



HAL
open science

Spectrométrie d'absorption des rayons X - Partie 1

Ludovic Douillard

► **To cite this version:**

Ludovic Douillard. Spectrométrie d'absorption des rayons X - Partie 1. Master. Université Paris-Saclay, Orsay, France, France. 2019. hal-04487584

HAL Id: hal-04487584

<https://hal.science/hal-04487584>

Submitted on 3 Mar 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

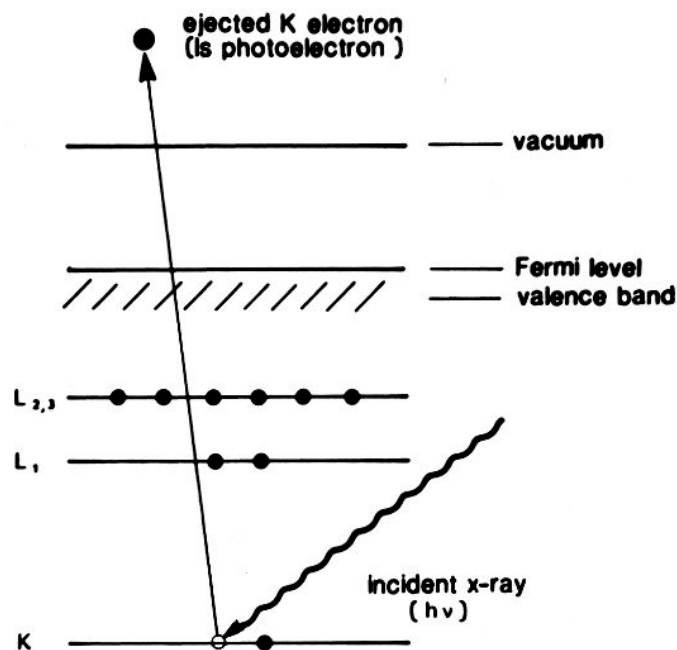
Spectrométrie d'absorption des rayons X.

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],

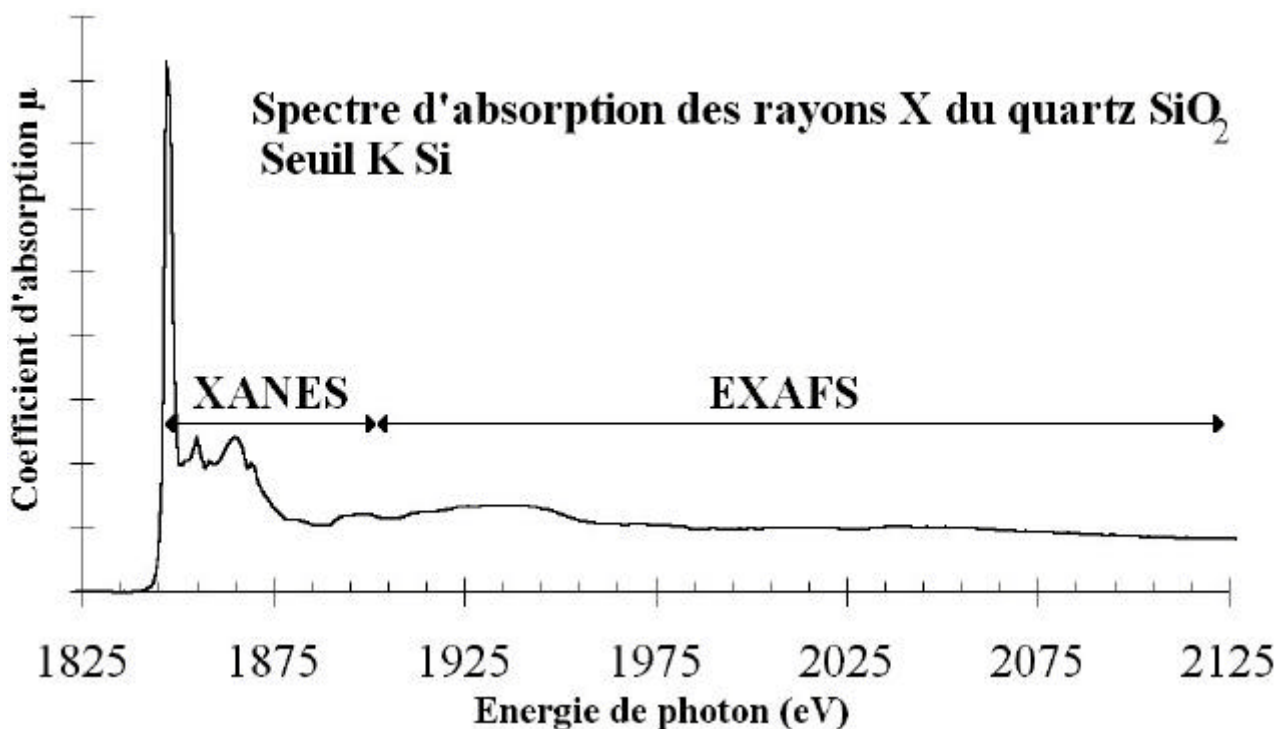
ρ masse volumique du matériau [g/cm^3],

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*,

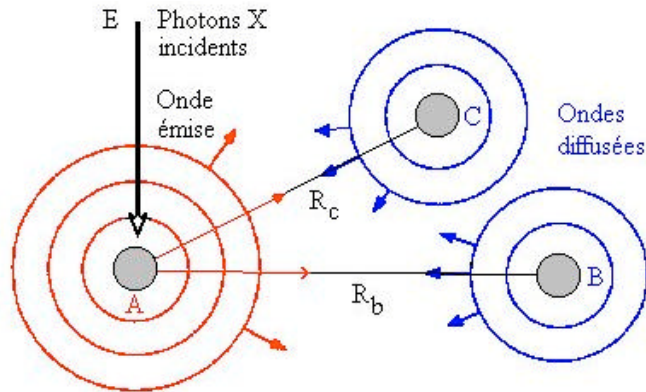
$E_{\text{photoe.}} = E_{\text{hv}} - E_0 \geq 50 \text{ eV}$, Oscillations de grandes périodes et d'amplitudes décroissantes :

➤ **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).

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

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

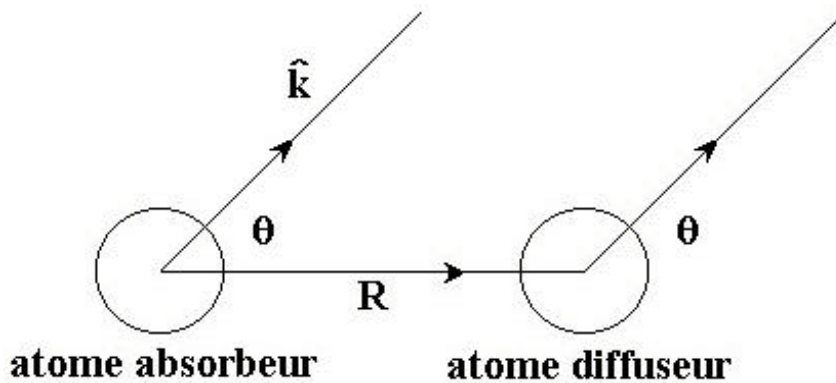
$$p(l_i = 1) \rightarrow d(l_f = 2), l_f = l_i + 1$$

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 :

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

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:

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

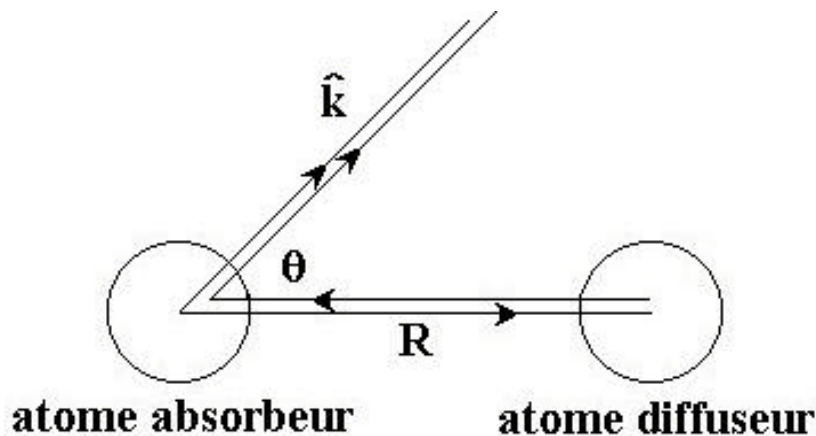
Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS.

➤ 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 $f(k, R_j, \theta)$.

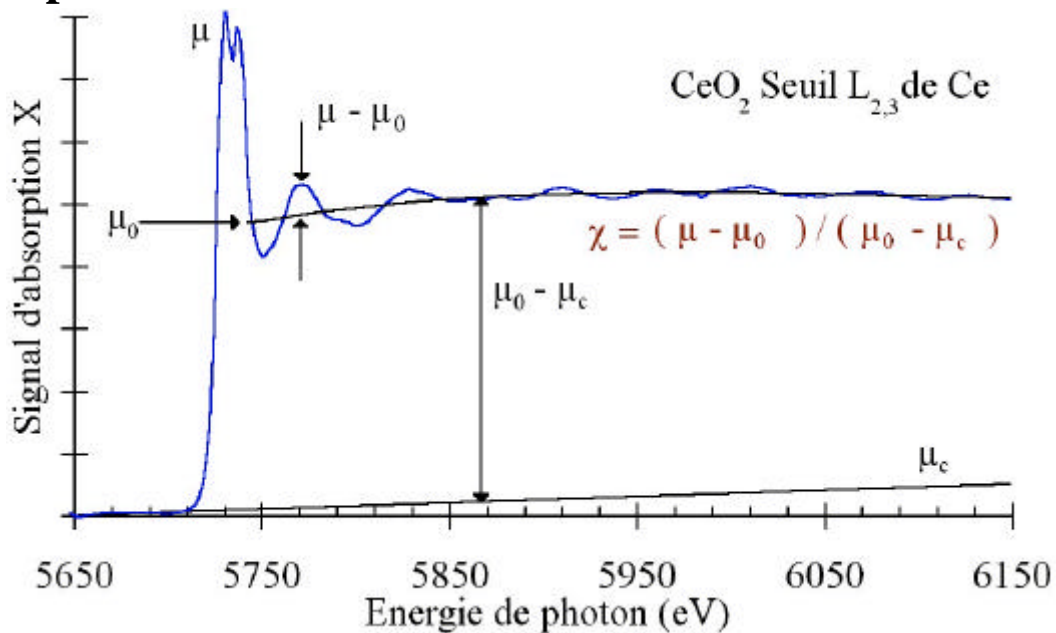
$$f(\theta, k, R_j) = |f(\theta, k, R_j)| e^{i\delta_b(k, R_j)}$$

$|f(\theta, k, R_j)|$ 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/Å],
- .R_j distance interatomique absorbeur - rétrodiffuseur J [Å],
- .δ_j(k, R_j) déphasage atomique = 2δ_a(k) + δ_j(k, R_j) [rd],

Facteur d'amplitude :

- .N_j Nombre d'atomes rétrodiffuseurs j à la distance R_j [Ø],
- .|f_j(k, π, R_j)| facteur de rétrodiffusion des atomes voisins j [Å],
- .e^{-2k²σ_j²} facteur de Debye-Waller (désordre thermique et/ou cristallographique),
- .e^{-2R_j/λ} probabilité d'un trajet aller - retour sans perturbation inélastique: diffusion élastique sur 2λ(E) → *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,

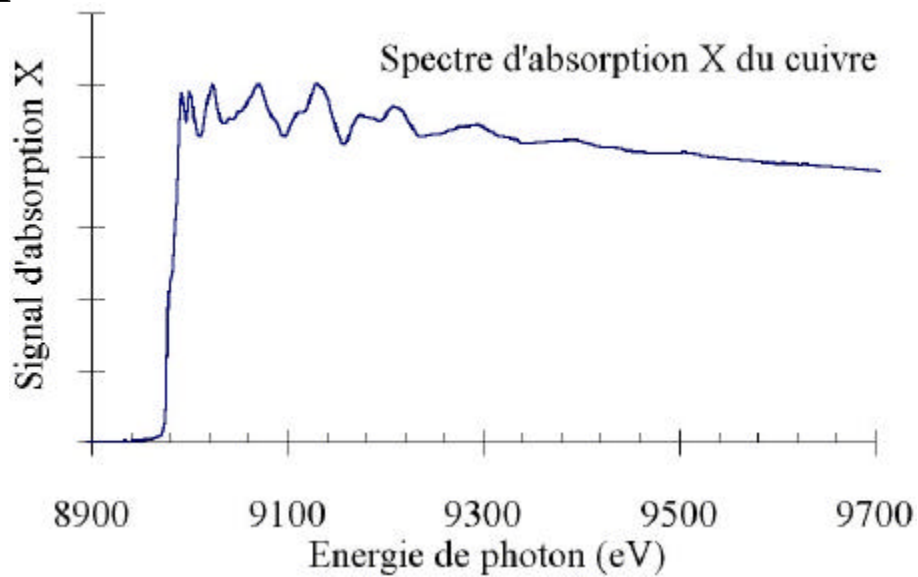
.Extraction des informations structurales

- .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



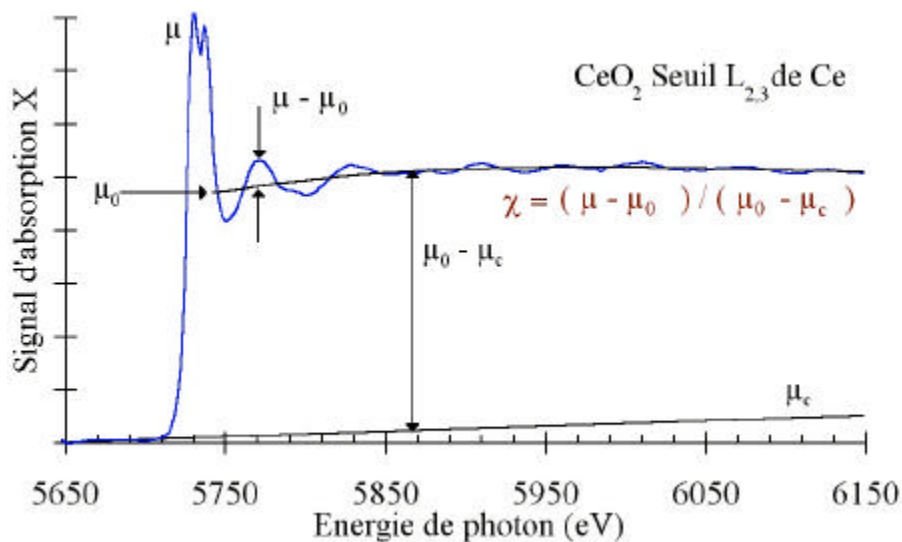
Le signal EXAFS d'un spectre d'absorption X est donné par la fonction d'interférence $\chi(E)$, définie sur le domaine EXAFS par:

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

μ coefficient d'absorption expérimental,

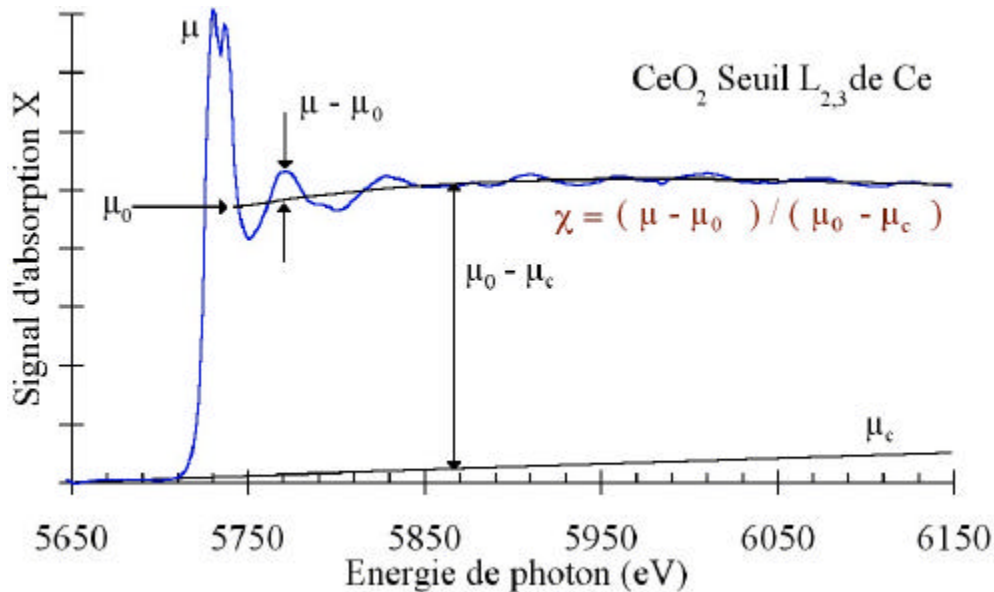
μ_0 coefficient d'absorption atomique de l'atome absorbeur, c'est à dire *l'absorption qu'aurait cet atome en l'absence de voisins.*

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,

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

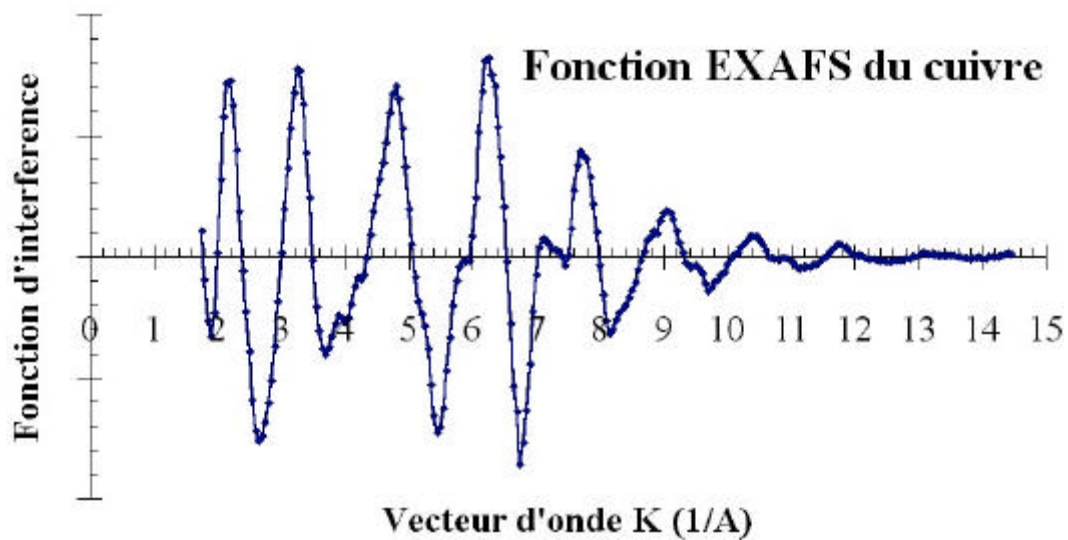
$$E_i \leq E < E_{i+1}$$

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:

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

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

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

Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS.

➤ Principe - Exploitation du signal EXAFS.

.Obtention de la fonction de distribution radiale.

Nous obtenons alors:

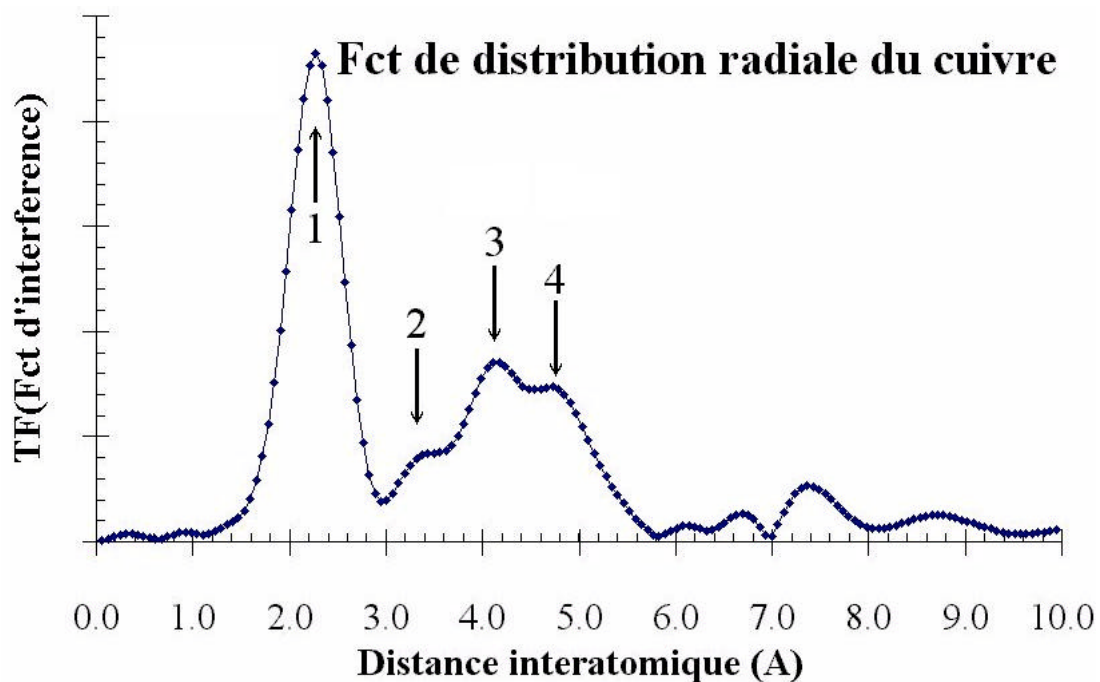
$$\hat{\chi}'(r) = -\frac{1}{2i} \sum_j e^{i\delta_j^0} \hat{A}'_j \left(r - \left(R_j + \frac{1}{2} \delta_j^1 \right) \right)$$

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.

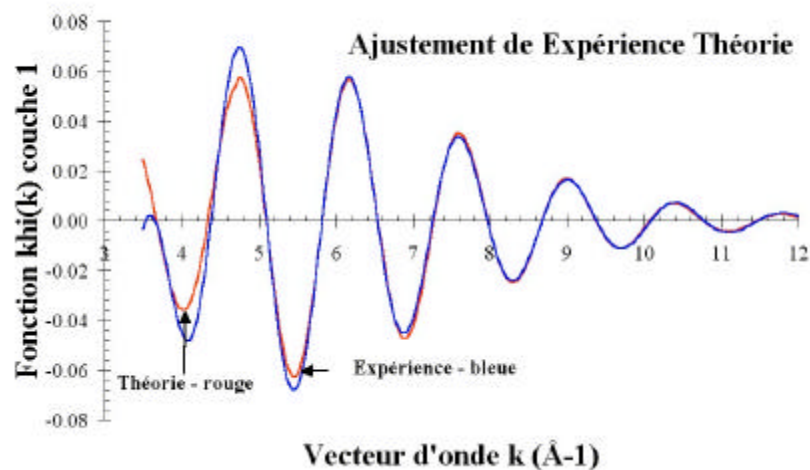
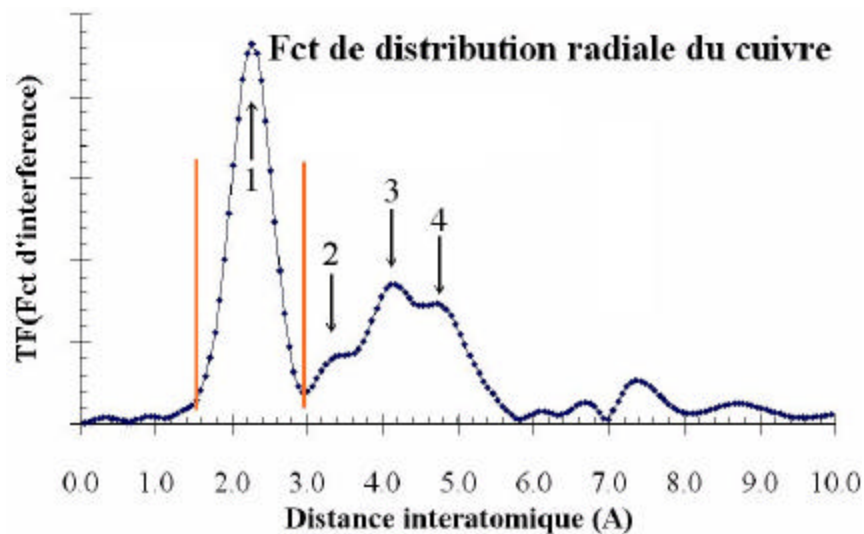
Table de Mc Kale^{Mc Kale 1988} - **Table de Rehr**^{Rehr 1990}

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.