



HAL
open science

Spectrométrie d'absorption des rayons X - XANES. Partie 2

Ludovic Douillard

► **To cite this version:**

Ludovic Douillard. Spectrométrie d'absorption des rayons X - XANES. Partie 2. Master. Université Paris-Saclay, Orsay, France, France. 2018. hal-04487588

HAL Id: hal-04487588

<https://hal.science/hal-04487588>

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 – XANES.

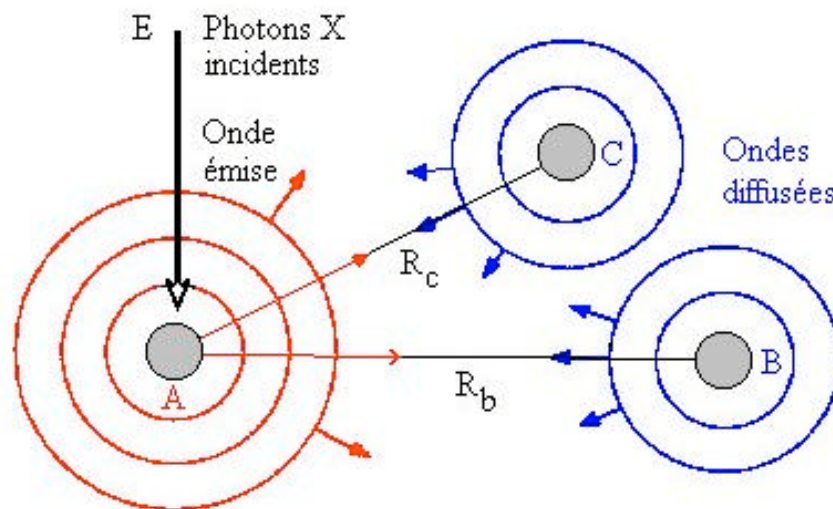
➤ Principe élémentaire du signal XANES, $E_{h\omega} - E_0 \leq 50$ eV.

Pour décrire le domaine XANES, deux types d'approche (deux formalismes) ont été développés :

1. une approche de type *diffusion multiple*,
2. une approche de type *structure de bandes*.

1). *Description du XANES en termes de diffusion multiple* Benfatto et al. *Phys. Rev. B* **34** 5774 (1986).

Le domaine XANES résulte d'un phénomène d'interférence de l'onde photoélectronique dans l'état final ϕ_f .



Dans le domaine XANES, le photoélectron possède une énergie cinétique relativement faible : $(E_{h\omega} - E_0) \leq 50$ eV, corrélativement son libre parcours moyen λ est grand, par suite :

→ L'onde photoélectronique subit une diffusion élastique multiple par les atomes voisins,

→ L'onde photoélectronique est diffusée de multiple fois sur plusieurs sites atomiques.

Spectrométrie d'absorption des rayons X – XANES.

➤ Principe élémentaire du signal XANES, $E_{\hbar\omega} - E_0 \approx 50 \text{ eV}$.

1). Description du XANES en termes de *diffusion multiple* Benfatto et al. *Phys. Rev. B* **34** 5774 (1986).

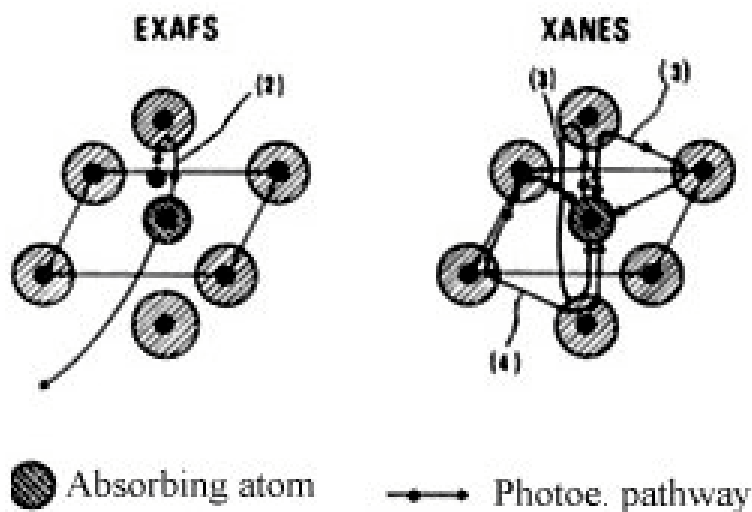
Sous certaines conditions, il est possible de développer le coefficient d'absorption μ sous la forme d'une série convergente:

$$\mu(k) = \mu_0(k) \left(1 + \chi_2(k) + \sum_{n=3}^{+\infty} \chi_n(k) \right)$$

$\mu_0(k)$ absorption atomique (non oscillante),

$\chi_2(k)$ signal d'absorption dû à la diffusion simple de l'onde photoélectronique entre 2 sites voisins → EXAFS,

$\sum_{n=3}^{+\infty} \chi_n(k)$ **signal dû aux événements de diffusion multiple mettant en jeu plus de trois centres.**



Spectrométrie d'absorption des rayons X – XANES.

➤ **Principe élémentaire du signal XANES, $E_{\hbar\omega} - E_0 \approx 50 \text{ eV}$.**

2). *Description du XANES en termes de structure de bandes* Müller J.E., Wilkins J.W. *Phys. Rev. B* **29** 4331 (1984).

En l'absence de couplage spin-orbite, la probabilité de transition électronique Ω peut s'écrire :

$$\Omega = \text{cste} \sum_{\vec{k}, j} \sum_J \left| \langle \varphi_i(n, \ell, J) | H | \phi_f(\vec{k}, j) \rangle \right|^2 \delta(E - E_{\vec{k}, j})$$

$$\Omega = \text{cste} \frac{2J + 1}{2(2\ell + 1)} \left(\frac{\ell}{2\ell - 1} \rho_{i, \ell - 1} N_{\ell - 1}(E) + \frac{\ell + 1}{2\ell + 1} \rho_{i, \ell + 1} N_{\ell + 1}(E) \right)$$

. $\varphi_i(n, \ell, J)$ fonction d'onde de l'état initial (n, ℓ, J) d'énergie E_i avec n nombre quantique principal, ℓ nombre quantique azimutal et $J = \ell + s$ où s est le nombre quantique de spin,

. $\phi_f(\vec{k}, j)$ fonction d'onde de l'état final d'énergie $E_{\vec{k}, j}$, fonction d'onde de la $j^{\text{ième}}$ bande de conduction exprimée en fonction du vecteur d'onde réduit \vec{k} ,

. H Hamiltonien d'interaction dipolaire et $E = \hbar\omega + E_i$,

. N_ℓ densité d'états projetés selon le nombre quantique azimutal ℓ ,

$$N_\ell(E) = 2 \sum_{\vec{k}, j} \sum_m \left| \langle Y_\ell^m | \mathbf{f}_{\vec{k}, j} \rangle \right|^2 \mathbf{d}(E - E_{\vec{k}, j})$$

. $\rho_{i, \ell}$ élément de matrice, φ_ℓ solution de l'équation de Schrödinger,

$$\rho_{i, \ell} = \langle \varphi_i | H | \varphi_\ell \rangle^2 / \langle \varphi_\ell^2 \rangle$$

Le spectre XANES s'interprète alors comme le produit

.de la *densité d'états partielle projetée* selon le nombre quantique azimutal ℓ autorisé par les règles de sélection dipolaire N_ℓ ,

.par un élément de matrice $\rho_{i, \ell}$.

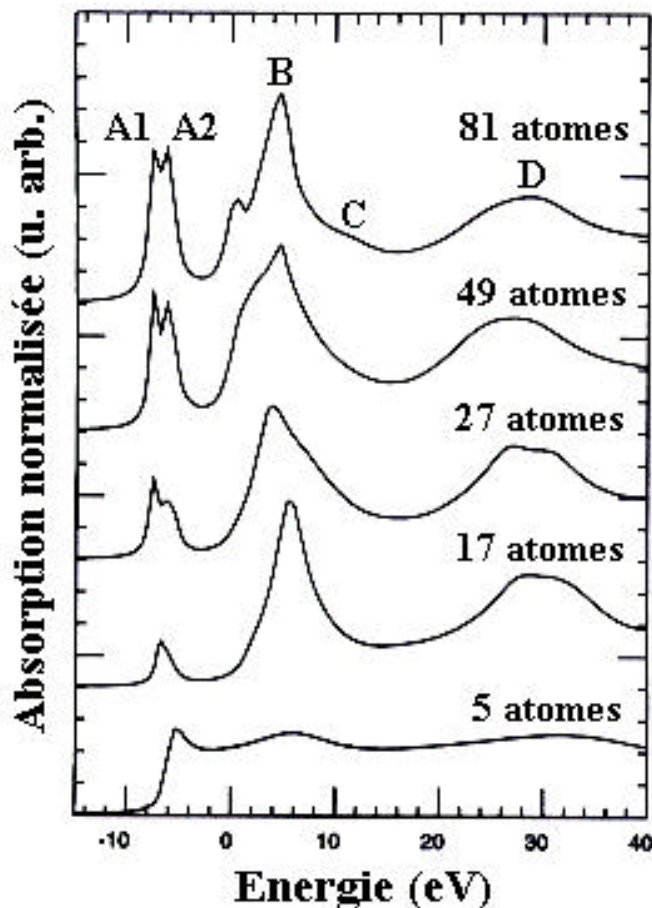
Spectrométrie d'absorption des rayons X – XANES.

➤ Principe élémentaire du signal XANES, $E_{\hbar\omega} - E_0 \approx 50 \text{ eV}$.

Le phénomène de *diffusion multiple* sonde la géométrie 3D du solide autour de l'atome absorbeur, il est par suite sensible :

- .aux distances interatomiques,
- .aux nombres de coordinence,
- .aux angles entre liaisons chimiques,
- .aux polyèdres de coordination,
- .à la structure électronique.

→ *Le domaine XANES constitue une empreinte de l'ordre à moyenne échelle du solide (1) au voisinage de l'atome absorbeur.*

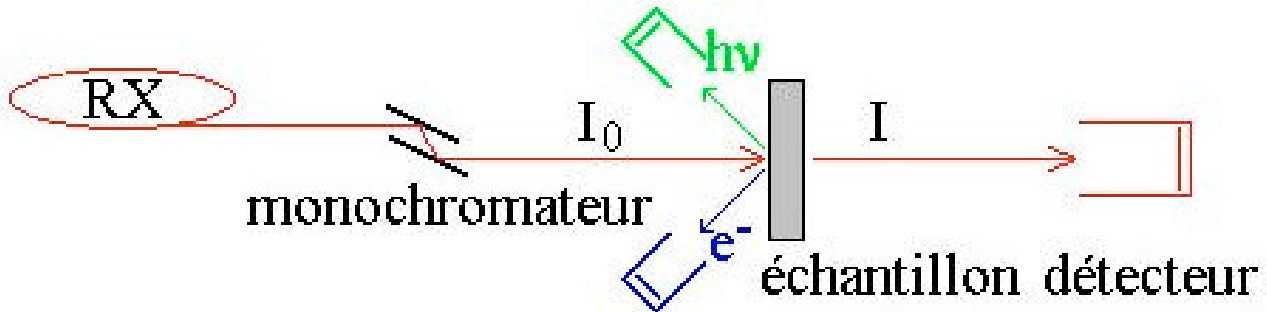


← Spectre expérimental

Spectres O K XANES théoriques de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ calculés par diffusion multiple pour différents agrégats. Wu ZY, Jollet F., Gota S. *et al.*, J PHYS-CONDENS MAT **11** (1999) 7185-7194.

Spectrométrie d'absorption des rayons X.

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



Source de rayons X polychromatique intense.

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

Monochromateur.

.cristaux de Bragg (double cristaux),

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

Détecteurs.

- .détection des photons X transmis - chambre à ionisations -,
- .détection des photons de fluorescence (désexcitation radiative),
- .détection des électrons Auger (désexcitation non radiative),
- .détection des électrons secondaires,
- .détection des ions secondaires (photodésorbés).

Système d'acquisition et de traitement des données.

Spectrométrie d'absorption des rayons X.

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

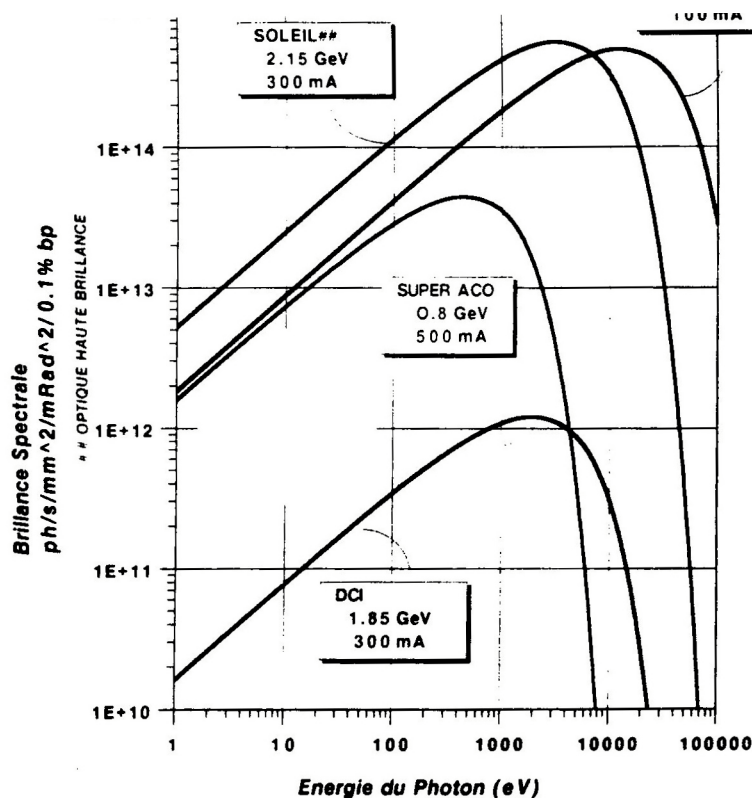
.Source de rayons X polychromatique intense.

La meilleure source X actuellement disponible est le **rayonnement synchrotron** : rayonnement électromagnétique produit par l'accélération de particules chargées relativistes.

En pratique, des particules chargées - électrons, positrons - sont contraintes de circuler dans un **anneau de stockage**. Le rayonnement synchrotron est émis tangentiellement aux portions courbes (accélération centripète).

- . **Grande brillance** ($> 10^{12}$ photons/s),
- . **Forte puissance émise** (\approx quelques 10 kW) $P = f(E^4, 1/R^2)$,
- . **Distribution spectrale large et continue** ($1 \text{ \AA} < \lambda < 1 \text{ mm}$).

La puissance émise se subdivise en deux régions situées de part et d'autre d'une *longueur d'onde critique* l_c .



Spectrométrie d'absorption des rayons X.

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

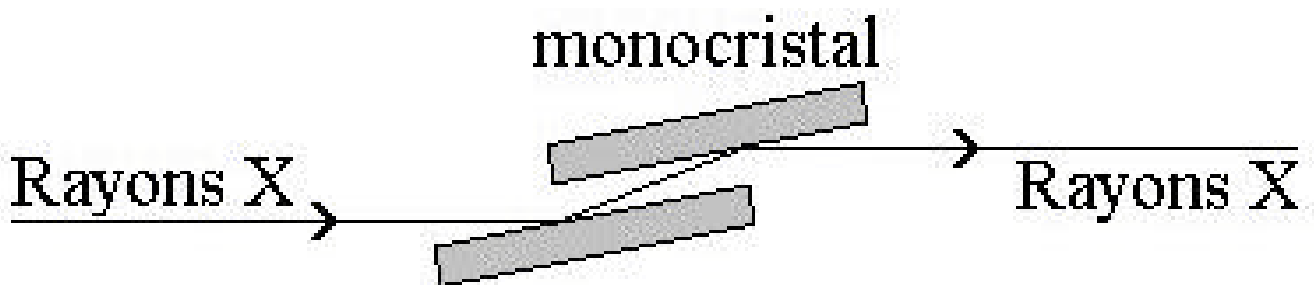
.Monochromateur.

→ *Le monochromateur sélectionne une énergie $E = \hbar\omega$ du faisceau X incident polychromatique et la fait varier linéairement au cours de l'acquisition,*

.La monochromatisation est obtenue par *réflexion de Bragg* à la surface d'une lame monocristalline taillée parallèlement à une famille de plans réticulaires (hkl),

.L'emploi de deux cristaux plans parallèles permet l'obtention d'un faisceau monochromatique parallèle à la direction du faisceau incident - *montage à deux cristaux* -,

.La nature du monocristal détermine la transmission et la résolution en énergie. Dans le cas de monochromateurs Si(111) ou Ge(220), $\Delta E/E \sim 1.10^{-4}$.



Monochromateur type deux cristaux - double réflecteur de Bragg -.

Spectrométrie d'absorption des rayons X.

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

Détection du signal d'absorption X.

Les principales techniques de détection se distinguent suivant la nature du processus physique mis en jeu pour la mesure du signal d'absorption X :

1). **Transmission** - Détection directe par mesure du flux de photons I transmis par l'échantillon (absorption du flux incident I_0),

2). **Fluorescence** - Détection du signal de fluorescence produit par désexcitation radiative du niveau excité de l'élément sondé,

3). **Electrons Auger** - Détection des électrons produits par désexcitation non radiative (processus Auger) du niveau excité de l'élément sondé,

4). **Electrons secondaires** - Détection des électrons secondaires produits par excitation des électrons du solide lors de collisions inélastiques avec les électrons Auger et les photoélectrons.

Spectrométrie d'absorption des rayons X.

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

1). Détection du signal d'absorption X par transmission.

Pour chaque énergie de photon E, la valeur du coefficient d'absorption $\mu(E)$ est déterminée par mesure (grille, chambre à ionisations) du flux de photons incidents I_0 et du flux de photons transmis par l'échantillon I :

$$\mu(E) = \frac{1}{\rho x} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \text{ loi d'absorption de Beer-Lambert,}$$

ρ masse volumique de l'échantillon [g/cm^3],
x épaisseur de l'échantillon [cm].

. **Profondeur analysée** : Le mode de détection par transmission est *une technique de volume*,

. **Mise en œuvre** : La difficulté principale réside dans la préparation d'échantillons d'épaisseurs réduites.

. Seuils K Ti 5 keV - épaisseur 5 μm ,
Cu 9.8 keV - épaisseur 9 μm ,
Ag 25 keV - épaisseur 25 μm .

2). Détection du signal de fluorescence.

La détection du signal de fluorescence consiste à dénombrer les photons de fluorescence produits par désexcitation radiative du niveau excité de l'élément sondé. Ce phénomène, tributaire de l'existence du trou de cœur, est directement proportionnel au signal d'absorption.

Spectrométrie d'absorption des rayons X.

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

2). *Détection du signal de fluorescence.*

Considérons le cas d'un élément A (μ_A) présent en faible concentration au sein d'une matrice B (μ_B); l'échantillon possède un coefficient d'absorption totale μ_T , donné par $\mu_T = \mu_A + \mu_B$.

Pour des angles d'entrée des photons incidents et de sortie des photons de fluorescence de 45° , l'intensité de fluorescence I_f s'écrit:

$$I_f = I_0 \eta_f \left(\frac{\Omega_D}{4\pi} \right) \frac{\mu_A(E)}{\mu_T(E) + \mu_T(E_f)},$$

I_0 flux de photons incidents, η_f rendement de fluorescence du niveau excité de l'élément A, Ω_D angle solide du détecteur, E_f énergie du photon de fluorescence.

L'élément sondé A est en faible concentration : $\mu_A \ll \mu_B$, par suite :

$$I_f \approx I_0 \eta_f \left(\frac{\Omega_D}{4\pi} \right) \frac{\mu_A(E)}{\mu_B(E) + \mu_B(E_f)},$$

soit :

$$\mu_A(E) \approx \frac{\mu_B(E) + \mu_B(E_f)}{\eta_f \left(\frac{\Omega_D}{4\pi} \right)} \frac{I_f}{I_0} \approx \text{cste} \frac{I_f}{I_0},$$

En effet, seul le coefficient $\mu_A(E)$ présente des structures fines d'absorption sur le domaine de travail (E_{\min} , E_{\max}).

Spectrométrie d'absorption des rayons X.

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

2). Détection du signal de fluorescence X.

. **Problème de concentration c_A** : la détection du signal d'absorption X par fluorescence impose de travailler en phase diluée $c_A \ll c_B$,

. **Numéro atomique de l'élément sondé A** : la *désexcitation par fluorescence* est en compétition avec la *désexcitation par processus Auger*. Pour les éléments légers, la désexcitation Auger est la plus probable, le canal de désexcitation par fluorescence X concerne davantage les éléments lourds.

Elément	η_f seuil K	η_f seuil L_3
Ar18	0.12	-
Ge32	0.54	0.015
Mo42	0.76	-
Gd64	0.93	0.16
Hg80	0.96	0.33
U92	0.97	0.49

Rendements de fluorescence η_f pour divers éléments aux seuils K et L_3 . Heald S.M. dans X-ray Absorption – Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES édité par D.C. Koningsberger and R. Prins, a Wiley – Interscience Publication p. 92.

. **Profondeur analysée** : aux énergies usuelles, la profondeur analysée par fluorescence X, c'est à dire la profondeur d'échappement des photons X, est de l'ordre de 1000 Å.

Spectrométrie d'absorption des rayons X.

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

3). Détection des électrons Auger.

La détection du signal d'absorption X par collection des électrons Auger est équivalente à la détection du signal de fluorescence X.

Par suite, l'intensité du courant des électrons Auger I_{Auger} s'écrit :

$$I_{\text{Auger}} = I_0 \eta_{\text{Auger}} \left(\frac{\Omega_D}{4\pi} \right) \frac{\mu_A(E)}{\mu_T(E) + \mu_T(E_{\text{électrons Auger}})},$$

La seule différence tient à la *nature de la particule* émise lors du processus de désexcitation, ainsi :

.au rendement de fluorescence η_f se substitue celui du processus Auger : $\eta_{\text{Auger}} = 1 - \eta_f$,

.au coefficient d'absorption du photon de fluorescence X d'énergie E_f : $\mu_T(E_f)$, se substitue le coefficient d'absorption des électrons Auger d'énergie $E_{\text{électrons Auger}}$: $\mu_T(E_{\text{électrons Auger}})$.

L'interaction (électron, matière) est plus intense que l'interaction (photon, matière), nous avons donc $\mu_T(E_{\text{électrons Auger}}) \gg \mu_T(E)$.

Par suite :

$$\mu_A(E) \approx \frac{\mu_T(E_{\text{électron Auger}}) I_{\text{Auger}}}{\eta_{\text{Auger}} \left(\frac{\Omega_D}{4\pi} \right) I_0} \approx \text{cste} \frac{I_{\text{Auger}}}{I_0}$$

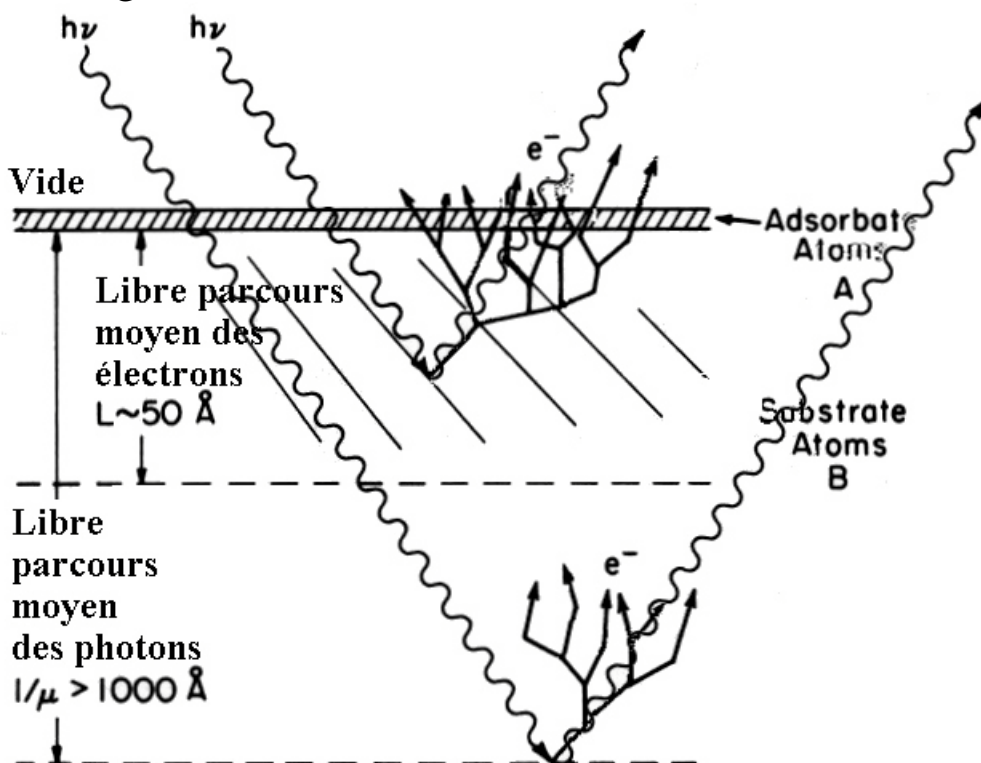
Spectrométrie d'absorption des rayons X.

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

3). Détection des électrons Auger.

. **Numéro atomique de l'élément sondé.** La désexcitation par processus Auger est en compétition avec le processus de désexcitation radiatif, $\eta_{\text{Auger}} = 1 - \eta_f$. En pratique, η_{Auger} est grand pour les éléments légers et décroît avec le numéro atomique Z de l'élément sondé A ,

. **Profondeur analysée.** La profondeur analysée varie dans le sens inverse de l'intensité de l'interaction (particule de désexcitation, matière). Ainsi, au contraire de la détection par fluorescence, qui possède les caractéristiques d'un signal de volume, **la détection Auger est davantage un signal de surface**. Aux énergies usuelles ($E_{\text{Auger}}(\text{O}_{\text{KLL}}) = 508 \text{ eV}$), la profondeur d'échappement des électrons Auger est voisine de 20 \AA ,



Spectrométrie d'absorption des rayons X.

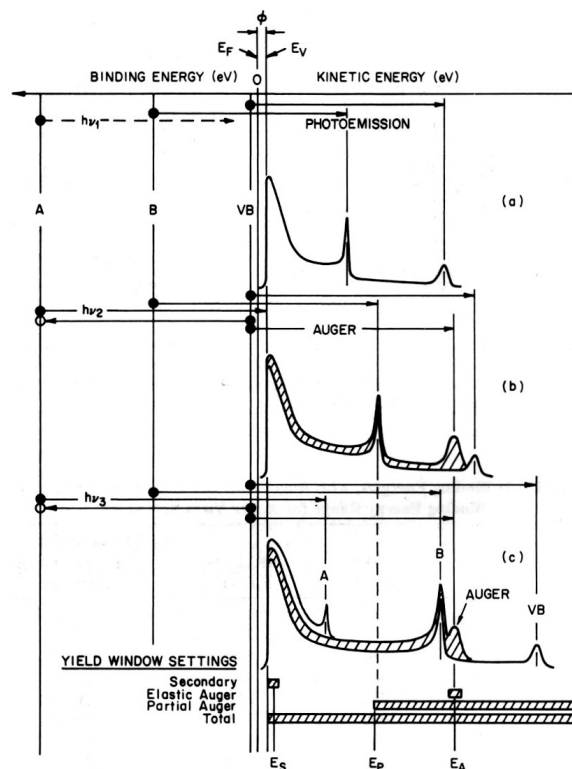
➤ Mise en œuvre de la spectrométrie d'absorption X.

4). Détection des électrons secondaires.

Electrons Auger et photoélectrons sont à l'origine de l'émission d'un flux d'électrons secondaires (produits par collisions inélastiques). Détecter tout ou partie du flux d'électrons secondaires émis par la surface permet d'obtenir le signal d'absorption X. Martens *et al.* J. Phys. C **11** (1978) 3125, Stöhr *et al.* Phys. Rev. B **30** (1984) 5571.

La détection dite *en rendement total d'électrons* collecte l'ensemble des électrons, toutes énergies confondues. La profondeur analysée est alors $\sim 40 \text{ \AA}$.

L'emploi d'un détecteur à potentiel retardateur, $-E_R$, permet de sélectionner les électrons d'énergies cinétiques, $E_R \leq E \leq E_{\text{Auger}}$. Il s'agit alors d'une détection en *rendement partiel d'électrons*.



Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS.

➤ Applications de la spectrométrie d'absorption X – EXAFS.

*La spectrométrie EXAFS constitue **une sonde de la structure locale** autour de l'atome choisi comme référence (seuil E_0).*

.Etude d'environnements géométriques locaux dans tous types de matériaux : cristallisés, amorphes voire liquides.

Précision :

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

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

.Etude de reconstructions de surface,

.Etude de défauts de substitution, de non stœchiométrie,

.Etude de transformations de phases,

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

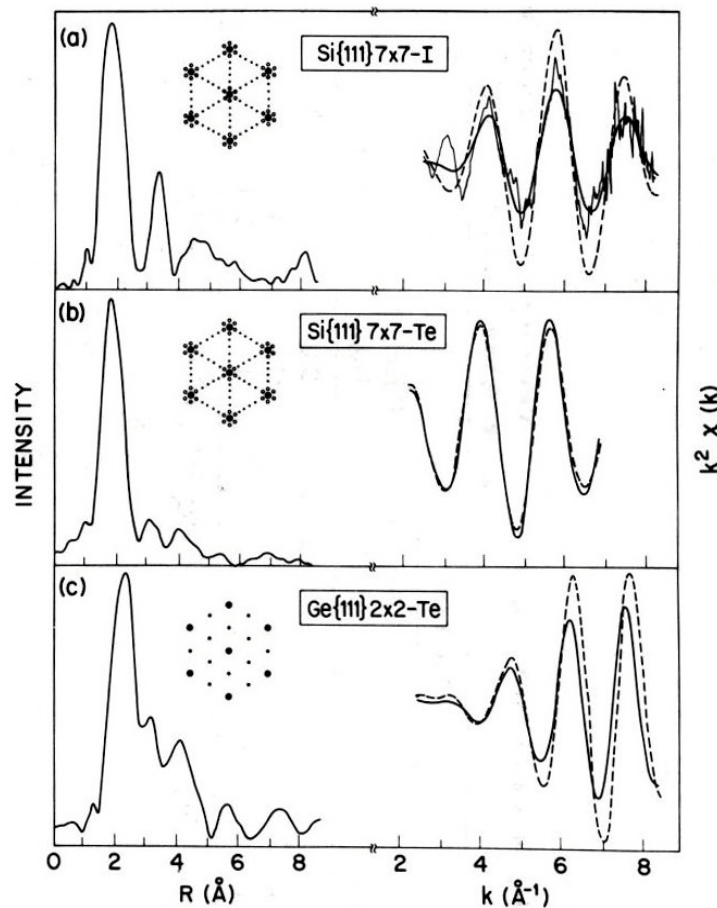
.Etude de l'adsorption (physisorption) et de l'absorption (chimisorption) sur les surfaces solides : phénomène de catalyse, de réaction de surface...

Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS.

➤ Applications de la spectrométrie d'absorption X – EXAFS.

.Etude de l'adsorption respectivement de Te (tellure) et I (iodure) sur les surfaces Si(111) reconstruites 7x7 et Ge(111) reconstruites 2x8 Citrin, Eisenberger, Rowe 1982.

.Motivations : tester les lois de coordination prévues par de simples arguments de saturation électronique dans le cas d'ions monovalents I et d'ions divalents Te^{2-} .



.Transformées de Fourier pour $\theta = 90^\circ$ et diagrammes DEL des surfaces (Diffraction d'Electrons Lents - LEED),

.Fonctions d'interférences χ pour $\theta = 90^\circ$ (trait plein) et resp. $\theta = 35^\circ, 50^\circ, 35^\circ$ pour (a), (b) et (c) (trait pointillé).

.Acquisition du signal : rendement total en e^- (Total Yield TY).

Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS.

➤ Applications de la spectrométrie d'absorption X - EXAFS.

.Etude de l'adsorption respectivement de Te (tellure) et I (iode) sur les surfaces Si(111) reconstruites 7x7 et Ge(111) reconstruites 2x8 Citrin, Eisenberger, Rowe 1982.

.Résultats expérimentaux.

1. Déconstruction du substrat par suite de la présence de l'adsorbat,

2. Géométries d'adsorption - Nb de voisins $N^* = 3 \cos^2(\hat{\epsilon}, \hat{R}_j)$.

Nb de voisins N^* théoriques (1)

Incidence	Sommet 1	Pont 2	Vallée 3	Piédestal 3
90	0.7	2.7	5.3	3.0
θ	1.3	3.0	5.1	3.8
$\theta/90$	1.9	1.1	1.0	1.3

Nb de voisins N^* expérimentaux (2)

Incidence	I/Si(111)	I/Ge(111)	Te/Si(111)	Te/Ge(111)
90	0.7 ± 0.2	0.9 ± 0.2	3.0 ± 0.4	2.9 ± 0.4
θ	1.4 ± 0.3	1.8 ± 0.4	2.9 ± 0.4	4.0 ± 0.5
$\theta/90$	2.0 ± 0.2	2.0 ± 0.3	1.0 ± 0.2	1.4 ± 0.2

L'ion I s'adsorbe en site sommet (top) conformément à ce qui est attendu d'un ion monovalent (coordineance 1),

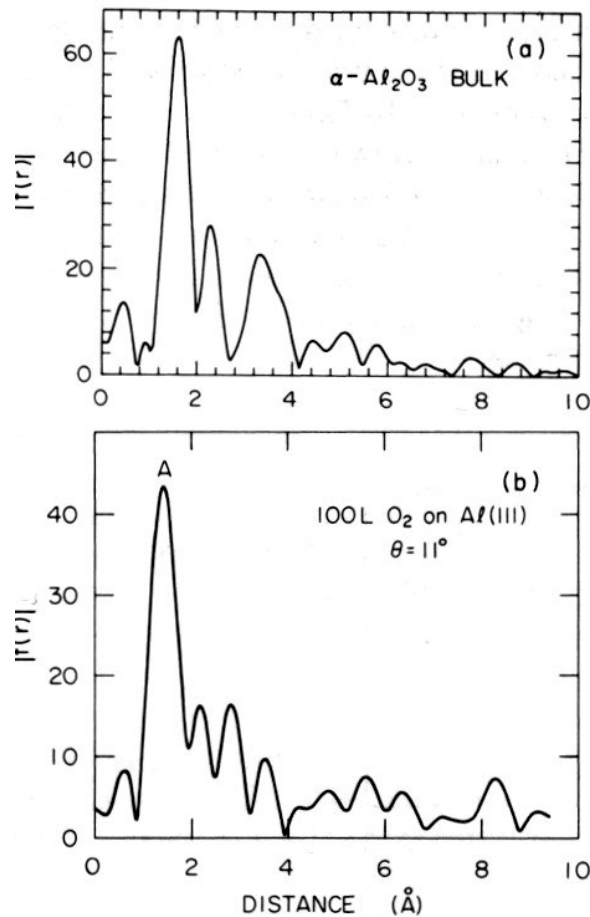
Dans le cas de Te/Si(111), l'ion Te^{2-} s'adsorbe en site pont (bridge) conformément à ce qui est attendu d'un ion divalent (coordineance 2),

Par contre pour Te/Ge(111), l'ion Te^{2-} s'adsorbe sur un site piédestal tricoordiné non attendu (*influence de la reconstruction*).

Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS.

➤ Applications de la spectrométrie d'absorption X.

.Etude de l'oxydation initiale de Al(111) par EXAFS pour des expositions de l'ordre de 100 à 150 Langmuirs ($1 L = 10^{-6} \text{ Torr.s}$) de O_2 .



Signaux EXAFS O K, transformées de Fourier (a) alumine α $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) Al(111) exposé à 100 L de O_2 , $\theta = 11^\circ$ Stöhr *et al. Phys. Rev. B* **22** 4052 (1980).

➔ Mise en évidence d'une espèce oxygène chimisorbée au niveau des sites vallée tricoordinés.

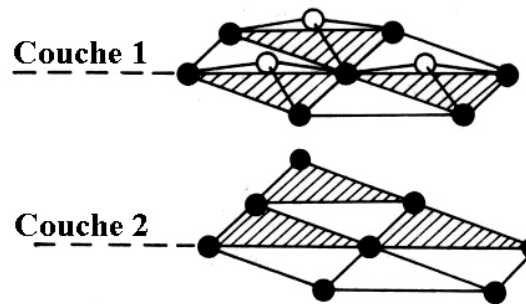
$R(\text{Al} - \text{O}) = 1.79 \pm 0.05 \text{ \AA}$, soit $Z = 0.7 \pm 0.15 \text{ \AA}$ au-dessus du plan Al(111) de surface ; $R(\text{Al} - \text{O}) = 1.915 \text{ \AA}$ dans $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS.

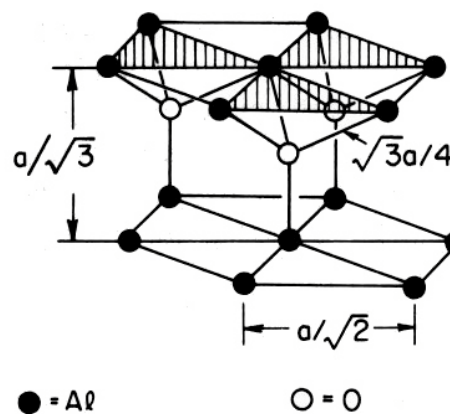
➤ Applications de la spectrométrie d'absorption X.

.Etude de l'oxydation initiale de Al(111) par EXAFS Norman et al. *Surf. Sci. Lett.* **105** L301 (1981).

Phase chimisorbée



Phase de type oxyde



→ Aux faibles taux de couverture ($< 150 \text{ L O}_2$), les atomes d'oxygène occupent les sites vallée tricoordinés du plan Al(111) de surface.

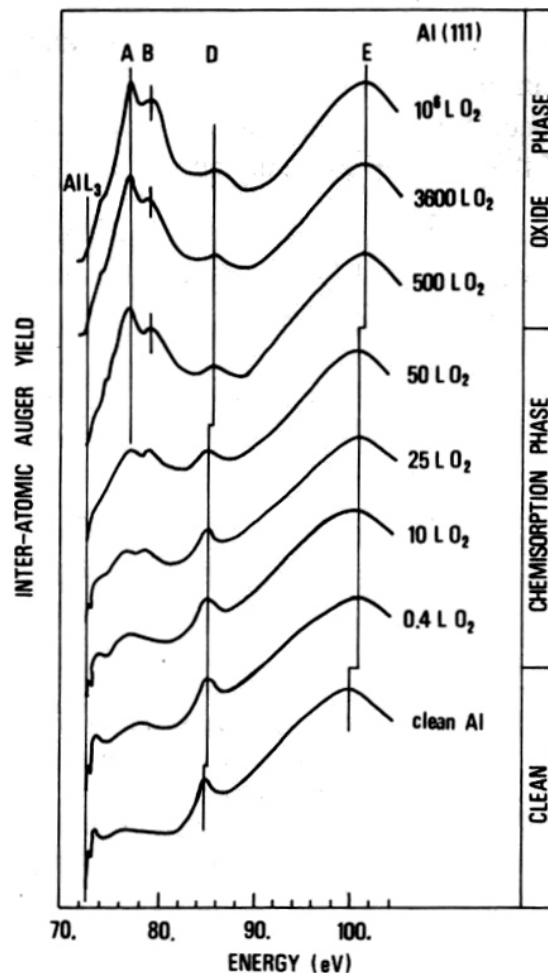
La liaison (Al – O) de l'espèce oxygène chimisorbée présente un fort caractère covalent; $R(\text{Al} - \text{O}) = 1.76 \pm 0.03 \text{ \AA}$ (50 L O_2), soit $Z = 0.7 \text{ \AA}$ au-dessus du plan Al(111) de surface.

→ Aux forts taux de couverture ($> 150 \text{ L O}_2$), une phase oxyde se développe progressivement avec pénétration des atomes oxygène sous le plan Al(111) en site tétraédrique AlO_4 .

Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal XANES.

➤ Applications de la spectrométrie d'absorption X.

.Etude de l'oxydation initiale de Al(111) – XANES.



Evolution du spectre XANES au seuil L_{2,3} de Al au cours de l'oxydation de Al(111). Signal enregistré par suivi des électrons Auger Bianconi *et al. Phys. Rev. B* 19 3879 (1979).

L'oxydation débute par l'apparition d'une phase chimisorbée, exposition < 100 L O₂,

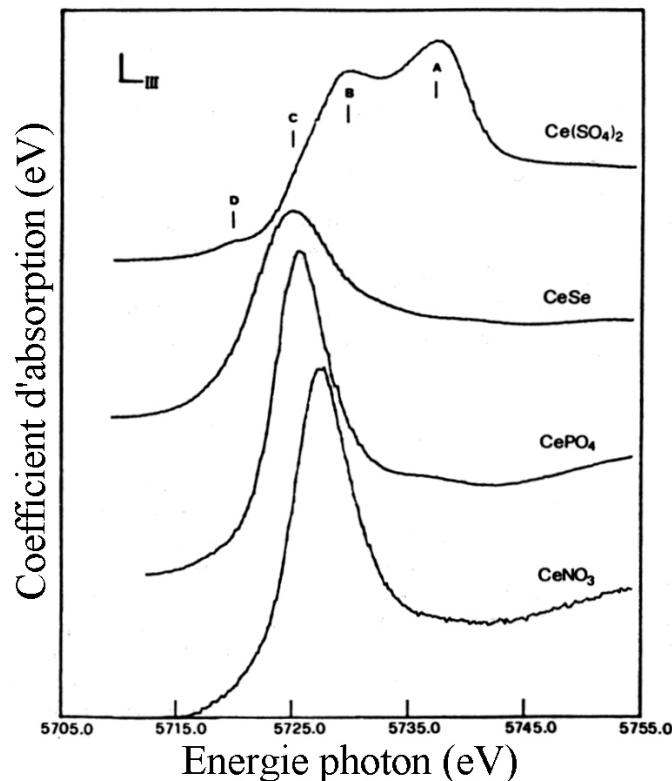
Au-delà de 100 L O₂ un oxyde amorphe (Al, O) se développe via la pénétration des atomes oxygène sous les plans Al(111) et ce dans une configuration majoritairement octaédrique AlO₆. Le rapport AlO₆/AlO₄ est fonction de la méthode de préparation de l'oxyde.

Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal XANES.

➤ Applications de la spectrométrie d'absorption X.

.Etude par XANES de la structure électronique de systèmes à forte corrélation électronique. Cas des composés du Ce (cérium).

Ce seuils $L_{2,3}$



Dans $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, l'état électronique initial de Ce est du type :

$$|\text{Ce}\rangle = \alpha |4f^0(5d6s)^0\rangle_{\text{Ce}^{4+}} + (1 - \alpha) |4f^1L(5d6s)^0\rangle_{\text{Ce}^{3+}}$$

Les orbitales 5d étant hybridées avec les orbitales 4f, la transition $p \rightarrow d$ du seuil $L_{2,3}$ donne lieu à deux structures dans le spectre XANES Ce $L_{2,3}$.

Dans CeSe , CePO_4 et CeNO_3 , $\alpha \sim 1$ par suite

$$|\text{Ce}\rangle = |4f^0(5d6s)^0\rangle$$

Le spectre XANES Ce $L_{2,3}$ présente alors une seule structure.