 ,*

.Obtention de la fonction de distribution radiale.

- .Analyse de Fourier,

.Extraction des informations structurales

- .Filtre - Transformation de Fourier inverse,
- .Ajustement.

Sortie = Paramètres (N_J , R_J , σ_J) des couches de coordinence proches de l'atome absorbeur.

Spectrométrie d'absorption des rayons X.

- Spectre d'absorption X - Structures fines.
- Principe élémentaire du signal EXAFS, $E_{\text{photoe.}} \geq 50 \text{ eV}$.
 - .Coefficient d'absorption X,
 - .Section efficace d'absorption X,
 - .Probabilité d'absorption - Règle d'Or de Fermi,
 - .Règles de sélection des transitions dipolaires électriques,
- Dérivation de la formule EXAFS en termes d'événements de diffusion simple.
 - .Probabilité d'émission du photoélectron dans la direction \hat{k} ,
 - .Influence de la polarisation du champ électrique \vec{E} ,
 - .Durée de vie de l'état final Φ_f ,
 - .Désordre intrinsèque du solide (cristallographique et thermique),
 - .Caractère sphérique des ondes.
- Principe - Fonction d'Interférence EXAFS χ
- Principe - Formalisme du signal EXAFS
- Principe - Spectrométrie EXAFS
- Principe - Fonction d'Interférence EXAFS χ
 - .Evaluation du fond continu μ_c ,
 - .Evaluation de l'énergie de seuil E_0 ,
 - .Evaluation de l'absorption atomique μ_0 ,
 - .Obtention de la fonction de distribution radiale,
 - .Extraction des informations structurales,
 - .Filtre - Transformation de Fourier inverse,
 - .Ajustement,
 - .Déphasage et amplitude expérimentaux,
 - .Déphasage et amplitude théoriques.