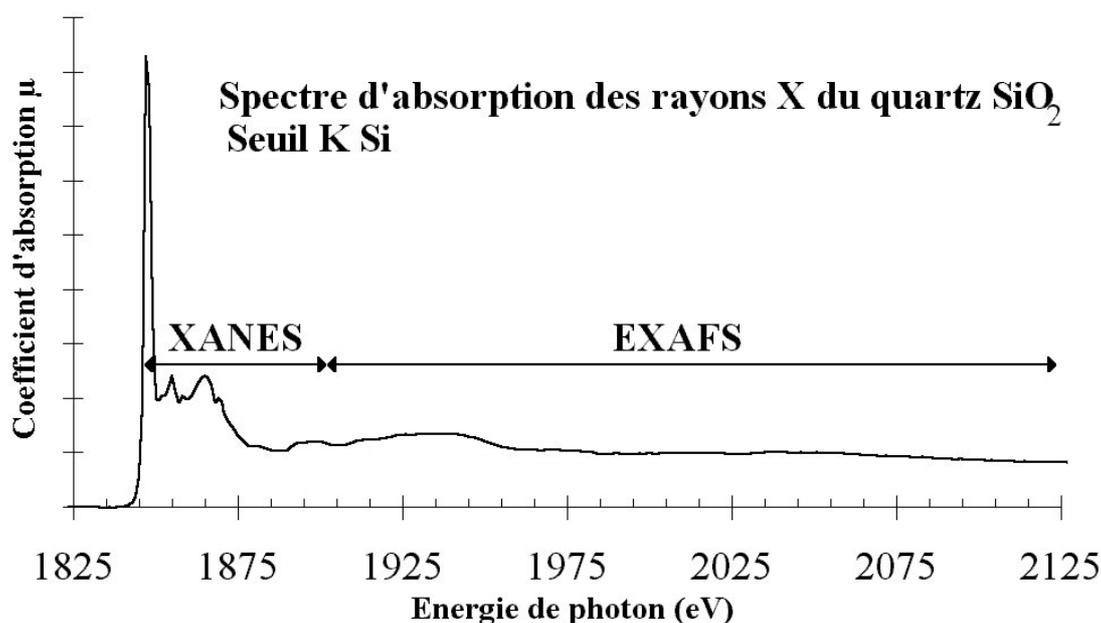
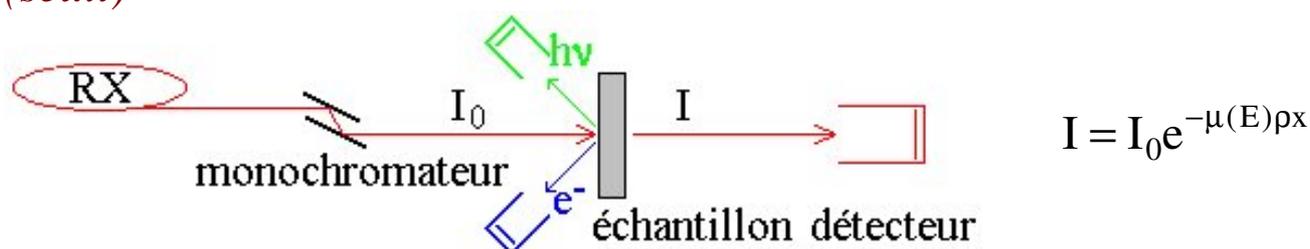


Spectrométrie d'absorption des rayons X.

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

➤ Spectre d'absorption X - Structures fines.

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



Seuil d'absorption E_0

$E - E_0 \leq 50$ eV, Structures fines complexes ➤ **XANES**: *X-ray Absorption Near Edge Structures*, **NEXAFS** Near EXAFS

$E - E_0 \geq 50$ 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, $E - E_0 \geq 50$ eV.

→ Le signal d'absorption X est proportionnel à la probabilité d'absorption Ω des rayons X.

$(E_i, \Phi_i)_{e^-} + h\nu \rightarrow (E_f, \Phi_f)_{e^-}$, événement de probabilité Ω

Règle d'Or de Fermi

$$\Omega(h\nu) \propto \sum_f |M_{i,f}|^2 \delta(h\nu + E_i - E_f)$$

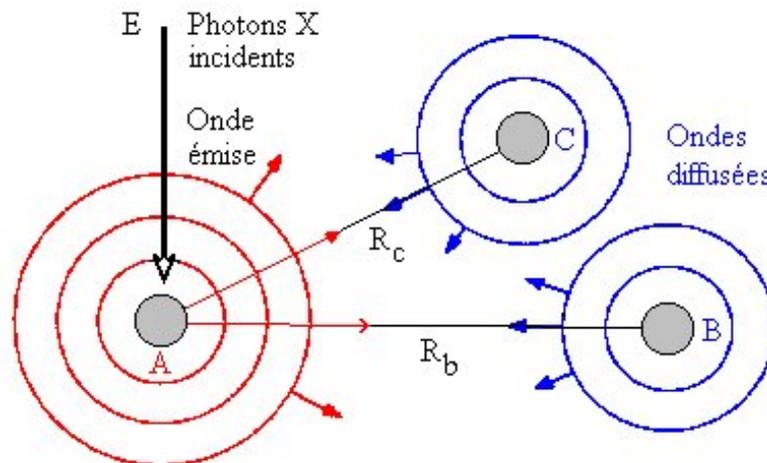
$$M_{i,f} = S_0^2 \int \Phi_i^*(\vec{r}) H \Phi_f(\vec{r}) d\vec{r}$$

Ω probabilité d'absorption d'un photon X d'énergie $h\nu$ par unité de temps [1/s],

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)

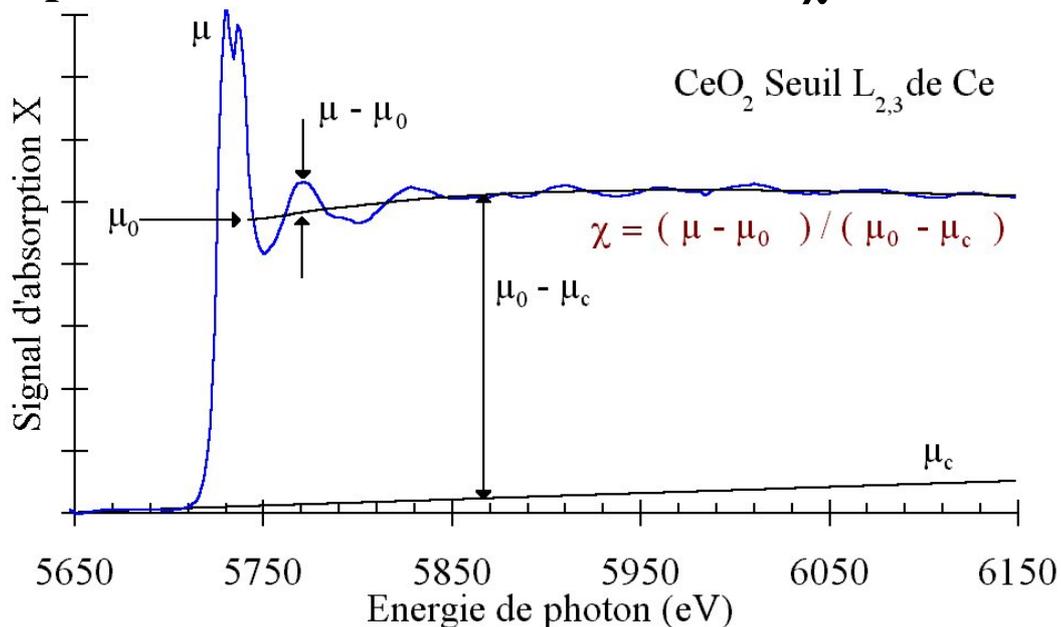
→ Phénomène d'interférence de l'onde photoélectronique dans l'état final Φ_f (Rétrodiffusion élastique par les atomes voisins),



$$\Phi_f = \Phi_f^{directe} + \sum \Phi_f^{diffusée}$$

Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS.

➤ Principe - Fonction d'interférence EXAFS χ .



➤ Principe - Formalisme du signal EXAFS.

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

$$k = \sqrt{(2m / \hbar^2)(E - E_0)}, \quad E_0 \text{ énergie de seuil.}$$

Facteur de Phase

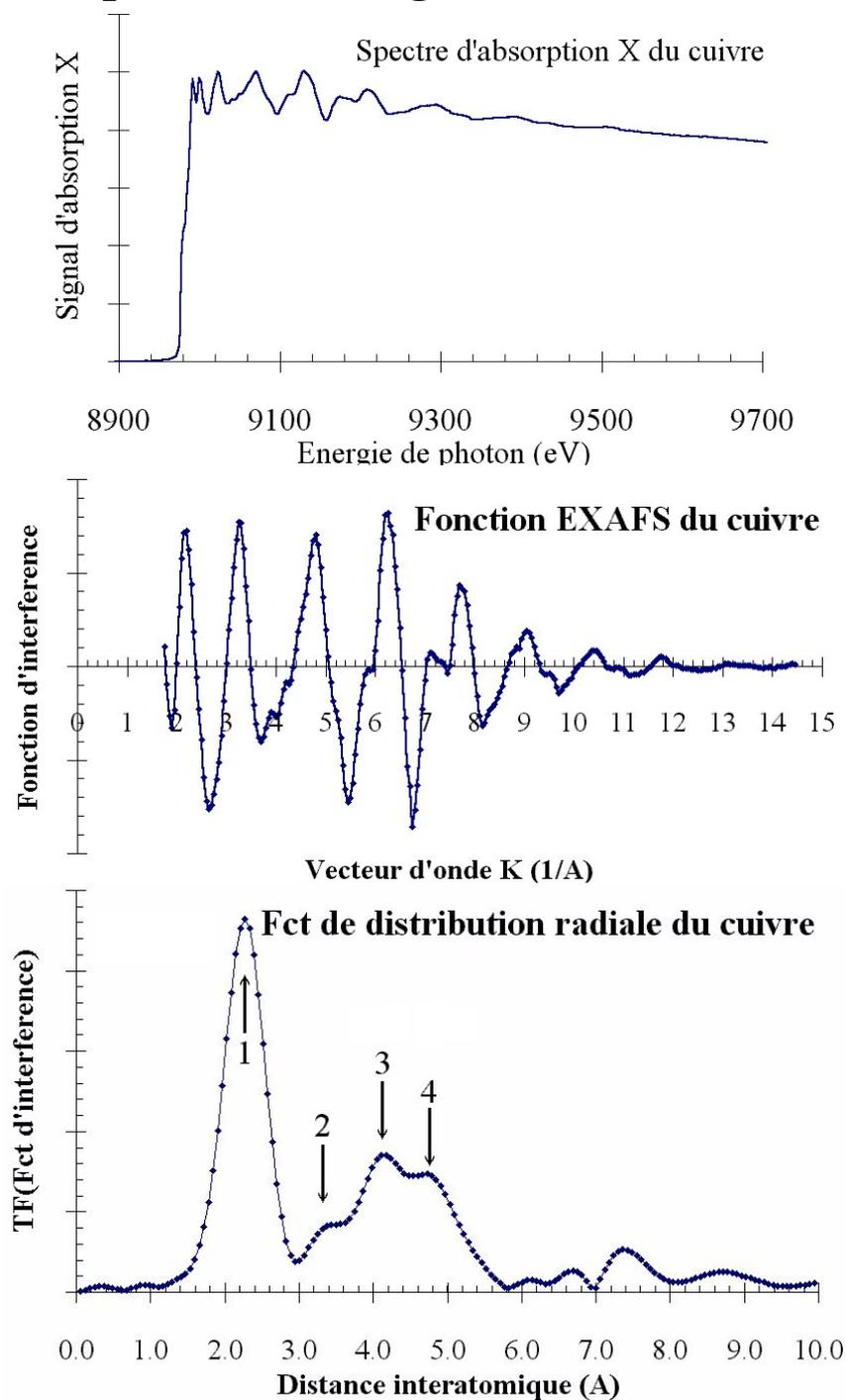
- . k vecteur d'onde de l'onde photoélectronique [$1/L$],
- . R_j distance interatomique Absorbéur - Rétrodiffuseur J [L],
- . $\delta_j(k)$ déphasage atomique [\emptyset],

Facteur d'Amplitude

- . N_j coordinence des atomes rétrodiffuseurs J [\emptyset],
- . $|f_j(k, R_j)|$ facteur de rétrodiffusion des atomes voisins J [L],
- . $e^{-2k^2 \sigma_j^2}$ facteur de Debye-Waller (désordre thermique / cristallographique)
- . $e^{-2R_j/\lambda}$ probabilité d'un trajet aller - retour sans perturbation inélastique : diffusion élastique sur une distance $2\lambda(E)$, interférences d'ondes cohérentes \rightarrow *sonde locale*.

Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS

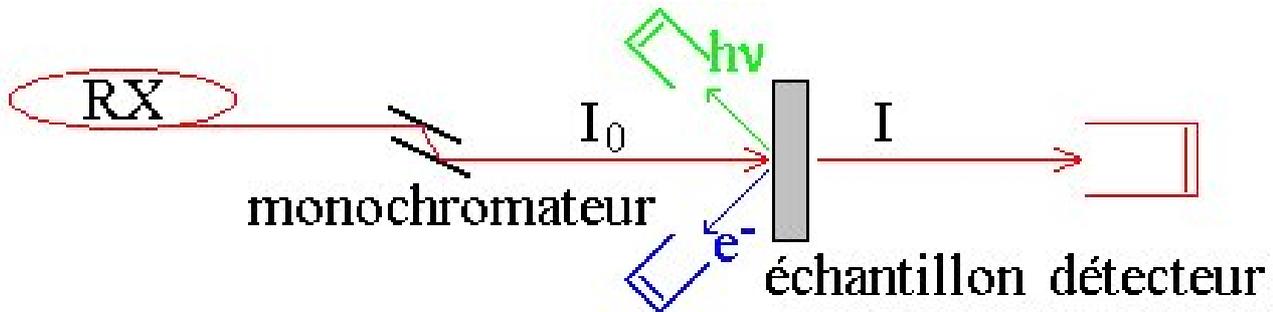
➤ Principe - Exploitation du signal EXAFS.



- Sonde structurale **locale** (N_J , R_J , σ_J),
- Sonde structurale **sélective** (choix de l'atome absorbeur via son énergie de seuil E_0).

Spectrométrie d'absorption des rayons X - Mise en oeuvre.

➤ Mise en œuvre de la spectrométrie d'absorption des rayons X.



Système ultra-vide (UHV Ultra High Vacuum) $P \approx 1.10^{-10}$ mb

Source de rayons X polychromatique intense

.source synchrotron de rayonnement X (ESRF, SOLEIL...),

Monochromateur

.cristaux de Bragg (double cristaux),

Détecteur

- .de rayons X - chambre à ionisations,
- .du signal du fluorescence X (désexcitation radiative),
- .détection des électrons Auger (désexcitation non radiative),
- .détection des électrons secondaires.

Note : le signal de photoélectrons prend en compte la diffraction des photoélectrons à la position du détecteur \neq EXAFS.

Système d'acquisition et de traitement de données

Spectrométrie d'absorption des rayons X - Applications.

➤ Applications.

*La spectrométrie EXAFS constitue **une sonde de la structure locale** autour de l'atome absorbeur choisi comme référence (énergie de seuil).*

.Étude d'environnements géométriques locaux dans tout type de matériaux: matériaux cristallisés et amorphes voire liquides,

Précision:

.distance interatomique $\Delta R_j \approx 0.02 \text{ \AA}$,

.nombre de coordinence $\Delta N_j \approx 20 \%$.

.Étude de défauts de substitution, de non-stœchiométrie,

.Étude de transformations de phases,

.Étude de la structure géométrique d'agrégats de petites dimensions,

.Étude de l'adsorption (physisorption) et/ou de l'absorption (chimisorption) sur des surfaces solides: phénomène de catalyse, de réactions de surface...

Spectrométrie d'absorption des rayons X.

- **Spectre d'absorption X - Structures fines.**
- **Principe élémentaire du signal EXAFS, $E \geq 50$ eV.**
- **Principe - Fonction d'interférence EXAFS χ .**
- **Principe - Formalisme du signal EXAFS.**
- **Principe - Exploitation du signal EXAFS.**
- **Mise en œuvre de la spectrométrie d'absorption des rayons X.**
- **Applications.**