



Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : Licence

Filière : Physique
Option : physique des Matériaux

THÈME

**ETUDE THEORIQUE DE LA SPECTROSCOPIE
D'ABSORPTION DES RAYONS X(XAS) POUR
L'ETUDE DES MATERIAUX**

Préparé par : Boudari hassiba
Lacheheb sabah

Soutenu le : /06/2014

Devant le jury :

Président : Dr. N. LEBGA

M.C.B

Université BBA

Rapporteur : Dr. N.BENCHIHEUB

M.A.A

Université BBA

Examineur : Dr. K.MIHOUBI

Université BBA

Année Universitaire 2013-2014



Remerciements

*Le travail qui fait l'objet de ce mémoire a été réalisé à
l'Université de bordj Bou Arreridj.*

*Nous tenons tiens tout d'abord à exprimer nos remerciements
les plus chaleureux, ma profonde gratitude et notre
reconnaissance infinie à Madame N. BENCHIHÉUB, pour
fait d'avoir encadré mon mémoire de fin d'études.*

*Encore un grand merci pour ces encouragements, son aide, ses
idées qui nous ont permis d'aller au fond des réflexions.*

*Nous exprimons nos vifs remerciements aux membres de jury N.
Lebgaa, K et Mihoubi d'avoir accepté de juger ce travail Nous
tenons à remercier également tous nos enseignants qui n'ont pas
cessé de nous donner Mes remerciements les plus vifs vont
également à mes collègues, qui s'inquiètent pour moi, et m'ont
procuré de courage.*

*Enfin, se limiter à dire merci en quelques mots ou en quelques
lignes ne suffit pas. Beaucoup de personnes nous ont aidé, nous ont
soutenu directement ou indirectement et leurs noms n'existent pas
en dessus, ce sont des personnes qui comptent beaucoup pour moi.*



Dédicace

Grâce à dieu le tout puissant, qui m'a donné la volonté, la force, et qui m'a éclairé vers le bon chemin, que nul ne peut se faire sans son désir.

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents qui ont tout sacrifié pour moi, grâce à vous que je suis là, grâce à vous que je serai très loin, Vous restez toujours dans mon coeur.

A mes grands-mères

A mon frère Kamel, sediké , A mes soeurs Zina, dalal, baya, a mes

Nièces Noor El yaqine, Saïd, Ghofrane .

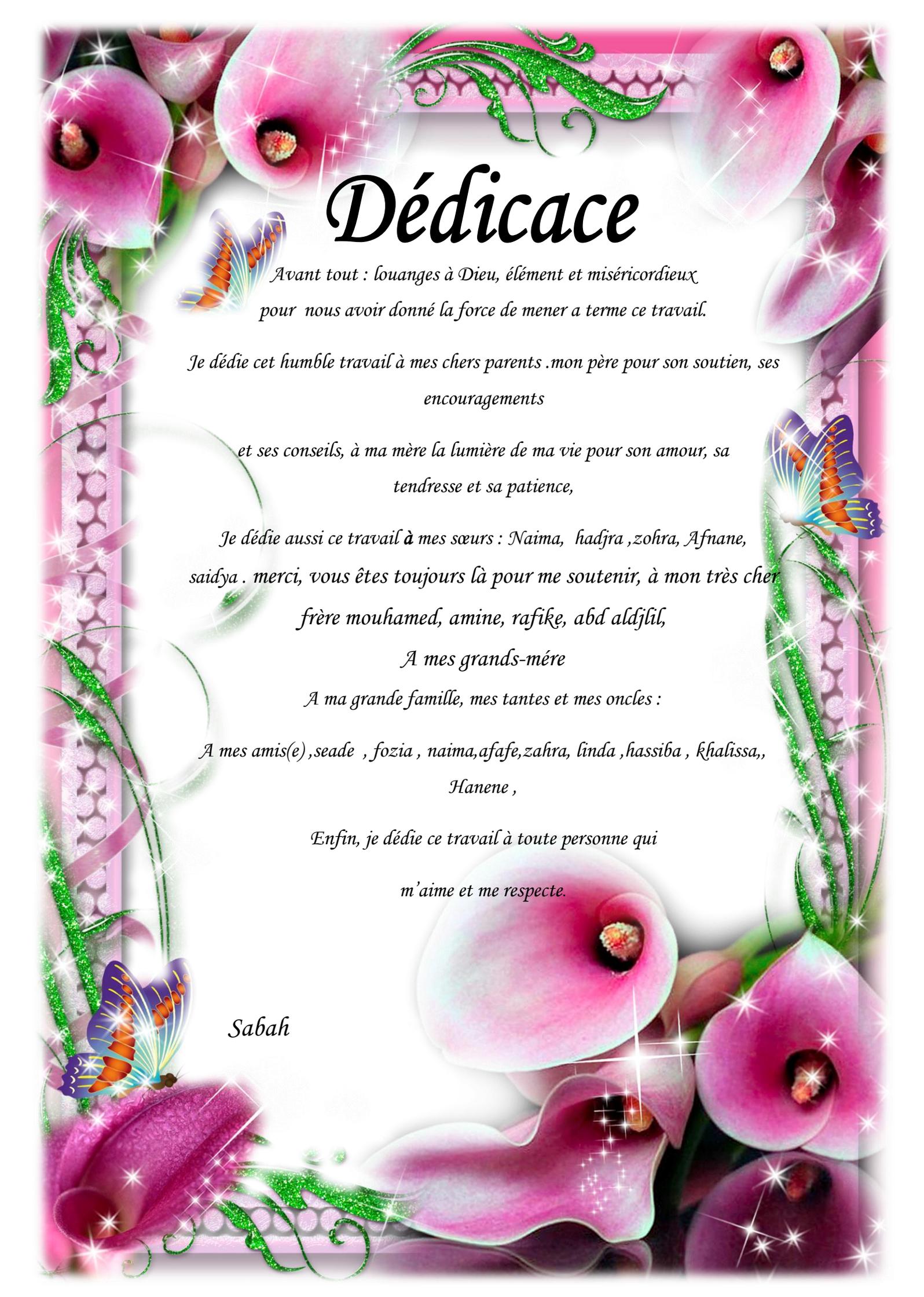
A mes amis ibtissém, Karima, rahima, wedad, hadjer, hayat, salima, sabah .

Pour leurs encouragements, soutien moral, et leur compréhension, Je leur

Souhaite tout le bonheur du monde.

A toute personne de ma grande famille (Boudari).

Hassiba



Dédicace

*Avant tout : louanges à Dieu, élément et miséricordieux
pour nous avoir donné la force de mener a terme ce travail.*

*Je dédie cet humble travail à mes chers parents .mon père pour son soutien, ses
encouragements*

*et ses conseils, à ma mère la lumière de ma vie pour son amour, sa
tendresse et sa patience,*

*Je dédie aussi ce travail à mes sœurs : Naima, hadjra ,zohra, Afnane,
saidya . merci, vous êtes toujours là pour me soutenir, à mon très cher
frère mouhamed, amine, rafiké, abd aldjilil,*

A mes grands-mère

A ma grande famille, mes tantes et mes oncles :

*A mes amis(e), seade , fozia , naima,afafe,zahra, linda ,hassiba , khalissa,,
Hanene ,*

Enfin, je dédie ce travail à toute personne qui

m'aime et me respecte.

Sabah

Sommaire

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

Chapitre I : INTRODUCTION à LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION X (XAS)

I.1.historique.....	03
I.2.Définition	03
I.3.Les différentes méthodes spectroscopiques.....	04
I.3.1.Spectroscopie de masse.....	04
I.3.2.Spectroscopie des rayonnements	04
I.3.2.1.La spectroscopie de RMN	04
I.3.2.2.La spectroscopie RAMAN	05
I.3.2.3.Spectroscopie gamma	05
I.3.2.4.spectroscopie des rayons x	05
I.4.Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS).....	06
I.4.1.Historique	06
I.4.2.Introduction.....	06
I.4.3.Définition des rayons x	06
I.4.4. Absorption des rayons x.....	07
I.4.5.L'interaction des photons X avec la matière	07
I.4.5.1.L'effet photoélectrique	08
I.4.5.2.diffusion élastique (effet Compton).....	09
I.4.5.3.Diffusion inélastique ou cohérente (effet Rayleigh) et diffraction.....	10
I.4.6.Principe de la spectroscopie d'absorption (XAS).....	11
I.4.6.1.Intensité d'Absorption: mesure du coefficient d'absorption.....	11
I.4.6.2.Variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde λ .12	
I.4.6.3.spectre d'absorption x.....	13

Chapitre II : LES INSTRUMENTS

II.1.Introduction spectromètre.....	18
II.2.composition d'une spectrométrie d'absorption x.....	18
II.2.1.schéma général	18
II.2.2.les différents éléments constitutifs sont.....	19
II.2.2.1.source de rayon X.....	19
1) le rayonnement synchrotron.....	19

II.2.2.2. échantillon.....	20
II.2.2.3. le monochromateur : sélection de la longueur d'onde.....	21
II.2.2.4. système de détection.....	23
1) Chambre d'ionisation.....	23
2) Détecteur solide à semi-conducteur.....	23
II.2.2.5.méthode d'analyse des spectres expérimentaux.....	24
1) Dans le domaine de l'EXANES.....	24
2) Dans le domaine de l'EXAFS.....	24
A) Estimation du fond continuité.....	25
B) Extraction des oscillations E.....	25
B.1) élimination coefficient d'absorption intrinsèque.....	25
B.2) normalisation des oscillations.....	26
C) Analyse par transformation de Fourier et filtrage.....	26
D) détermination des paramètres structuraux.....	27

Chapitre III : LES APPLICATION

III.1.Introduction.....	29
III.2.L'étude de Spectroscopie d'absorption X de la matière dense et tiède	29
III.3.Application dans du bâtiment et des travaux publics	30
III.4.application de la chimie	31
III.5.Topologie des surfaces et interfaces	31
III.6.Applications par la cristallographie des protéines	31

Conclusion générale

Références Bibliographie

La liste des figures

Figure I-1: domaine de longueur d'onde RX durs et mous.....	06
Figure I-2: différents processus d'interaction photons x- matière	07
Figure I-3: l'effet photoélectrique	08
Figure I-4: l'effet Compton.....	09
Figure I-5: le fond de Compton.....	10
Figure I-6: loi d'absorption (montage en transmission).....	11
Figure I-7: schéma d'un montage en fluorescence.....	12
Figure I-8: variation du coefficient d'absorption ($\frac{\mu}{\rho}$) en fonction de la longueur d'onde λ	13
Figure I-9: spectre d'absorption de l'oxaliplatine enregistré au seuil LIII du platine.....	14
Figure I-10: phénomène d'interférence de l'onde photo électronique.....	15
Figure I-11: Spectre d'absorption après le seuil.	15
Figure I-12: diffusion simple et diffusion multiple.....	15
Figure II-1: schéma de principe d'une spectrométrie d'absorption des rayons x	19
Figure II-2: schéma du synchrotron.....	20
Figure II-3: réflexion d'un faisceau par un monochromateur à un cristal.....	22
Figure II-4: réflexion d'un faisceau par un monochromateur à deux cristaux.....	22
Figure II-5: Chambre d'ionisation.....	23
Figure II-6: Détecteur à semi-conducteur (silicium).....	24
Figure II-7: oscillations EXAFS relatives.....	26
Figure III-1: Spectroscopie d'absorption X pour différents états de la matière, du solide au plasma.....	30



Introduction Générale

Introduction Général

La spectrométrie d'absorption X (XAS) constitue une méthode complémentaire de la diffraction des rayonnements pour des études structurales. Son principe consiste à suivre l'évolution du coefficient d'absorption d'un échantillon en fonction de l'énergie du faisceau incident.

Le phénomène physique à l'origine des variations de ce coefficient est l'absorption d'un photon X, suivi de l'éjection d'un électron de cœur de l'atome absorbant.

Il y a essentiellement deux types de spectroscopies d'absorption de rayons x : la spectroscopie sur une gamme étendue d'énergie (EXAFS - "Extended X-ray Absorption Fine Structure") et la spectroscopie au seuil (XANES - "X-ray Absorption Near Edge Structure").

En fait dans ce mémoire une recherche bibliographique dans laquelle nous avons essayés de dévoiler le phénomène de spectrométrie d'absorption de rayons x, son principe, instrument et application. Afin de réaliser ceci, nous l'avons scindé en trois chapitres.

Le premier chapitre, est consacré à une étude générale sur la spectroscopie afin d'acquérir les connaissances essentielles sur leurs principe, les différents types et les interactions.

Dans le deuxième chapitre, nous avons étudiée l'instrument de mesure permettant d'obtenir un spectre d'absorption rayons x.

Dans le troisième chapitre, nous donnerons quelques applications des spectrométries d'absorption des rayons x dans les différents domaines.

Enfin, ce mémoire sera achevé par une conclusion générale.

Chapitre I

*Introduction à la
spectroscopie d'absorption
x(XAS)*

Chapitre I : introduction à la spectroscopie d'absorption x(XAS)

I.1. Historique:

L'histoire de la spectroscopie commence avec la théorie des couleurs proposée par Isaac **Newton** en 1672. La lumière « blanche » est décomposée par un prisme en ses composantes élémentaires (élémentaires puisqu'elles ne sont plus décomposées par un autre prisme) constituant les sept couleurs de l'arc en ciel. Ces couleurs sont en fait une succession de radiations visibles de longueurs d'onde continuellement variables.

En 1803, **Inglefield** suggéra qu'il pouvait y avoir des rayons invisibles au-delà du violet. L'existence de ces rayons ultraviolets fut démontrée par **Ritter** et **Wollaston**.

Le rayonnement infrarouge fut découvert par **Frédéric Wilhelm Herschel** en 1800: en mesurant les températures dans différentes zones du spectre solaire, il constata que le maximum se situait en dehors du domaine visible.

Le physicien **Gustav Robert Kirchhoff** et le chimiste **Robert Wilhelm Bunsen** énoncèrent, en 1860, le principe de l'analyse chimique fondée sur l'observation du spectre. Leurs expériences prouvèrent que les sels des métaux alcalins et alcalino-terreux introduits dans la flamme du brûleur de Bunsen ont des spectres caractéristiques de ces métaux.

Au début du XX^{ème} siècle, il n'existait que quelques spectromètres permettant d'étudier ces radiations. Après 1945, leur nombre s'est accru dans des proportions considérables. Cela est dû d'une part au développement de la technologie et d'autre part à l'utilisation croissante de la spectroscopie par les physico-chimistes et les chimistes.[1]

I.2. Définition:

la spectroscopie ou spectrométrie est l'ensemble des techniques d'analyse spectrale permettant d'analyser divers rayonnements tel que : la lumière, les RX, les électrons émis par une source, ou transmissent ou réfléchissent après interaction avec un corps absorbant et permettant d'accéder à la composition et à la structure de la matière.

Le suffixe « -scopie » fait référence à l'observation visuelle, maintenant l'œil étant remplacé par d'autres détecteurs et instruments de mesure appelés spectrométrie. le visible ne constituant qu'un domaine particulier de l'observation et de l'analyse physico-chimique.

Le suffixe « -métrie » fait référence à l'enregistrement du spectre par un appareil appelé spectrographes ou spectromètres c'est-à-dire de sa décomposition sur une échelle d'énergie, ou toute autre grandeur se ramenant à une énergie (fréquence, longueur d'onde, etc.).[2]

Chapitre I : introduction à la spectroscopie d'absorption x(XAS)

I.3. Les différentes méthodes spectroscopiques:

Historiquement, la spectroscopie s'appliquait à la décomposition, par exemple par un prisme, de la lumière visible émise (spectrométrie d'émission) ou absorbée (spectrométrie d'absorption) par l'objet à étudier.

On analyse par spectroscopie non seulement la lumière visible, mais aussi le rayonnement électromagnétique dans toutes les gammes de fréquence, les ondes élastiques comme le son ou les ondes sismiques, ou encore des particules.

Aujourd'hui ce principe est décliné en une multitude de techniques expérimentales spécialisées qui trouvent des applications dans quasiment tous les domaines de la physique et en chimie. (astronomie, biophysique, chimie, physique atomique, , physique du solide, mécanique, acoustique, etc.). L'usage de la spectroscopie, n'est pas à mesurer l'énergie seulement mais aussi la masse des particules. On va citer quelques méthodes spectrométriques:

I.3.1. Spectroscopie de masse:

La spectroscopie de masse (SM) permet de recueillir des informations sur la nature, la composition et la structure des espèces présentes dans l'échantillon.

L'analyse par spectroscopie de masse repose sur l'ionisation, généralement dans une enceinte où règne un vide poussé (10^{-4} Pa), d'une très petite quantité d'échantillon, afin de créer des ions ; ces espèces chargées sont alors soumises à l'action de champs électriques et/ou magnétiques, suivant les appareils. L'étude des trajectoires suivies permet de déterminer le rapport masse/charge des ions donc éventuellement leur nature. Le spectre de masse représente l'abondance statistique de chaque type d'ion formé suivant son rapport masse/charge dans un spectromètre de masse, les principales étapes sont : ionisation, accélération, séparation (en fonction de m/z) et détection. [2]

I.3.2. Spectroscopie des rayonnements:

I.3.2.1. La spectroscopie de RMN:

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique sélective non destructive qui permet d'obtenir des informations structurales et dynamiques en sondant l'ordre local des noyaux par manipulation de leurs spins nucléaires via des champs magnétiques intenses. Ces spins nucléaires ont pour origine les particules élémentaires (neutrons, protons), qui constituent les noyaux atomiques. Si les noyaux considérés ont un nombre de nucléons et/ou un nombre de protons impairs, autrement dit un nombre de masse (A) ou un nombre de charges (Z) impairs, ils

Chapitre I : introduction à la spectroscopie d'absorption x(XAS)

présentent alors une rotation autour de leur axe vertical appelé « spin ». Ce mouvement de rotation provoque l'apparition d'un moment magnétique.

La RMN va s'intéresser à la perturbation de la résonance d'un noyau donné par son environnement dans le cas où l'interaction Zeeman est dominante. [3]

I.3.2.2. La spectroscopie RAMAN:

En spectroscopie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux :

Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde.

Le deuxième, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière ; Celle-ci absorbe de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes. La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée. [4]

I.3.2.3.Spectrométrie gamma:

La spectrométrie gamma est une technique de mesure nucléaire très utilisée pour identifier des éléments radioactifs par la mesure de l'énergie des rayonnements gamma émis. Les niveaux d'énergie particuliers des noyaux sont caractéristiques de chaque espèce d'atome, de sorte que l'énergie des photons gamma émis, qui correspondent aux différences d'énergie des noyaux, peuvent être utilisés pour identifier les éléments particuliers et des isotopes. La détection de particules comme les photons gamma est obtenue à l'aide de matériaux sensibles au dépôt d'énergie des interactions de gamma. [5]

I.3 .2.4.spectroscopie des rayons x:

La spectroscopie des rayons x est une méthode d'analyse fort utile basée sur la capacité des éléments chimiques d'émettre de l'énergie sous forme de rayons x lorsqu'ils sont exposée à une source d'excitation .les spectroscopies x sont essentiellement employées pour l'analyse qualitative et quantitatives des éléments.

Chapitre I : introduction à la spectroscopie d'absorption x(XAS)

I.4.Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS):

I.4.1.Historique:

On doit à **Maurice de Broglie** les premiers spectres d'absorption des rayons X, en 1913. En faisant varier l'énergie du faisceau, il constata des sauts dans l'absorption qu'il attribua à des transitions d'électrons de cœur vers des couches libres ou le continuum. Dès les années 20, des expériences plus précises menées par **Friche** et **Hertz**, puis **Kronig** ont observé le phénomène d'oscillations dans le spectre d'absorption d'échantillons solides, alors que dans le cas des gaz monoatomiques le coefficient d'absorption diminuait de manière monotone après le seuil. Ces observations ont permis de conclure que les oscillations provenaient de l'environnement local de l'atome absorbeur. Malgré de nombreuses recherches sur l'origine de ces oscillations, il faudra attendre les années 70 et les articles de Stern, Lytle et Sayers. Pour qu'apparaissent les fondements de la théorie actuelle de l'EXAFS. [6]

I.4.2.Introduction:

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) est une technique largement utilisée pour déterminer la structure géométrique et / ou électronique locale de la matière.

La méthode de spectroscopie d'absorption consiste à suivre l'évolution du coefficient d'absorption d'un échantillon en fonction de l'énergie du faisceau incident. Le phénomène physique à l'origine de variation de ce coefficient est l'absorption du photon X. suivi de l'éjection d'un électron de cœur de l'atome absorbant.[7]

I.4.3.Définition des rayons x:

On appelle **Rayons X** les radiations électromagnétiques comprises entre 0,1 et 50Å environ.

Le domaine des rayons X est limité du côté des grandes longueurs d'onde car L'absorption des rayons X par la matière augmente proportionnellement à la longueur d'onde. Ainsi ces rayons, dits rayons mous, deviennent très difficiles à utiliser et à détecter quand la longueur d'onde croît.

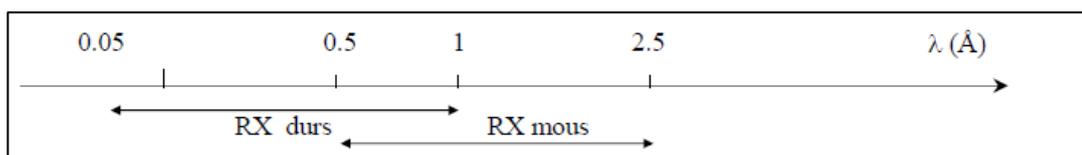


Fig. I.1 : domaine de longueur d'onde RX durs et mous.

Chapitre I : introduction à la spectroscopie d'absorption x(XAS)

I.4.4.Absorption des rayons x:

L'absorption des rayons X dans la matière se traduit par la diminution de l'intensité du faisceau traversant un écran. Les photons disparus du faisceau transmis sont soit, déviés par diffusion (effet Compton, diffusion de Reileight,...) soit **absorbé complètement** par interaction photo-électrique avec les atomes. C'est ce dernier phénomène qui constitue l'absorption vraie du rayonnement X.

I.4.5.L'interaction des photons X avec la matière:

Lorsqu'un faisceau de rayons X pénètre dans un milieu matériel, on constate une diminution progressive de son intensité. Cette diminution du nombre de photons, l'atténuation du faisceau, est due essentiellement à l'interaction des photons avec les électrons. Dans un tel processus, l'énergie perdue se retrouve sous deux formes:

Une partie E_A est absorbée par le milieu, et une partie E_D est diffusée et sort de la matière dans une direction différente de la direction du faisceau initial.

Les phénomènes d'atténuation et d'absorption sont à l'origine des applications et des effets des rayons X en radiodiagnostic et en radiothérapie.

Les différents processus d'interaction des photons X avec la matière sont résumés sur le schéma suivant:

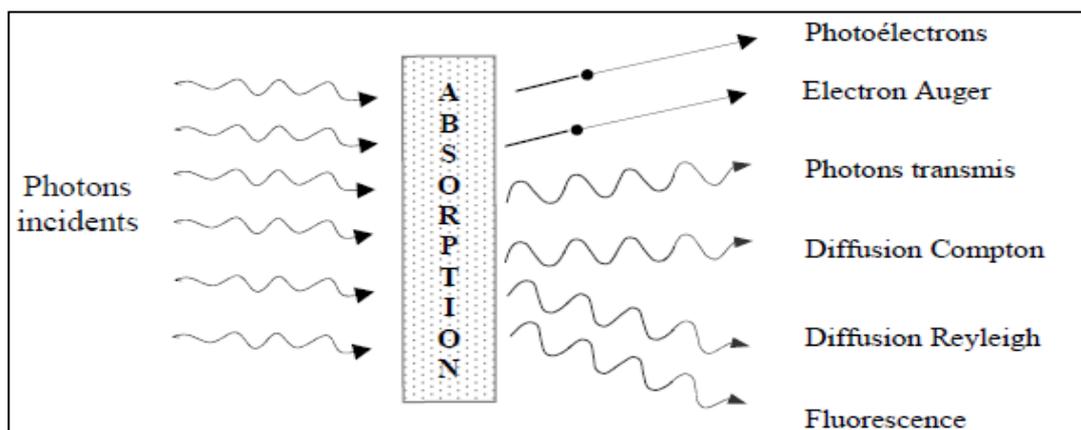


Fig. I.2 : différents processus d'interaction photons x –matière.

Les interactions des rayons X avec la matière sont complexes et donnent naissance à plusieurs phénomènes :

Par absorption: en provoquant une transition électronique.

Chapitre I : introduction à la spectroscopie d'absorption x(XAS)

I.4.5.1.L'effet photoélectrique:

un photon X incident d'énergie E va interagir avec un électron d'une couche interne d'un atome cible, en lui transférant toute son énergie ; peut éjecter cet électron de son orbite (appelé photoélectron) ce dernier emporte l'énergie excédante sous forme d'énergie cinétique : telle que

$$T = E - W_i \quad (I.1)$$

Où E : l'énergie de photon incidente.

T : l'énergie cinétique

W_i : Est l'énergie de liaison de l'électron éjecté de son orbite.

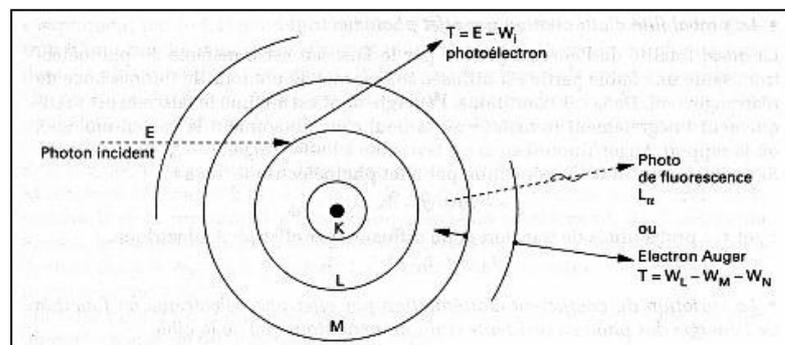


Fig. I.3 : effet photoélectrique.

Si l'énergie du photon incident est inférieure à l'énergie de liaison de l'électron K , l'effet photoélectrique se fait avec un électron de la couche L ,... etc.

Les photons X de réarrangement des couches électroniques portent le nom générique de la couche contenant la vacance initiale : X_K , X_L ...

Le photoélectron mis en mouvement perd son énergie par phénomène d'ionisation du milieu: Ces ionisations sont à l'origine des radiolésions.

Par émission : un électron d'une couche supérieure vient combler la case quantique laissée vacante par l'électron éjecté.

La seconde conséquence d'une interaction par effet photoélectrique est la réorganisation du cortège électronique.

Pendant le processus de désexcitation, un électron saut d'une couche supérieure, pour remplir la lacune ainsi formée, l'énergie étant libérée sous forme d'un photon X c'est la **fluorescence X** (principe de spectroscopie de fluorescence X (XRF) ou l'émission d'un autre électron d'une couche encore plus périphérique que l'on appelle un électron Auger.

Chapitre I : introduction à la spectroscopie d'absorption x(XAS)

Le spectre des rayons X accumulé pendant ce processus révèle un certain nombre des pics caractéristiques. Les énergies des pics nous permettent d'identifier les éléments présents dans l'échantillon (analyse qualitative), tandis que les intensités des pics fournissent la concentration relative ou absolue (analyse semi-quantitative ou quantitative).

Un système typique pour la spectroscopie XRF contient une source de radiation primaire (d'habitude un radio-isotope ou un tube X) et un équipement pour la détection des rayons X secondaires.

par diffusion ;le choc entre la matière et une un photon X peut renvoyer le photon dans une autre direction, avec ou sans modification de son énergie. Ceci correspond à la :

I.4.5.2.diffusion élastique (effet Compton):

Il s'agit de la diffusion élastique d'un photon d'énergie $E = h\nu$ sur un électron périphérique. Ce processus conduit à la mise en mouvement de cet électron qui emporte une fraction de l'énergie du photon incident en transformant cette énergie en énergie cinétique. Contrairement au processus de l'effet photoélectrique, il n'y a pas la disparition totale du photon incident, mais seulement une quantité d'énergie est transférée à l'électron qui sort avec un angle ϕ , et le photon garde l'énergie qui reste ($E' = h\nu'$) de cette réaction en changeant sa direction avec un angle θ .

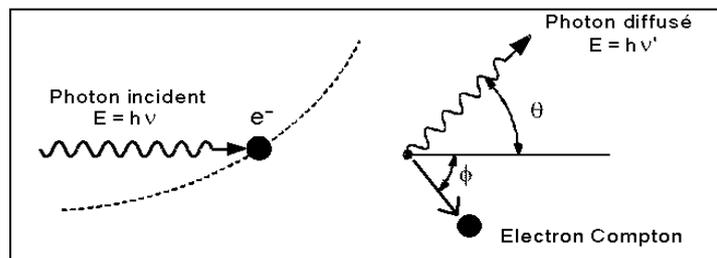


Fig. I.4 : L'effet Compton.

En utilisant les lois de conservation d'énergie et d'impulsion on aura une relation entre les deux énergies initiale et finale du photon :

$$E' = \frac{E}{1 + \frac{E}{m_e c^2} (1 - \cos\theta)} \quad (\text{I.2})$$

E : l'énergie de photon incident.

E' : l'énergie de photon diffusion.

h : constante de planck ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$).

ν : la fréquence ($\nu = \frac{c}{\lambda}$).

Chapitre I : introduction à la spectroscopie d'absorption x(XAS)

C : la vitesse de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8$ m/s).

M_e : la masse de l'électron ($9.102 \cdot 10^{-31}$ Kg).

λ : longueur d'onde.

On trouve que l'énergie du photon diffusé forme un continuum à cause de la dépendance avec l'angle θ , ce continuum est appelé "Fond Compton" :

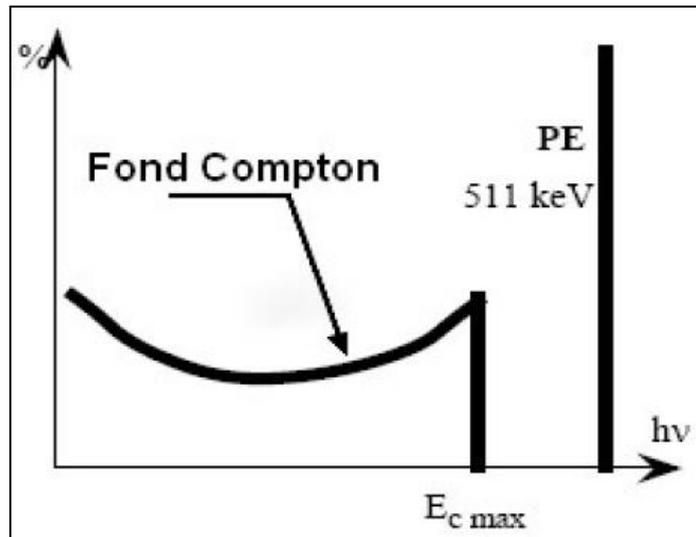


Fig. I.5 : le fond de Compton.

I.4.5.3. Diffusion inélastique ou cohérente (effet Rayleigh) et diffraction:

Elles sont dues aux collisions "élastiques" entre le rayonnement X incident et les électrons faiblement liés des atomes constituant le matériau.

Lorsque ces atomes sont régulièrement disposés dans l'espace (cristal), ils sont obtenus dans des "plans" et peuvent provoquer des interférences dans le rayonnement diffracté par ces plans : c'est la loi de Bragg :

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda \quad (I.3)$$

$d_{(hkl)}$: La distance inter réticulaire.

Les propriétés issues de cette loi sont utilisées dans les instruments à dispersion de longueur d'onde pour identifier les longueurs d'onde caractéristiques de fluorescence et faire ainsi l'analyse qualitative.[8]

Chapitre I : introduction à la spectroscopie d'absorption x(XAS)

I.4.6.Principe de la spectroscopie d'absorption (XAS):

I.4.6.1.Intensité d'Absorption : mesure du coefficient d'absorption

Pour un faisceau incident parallèle de rayons x monochromatique d'énergie E_0 et d'intensité I_0 , pénétrant sous incidence normale dans un matériau d'épaisseur x (cm) et de densité ρ (g/cm³), le rayonnement transmis (montage en transmission) est absorbé suivant une loi exponentielle dite de Béer-Lambert.

L'intensité transmise I est donnée par la relation :

$$I = I_0 e^{-\mu x} = I_0 e^{-\rho \mu \rho x} \quad (\text{I.4})$$

Avec μ : coefficient d'absorption linéaire (cm⁻¹).

$\mu_\rho = (\mu / \rho)$: coefficient d'absorption massique (cm².g⁻¹).

Et μ : Le coefficient d'absorption massique, contrairement au coefficient d'absorption linéaire, ne dépend pas de l'état dans lequel se trouvent les éléments absorbants (liquide, solide ou gazeux). Et de ce fait, sont faciles à tabuler.

Il se trouve que l'effet photoélectrique, en général, est le mécanisme le plus prépondérant dans le phénomène d'absorption des rayons X par la matière.

Etant donné que l'absorption est un phénomène atomique, le coefficient d'absorption d'un composé ou d'un mélange, est la somme des coefficients atomiques de chaque élément, multiplié par le nombre d'atomes correspondants. Il en résulte une règle d'addition des coefficients d'absorption massiques :

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)^\lambda = \sum_i c_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i^\lambda \quad (\text{I.5})$$

Où c_i est la concentration massique de l'élément i .

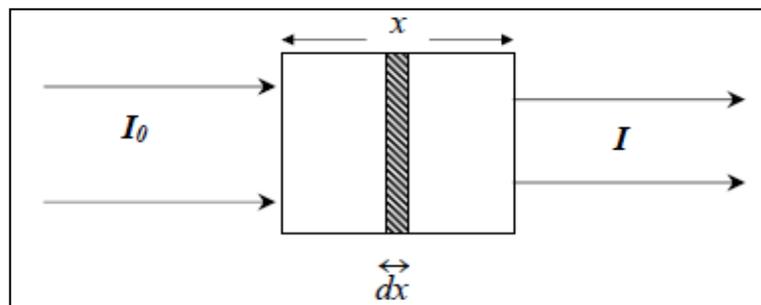


Fig. I.6 : lois d'absorption (montage en transmission)

L'inversion de la formule de Beer -Lambert permet d'exprimer le coefficient d'absorption en fonction des intensités incidentes et transmises.

Chapitre I : introduction à la spectroscopie d'absorption x(XAS)

$$\mu\chi = \log(I_0/I) \quad (\text{I.6})$$

Lorsque l'élément absorbeur est en trop faible quantité, le saut d'absorption est indiscernable. Il est alors impossible d'étudier les oscillations XAFS. On peut contourner ce problème en mesurant l'intensité de la fluorescence émise par l'échantillon irradié. Ce rayonnement est dû aux dés excitations de l'atome photo ionisé, et peut s'exprimer ainsi:

$$I_f = I_0(1 - e^{-\mu\chi}) \quad (\text{I.7})$$

ϵ_f :est le rendement de fluorescence.

Dans le cas d'un échantillon de faible épaisseur, ou peu concentré en élément fluorescent, l'utilisation d'un développement limité de la relation à l'ordre 1 donne :

$$I_f = I_0\epsilon_f\mu\chi \quad (\text{I.8})$$

L'intensité incidente et l'intensité émise par fluorescence nous donne accès au coefficient d'absorption de l'échantillon.

La mesure de la fluorescence ne peut pas se faire après l'échantillon, comme pour la transmission puisque l'intensité transmise masquerait la fluorescence. On place donc le détecteur suivant un angle de 45° par rapport à l'échantillon lui-même à 45° du faisceau. [9]

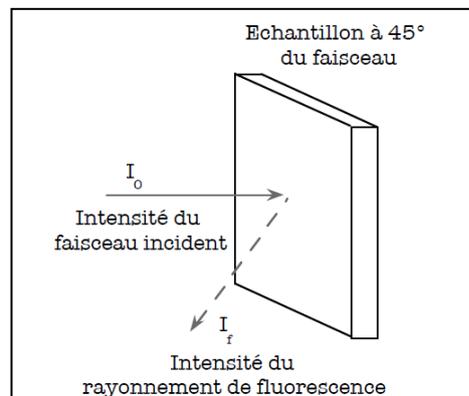


Fig. I .7.schéma d'un montage en fluorescence.

I.4.6.2.Variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde λ :

La variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde, pour un élément donné, présente des discontinuités qui s'expliquent par le mécanisme de l'effet photoélectrique.

Le choc de l'atome et du photon est décrit lors de l'étude de l'émission des raies caractéristiques : l'atome qui a absorbé le photon est ionisé, c'est-à-dire qu'un électron est expulsé d'une couche profonde de l'atome. Pour qu'une certaine couche, K par exemple, puisse être ionisée, il faut que l'énergie du photon ($E = hc / \lambda$) soit supérieure ou égale à l'énergie de liaison ($w = hc/\lambda$) de l'électron soit,

$$\lambda < \lambda_k = \frac{hc}{wk} \quad (\text{I.9})$$

Chapitre I : introduction à la spectroscopie d'absorption x(XAS)

À chaque couche électronique correspond une longueur d'onde limite, comme il lui correspond un potentiel limite d'excitation V . Dans le cas de couche, par exemple, ces deux valeurs sont reliées par la relation :

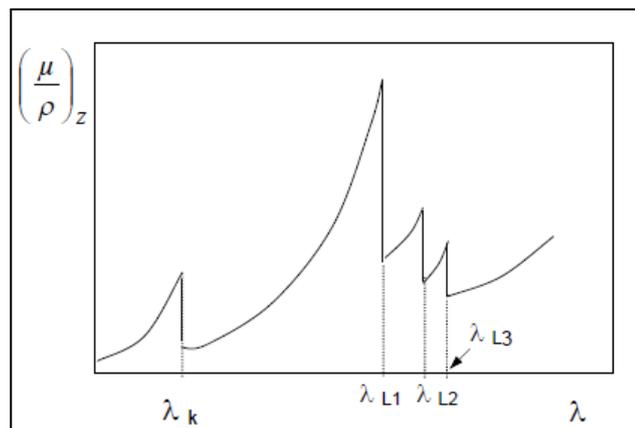
$$\lambda_k(\text{Å}) = \frac{hc}{eV} = \frac{12398}{V(\text{volt})} \quad (\text{I.10})$$

Entre deux discontinuités d'absorption, le coefficient d'absorption (μ/ρ) varie comme le cube de la longueur d'onde, et comme la quatrième puissance du numéro atomique :

$$\frac{\mu}{\rho} = C \lambda^3 Z^4 \quad (\text{I.11})$$

Avec Z : le numéro atomique .

A chaque discontinuité d'absorption, la constante C varie fortement. Ceci est dû à ce qu'une discontinuité marque l'endroit de l'échelle des longueurs d'onde où le photon incident est capable d'éjecter un électron d'une couche atomique donnée.



FigI.8.: Variation du coefficient d'absorption ($\frac{\mu}{\rho}$) en fonction de la longueur d'onde λ .

I.4.6.3. spectre d'absorption x:

La figure (I.9) ci-dessous, représente un spectre d'absorption classique, dans lequel on distingue trois régions d'énergie traduisant ainsi différents types d'interaction rayonnement matière: Le pré seuil, le seuil, et les oscillations lointaines.

Le pré seuil et la région du seuil, qui s'étend jusqu'à environ 50eV après le saut d'absorption sont appelées XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure).

Les oscillations sont nommées EXAFS, région qui peut s'étendre jusqu'à 1000 ou 2000eV au-delà du seuil.

Le balayage en énergie ($E=h\nu$, énergie du photon incident) est effectué au voisinage d'un seuil d'absorption de l'atome dont on souhaite étudier l'environnement.

Chapitre I : introduction à la spectroscopie d'absorption x(XAS)

Lorsque l'énergie du rayonnement X est inférieure à celle du seuil étudié(E_0), l'absorption est faible et le coefficient d'absorption présente alors une décroissance monotone. Dans cette région (le pré seuil), il peut y avoir des transitions électroniques vers des états discrets (figure I-9). Les variations de l'absorption dans cette zone sont donc liées à la structure électronique de l'atome ou de la molécule.

Lorsque le rayonnement X correspond à l'énergie de transition d'un électron depuis un niveau du cœur de l'atome vers un niveau du continuum, on observe un seuil d'absorption (Suivant l'orbitale qu'occupait l'électron, on parlera de seuil K, L₁,...) , et augmentation brutale du coefficient d'absorption ; l'électron de cœur est alors éjecté ; on l'appelle photoélectron . Comme ces énergies sont spécifiques à une espèce atomique donnée, on pourra spécifiquement mesurer l'environnement d'un atome (de silicium ou d'oxygène, etc.)

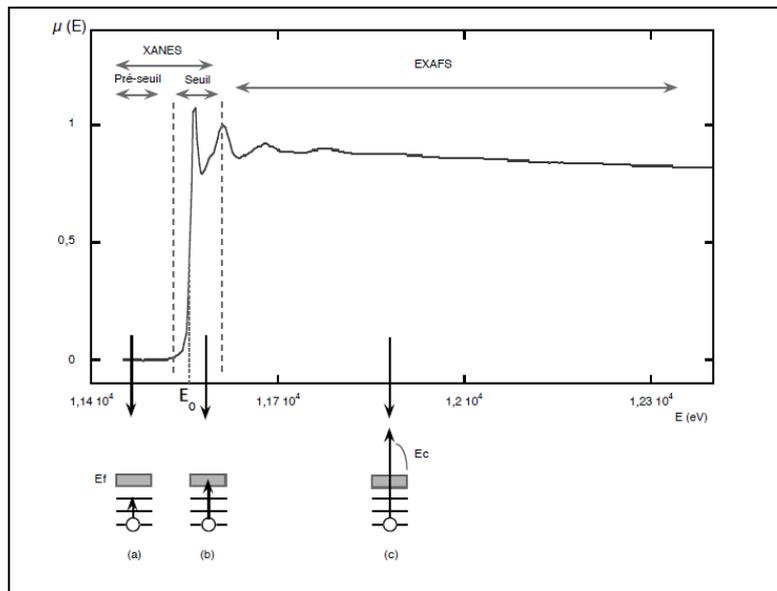


Fig. I.9 : Spectre d'absorption de l'oxalipatine enregistré au seuil LIII du platine.

Comme l'énergie de l'électron éjecté dépend de l'énergie du faisceau de rayonnement X, on observe des oscillations dans le spectre de l'absorption en fonction de l'énergie (oscillations de Kronig). L'explication de ces oscillations est basée sur la dualité onde corpuscule: le photoélectron émis peut être associé à une onde photo électronique qui se propage dans la matière, Lorsque l'atome étudié se trouve dans une molécule ou dans un matériau, l'onde est diffusée par les atomes environnants. Il y a alors interférence entre l'onde émise par l'atome central, et cette même onde après diffusion par les atomes voisins (Rétrodiffusion élastique par les atomes voisins). Ces interférences tantôt constructives tantôt destructives forment les oscillations XAFS après le seuil.

Chapitre I : introduction à la spectroscopie d'absorption x(XAS)

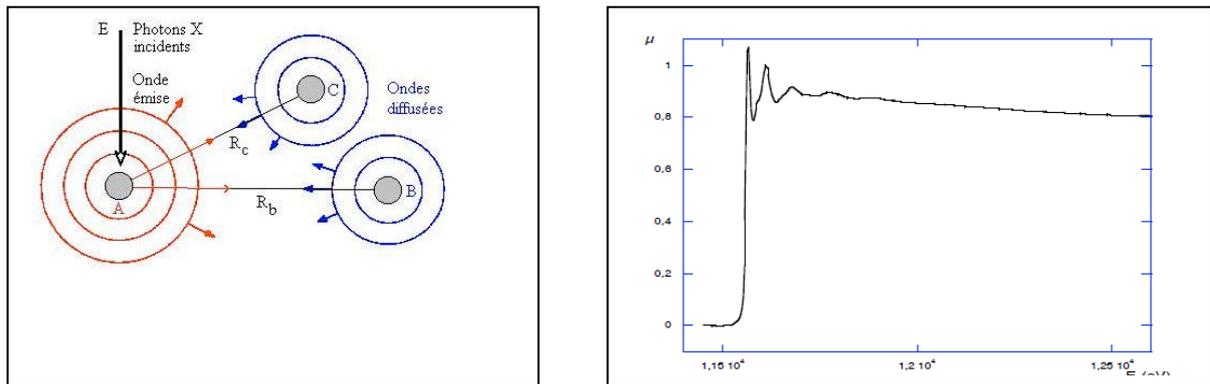


Fig. I.10 : Phénomène d'interférence de l'onde photo électronique.

Dans le cas d'un atome isolé, gaz monoatomiques par exemple, l'onde n'est pas diffusée. Le spectre d'absorption doit alors présenter une décroissance monotone après le seuil.

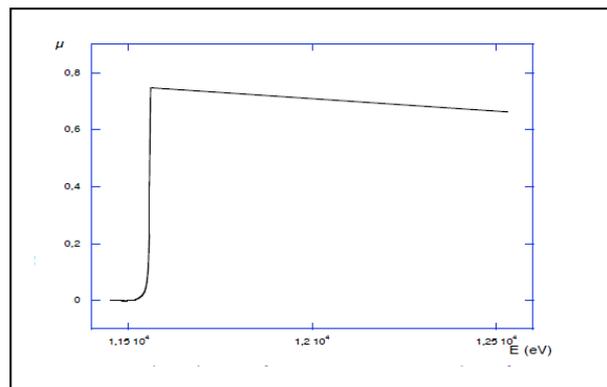


Fig. I.11 : Spectre d'absorption après le seuil.

Ces interférences observées résultent de deux types de diffusions, simple et multiple. Elles sont caractérisées par leur ordre, qui correspond au nombre de chemins nécessaires au photoélectron pour revenir à l'atome absorbeur.

Dans le cas de la diffusion simple, l'ordre est égal à deux, il fait un aller-retour et dans celui de la diffusion multiple, l'électron est diffusé par plusieurs atomes qui est supérieur ou égal à trois

Chapitre I : introduction à la spectroscopie d'absorption x(XAS)

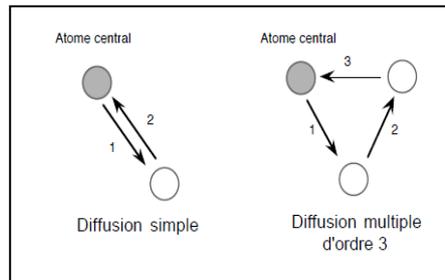


Fig. I.12 : diffusion simple et diffusion multiple.

Quand l'énergie est à peine supérieure au seuil, les diffusions multiples sont dominantes. L'analyse de cette partie du spectre se nomme le XANES. À des énergies plus élevées, la diffusion simple devient dominante, l'analyse du spectre donne des informations sur les distances interatomiques et on parle d'EXAFS.[8]



Chapitre II

Les Instrumentes

Chapitre II: les instrumentes

II.1.Introduction au spectromètre:

le terme «**spectromètre** » est un appareil de mesure qui désigne en pratique une grande famille d'instruments permettant de balayer un large éventail de longueurs d'onde des rayons gamma et des rayons X jusqu'à l'infrarouge et permettant d'étudier, de décomposer:

Un faisceau lumineux en spectroscopie du rayonnement, il s'agit d'obtenir les longueurs d'ondes spécifiques constituant le faisceau lumineux ou bien un mélange chimique par exemple en spectrométrie de masse.il s'agira d'obtenir les masses spécifiques de chacune des molécules.

Des spectromètres sont également utilisés en acoustique afin d'analyser la composition d'un signal sonore.

La variable mesurée est le plus souvent l'intensité de la lumière. La quantité mesurée est habituellement la longueur d'onde de la lumière, directement proportionnelle à l'énergie de photon (normalement exprimée comme une fraction d'un mètre, mais parfois exprimée comme une certaine unité directement proportionnelle à l'énergie de photon, telle que la fréquence ou l'électronvolt, qui est inversement proportionnelle à la longueur d'onde. En pratique les longueurs d'ondes sont observées sous forme de raies spectrales).

En pratique les longueurs d'ondes sont observées sous forme de raies spectrales.

Des spectromètres connus sous le nom de spectroscopes sont utilisés dans l'analyse spectroscopique pour identifier les matériaux. Ils sont souvent utilisés en astronomie et dans quelques branches de la chimie.

II.2.composition d'une spectrométrie d'absorption x:

L'ensemble des interactions d'un rayonnement avec la matière se traduit par un effet d'absorption, les techniques d'absorption les plus importantes pour l'analyse des matériaux sont la spectromètre d'absorption des rayons x.

II.2.1.schéma général:

Un montage d'une expérience d'absorption X comporte essentiellement une source de rayons X (le rayonnement synchrotron, un anneau de stockage ou le fond continu d'un tube de rayon X classique), un monochromateur à réflexion de Bragg, deux détecteurs pour mesurer le flux de rayon X avant et après l'échantillon (respectivement I_0 et I), un système de pilotage et de stockage informatisé.

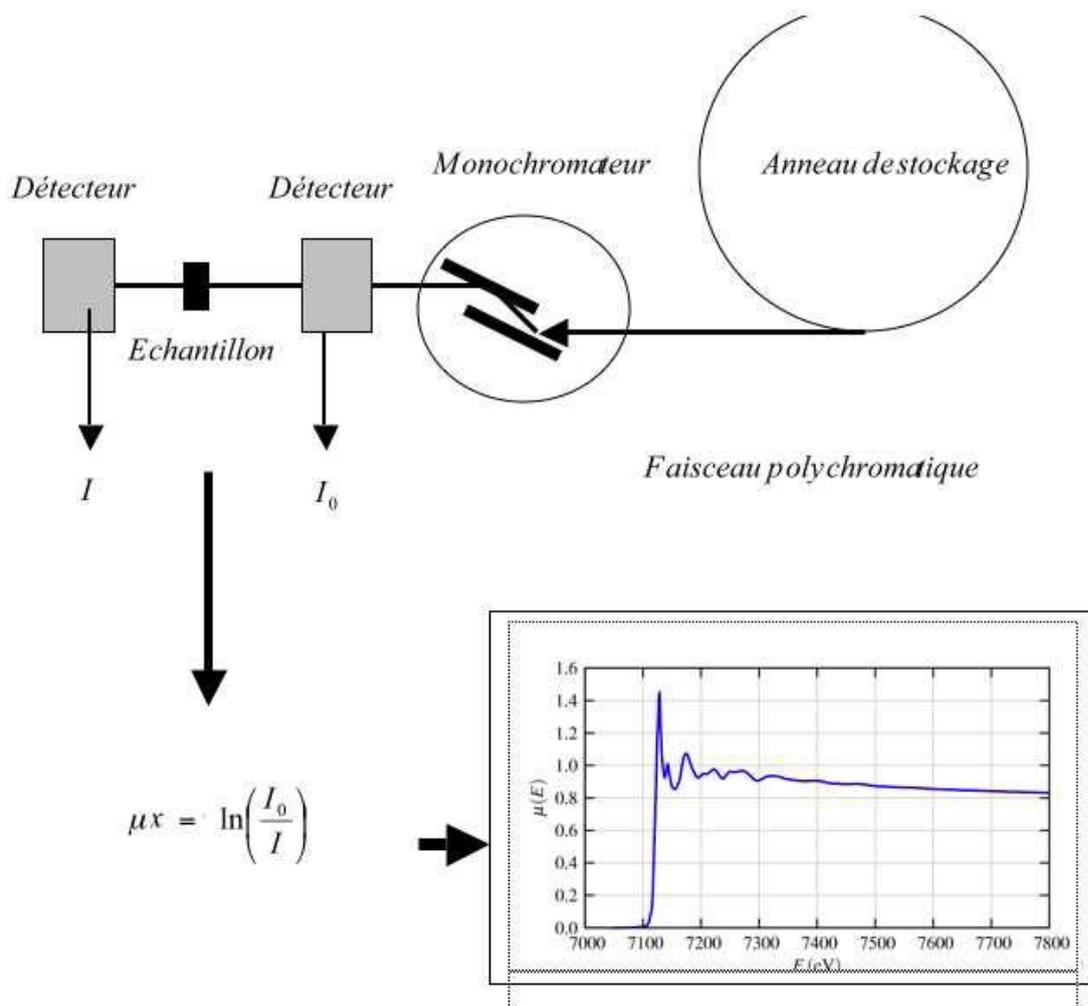


Fig. II.1 : Schéma de principe d'un spectromètre d'absorption des rayons X

II.2.2.les différents éléments constitutifs sont:

II.2.2.1.source de rayon X :

1) le rayonnement synchrotron :

La meilleure source actuelle utilisé pour l'enregistrement des spectres d'absorption est le rayonnement synchrotron est devenu une source de rayons X indispensable dans tous les domaines scientifiques de pointe, grâce à ses caractéristiques exceptionnelles :

- une gamme d'énergie qui va de l'infrarouge aux rayons X durs, la possibilité de focaliser le faisceau afin d'obtenir une taille de l'ordre du micron,et surtout la possibilité de faire varier continûment la longueur d'onde.
- La production des rayons X par cette technique utilise le même principe que le rayonnement de freinage "Bremsstrahlung" des tubes à rayons X classiques.

Chapitre II: les instrumentes

- uniforme, donc ayant une accélération centripète, émettent du rayonnement lumineux en perdant une partie de leur énergie cinétique. La grande différence est qu'il s'agit d'électrons ultra-relativistes.

Dans un premier temps, les électrons sont accélérés par un petit accélérateur linéaire (LINAC) (Schéma II.2. (1)), ces électrons sont envoyés dans un accélérateur circulaire (booster) (Schéma II.2. (2)) qui permet de donner aux électrons une énergie précise dans le domaine des énergies ultra-relativistes. Les électrons sont injectés ensuite dans l'anneau de stockage (Schéma II.2. (3)).

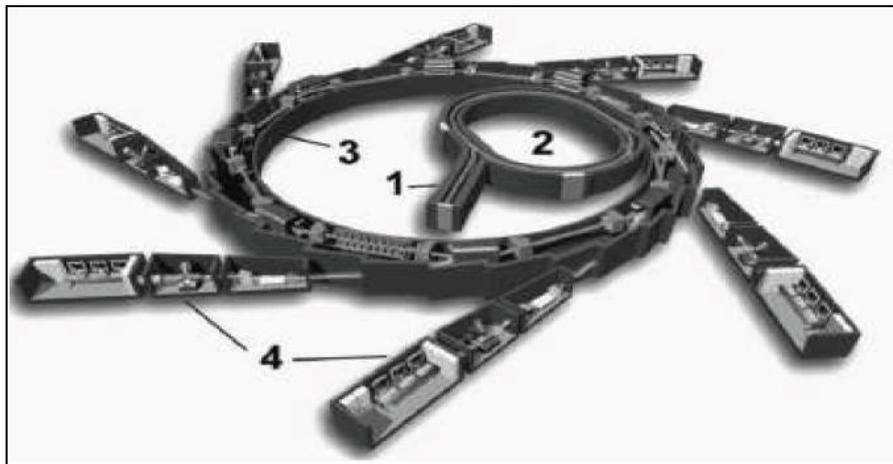


Fig.II.2: Schéma du synchrotron.

Dans l'anneau de stockage, on maintient les électrons dans une trajectoire circulaire grâce à des aimants de courbure. La récupération du rayonnement synchrotron se produit dans des lignes raccordées tangentiellement avec l'anneau de stockage dans les parties courbes, ou dans des éléments d'insertion (onduleurs et wigglers) dans les parties droites. L'énergie perdue par rayonnement est compensée par un système de radio fréquence.[10]

II.2.2.2.échantillon:

Dans le cas d'une expérience de spectroscopie d'absorption, elle ne nécessite pas de mise en forme particulière de l'échantillon, mais ce dernier doit répondre à certaines exigences de concentration et d'homogénéité ; pour que la loi de Beer-Lambert $I = I_0 e^{-ux}$ soit valable. Il faut également qu'il soit:

- que la partie irradiée soit homogène.

Et d'épaisseur constante ; On considère que l'épaisseur de l'échantillon est optimale lorsqu'elle vérifie la relation suivante :

Chapitre II: les instrumentes

$$\text{Log}(I_0/I)_{\text{avant seuil}} - \text{log}(I_0/I)_{\text{après seuil}} = \Delta\mu \cdot x \approx 2 \quad (\text{II-1})$$

Pour des échantillons pulvérulent :

-On peut alors mettre la poudre directement dans un porte-échantillon (sur un film plastique de quelques microns d'épaisseur, très transparent aux rayons X.

- On peut aussi préparer une pastille ; la poudre est dispersée dans un liant inerte ; Le liant utilisé est l'acide borique (H_3BO_3) ou la cellulose qui présente l'avantage :

- être peu absorbant au RX.

- ne réagit pas avec l'échantillon et de donner par pressage des pastilles de bonne tenue mécanique. Le mélange ainsi obtenu doit être très finement broyé, de façon à être le plus homogène possible (Pour éviter les inhomogénéités susceptibles de conduire à une estimation erronée du signal I il convient d'effectuer un mélange très soigneux entre l'échantillon et le liant car la présence de trous dans l'échantillon conduit à la transmission d'une fraction du signal I_0 sans absorption). La très fine poudre est ensuite placée entre deux cylindres métalliques, puis compressée à environ 3 tonnes pour obtenir à la fin une pastille.

Pour des échantillons liquide (huile, solution,...), ils sont versés dans une coupe ayant, en dessous, un film plastique de quelques microns d'épaisseur et très transparent aux rayons X.

II.2.2.3. le monochromateur : Sélection de la longueur d'onde:

La réalisation d'expérience par absorption de rayons X nécessite de sélectionner une gamme d'énergie particulière $E = h\nu$. Il faut donc sélectionner une gamme de longueur d'onde particulière à partir du faisceau de rayons X « brut » poly chromatique. Pour cela on utilise des monochromateur en silicium taillés dans des plans réticulaires bien définis comme le plan (111), (220), (311).

On peut définir le monochromateur comme un dispositif (ayant la même fonction à celle des filtres), il est utilisé pour sélectionner une gamme la plus étroite possible de longueur d'onde à partir d'un faisceau de gamme de longueur d'onde plus large.

Principes:

Le principe d'utilisation d'un monochromateur est fondé sur la loi de réflexion de Bragg à la surface d'une lame monocristalline taillée parallèlement à une famille de plans réticulaires (hkl).

La longueur d'onde d'un rayonnement réfléchi par un cristal s'exprime en fonction de l'angle θ du rayonnement incident.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{II-2})$$

Chapitre II: les instrumentes

d : est la distance inter-réticulaire du cristal,

n : représente l'ordre de la réflexion.

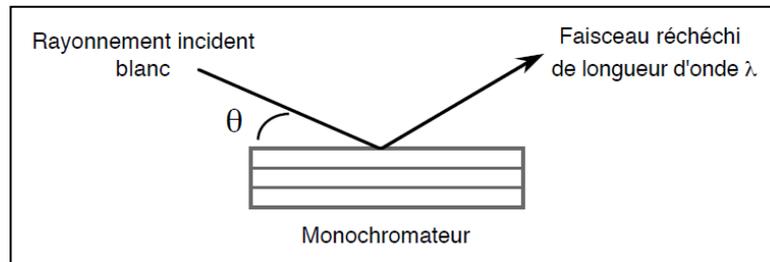


Fig. II.3 : Réflexion d'un faisceau par un monochromateur à un cristal.

Mais en pratique, l'utilisation d'un monochromateur à un cristal est délicate, car il faudrait alors faire basculer tout l'appareillage de mesure suivant cet angle. Pour s'affranchir de ce problème, on utilise un monochromateur à deux cristaux. Un tel monochromateur peut être constitué de deux cristaux identiques en silicium et permettant d'obtenir un faisceau sortant parallèle au faisceau incident.

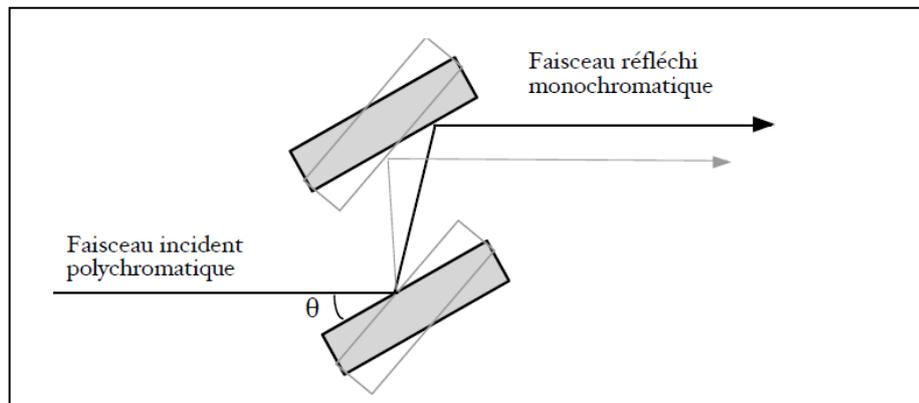


Fig. II.4 : réflexion d'un faisceau par un monochromateur à deux cristaux.

Pour l'acquisition d'un spectre autour d'un seuil d'absorption choisi, l'énergie des photons incidents sur l'échantillon doit varier et être monochromatique. Cela est réalisé avec un monochromateur placé avant le dispositif expérimental. En faisant varier l'angle d'incidence du faisceau sur une famille de plans réticulaires du cristal du monochromateur, on peut sélectionner telle ou telle longueur d'onde (et ses harmoniques).

La résolution en énergie nécessaire pour exploiter toutes les données de la structure fine du spectre d'absorption doit être de l'ordre de 1,5-2 eV. Avec une source synchrotron, dont le faisceau est fin et de faible divergence, on utilise un monochromateur à doubles cristaux. Ce dernier a l'avantage de fournir un faisceau monochromatique dans la même direction que le faisceau incident; la rotation du

Chapitre II: les instrumentes

monochromateur est combinée à une translation soit du deuxième cristal, soit de la table supportant l'expérience pour le garder à hauteur de sortie fixe sur l'échantillon.

Le cristal est animé d'un mouvement de rotation qui fait varier l'angle θ entre le faisceau polychromatique incident et la surface du cristal. L'axe de rotation est tangent à la surface du cristal et la hauteur.

Le monochromateur est réglé de façon à ce que le faisceau vient frapper le cristal exactement sur cet axe de rotation de façon à illuminer toujours la même partie du cristal, pour limiter les effets des variations de la distance d entre les deux cristaux avec l'échauffement du cristal sous l'effet des rayons X. La hauteur de sortie du faisceau est fixe. [11]

II.2.2.4. système de détection :

Les détecteurs les plus utilisés dans la spectroscopie d'absorption X sont les chambres d'ionisation et les détecteurs solides à semi-conducteur.

1) Chambre d'ionisation :

Une chambre d'ionisation est constituée d'une enceinte de gaz isolant située entre deux électrodes. Lorsque les rayons X tombent sur les atomes, ils les ionisent. En produisant une paire d'électrons et un atome ionisé, par application d'une tension entre les électrodes, le couple va migrer vers les deux électrodes. Le passage de l'électron sous forme de paquets dans le circuit; induit une variation de tension proportionnelle à l'énergie des photons et à la tension appliquée. Cet électron peut ioniser un atome à son passage en créant une autre paire qui ne dépend pas du rayon X. Un réglage spécial de la tension est exigé pour que les paires ne se recombinent pas avant l'arrivée à l'électrode et que l'électron ne produise pas d'autre pair:

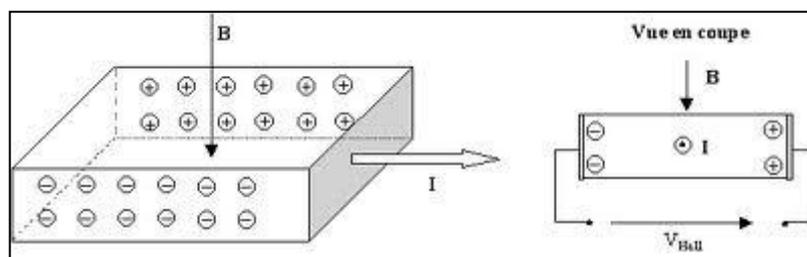


Fig. II.5 : Chambre d'ionisation.

2) Détecteur solide à semi-conducteur :

Les détecteurs à semi conducteur utilisent à la place de la chambre d'ionisation un semi-conducteur.

Les rayons X arrachent les électrons de leurs atomes en créant une paire électron trou. Après l'envoi de ces paires vers les électrodes par application d'un champ électrique, on mesure la

Chapitre II: les instrumentes

variation de tension entre les électrodes, qui est proportionnelle à l'intensité du faisceau de rayons X.

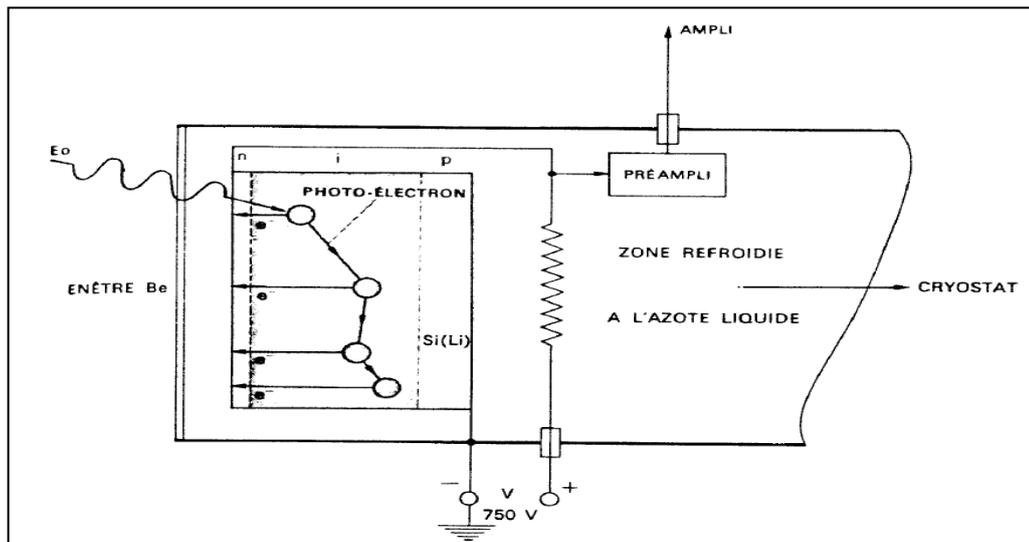


Fig. II.6:Détecteur à semi-conducteur (silicium).

L'expérience est pilotée par un micro-ordinateur qui commande la sélection de l'énergie et l'enregistrement du signal des détecteurs pour chacune des énergies sélectionnées.

II.2.2.5. METHODE D'ANALYSE DES SPECTRES EXPERIMENTAUX

1) Dans le domaine du XANES :

Représentée par des structures observables jusqu'à 50eV après le seuil d'absorption. Cette région est généralement analysée par la méthode dite de (l'empreinte digitale) ou plus récemment à l'aide de simulation. Elle permet d'obtenir des informations sur la structure électronique et l'environnement structural, telles que la nature chimique ou symétrie du site des atomes étudiés ; un pic de très faible intensité juste avant le seuil d'absorption, est ainsi observable et son étude permet d'obtenir des informations sur la configuration électronique ainsi que sur l'environnement proche de l'atome absorbeur.[13]

2) Dans le domaine de l'EXAFS :

L'environnement local du métal intercale a été déterminé par analyse de la structure fine d'absorption de rayons X (EXAFS) couvre le domaine en énergie à partir de 50eV jusqu'à plusieurs centaines d'eV après le seuil d'absorption. Le protocole de traitement appliqué aux spectres EXAFS se déroule selon les étapes suivantes en utilisant des outils informatiques:[12]

Chapitre II: les instrumentes

A) Estimation du fond continu :

La première étape d'analyse consiste à éliminer le « fond continu » d'absorption μ_{bg} avant le seuil de l'élément recherché. Ce dernier est créé par les éléments chimiques présents dans l'échantillon autres que l'élément absorbant (on fait une extrapolation sur la partie du spectre après le seuil).

On appelle le fond continu, noté μ_{bg} , la fraction du coefficient d'absorption due à tous les autres effets (absorption par les autres atomes essentiellement). On peut écrire :

$$\mu = \mu_{bg} + \mu_0(1 + \chi) \quad (\text{II-3})$$

Qui est la relation fondamentale utilisée pour extraire les oscillations du spectre expérimental.

Sachant que : μ_0 représente le coefficient d'absorption intrinsèque de l'atome sondé, c'est à dire le coefficient d'absorption que l'on mesurerait si cet atome était isolé dans l'espace.

χ Représente les oscillations du coefficient d'absorption induites par l'environnement de l'atome sondé.

Plusieurs modèles d'estimation de $\mu_{bg}(E)$ sont utilisés. Tous reposent sur la recherche de la meilleure fonction, parmi une famille donnée, permettant de reproduire le préseuil. Les coefficients de la fonction sont presque toujours obtenus par la méthode des moindres carrés. Les deux familles de fonction les plus utilisées sont les polynômes et les « victorien », ainsi appelées parce qu'elles dérivent du modèle semi-empirique de Victorien des coefficients d'absorption :

$$\mu(\lambda) = C\lambda^3 + D\lambda^4 \quad (\text{II-4})$$

Les valeurs C et D étant tabulées pour chaque élément.

B) Extraction des oscillations EXAFS :

B.1) élimination du coefficient d'absorption intrinsèque :

La deuxième étape consiste à modéliser le coefficient d'absorption intrinsèque μ_0 , de façon à pouvoir distinguer dans le signal expérimental le terme μ_0 du terme $\mu_0\chi$ (coefficient d'absorption extrinsèque). Pour ce faire, nous faisons appel à des méthodes empiriques, qui consistent à faire l'hypothèse que μ_0 varie peu en fonction de l'énergie et ne contient pas d'oscillation de fréquences comparables aux oscillations EXAFS. Les variantes portent sur la façon de choisir la fonction peu oscillante. Pour cela, on utilise essentiellement des polynômes en E ou en k, ou des splines contraintes (une spline ou « courbe du pistolet », est une fonction polynomiale par morceaux, généralement constituée de polynômes de degré 3).

Chapitre II: les instrumentes

Dans les analyses, un procédé en trois étapes va être suivi : tout d'abord la recherche d'un polynôme en E permettant de modéliser μ_0 sur toute la fin du spectre, puis la recherche d'un polynôme en k sur l'ensemble des oscillations extraites à l'étape précédente permettra de reproduire les oscillations à basse fréquence de μ_0 . Enfin, on cherche à approcher le spectre par une spline contrainte (en k) telle que le paramètre « s » représente l'écart entre cette spline et le spectre réel (au sens des moindres carrés, c'est à dire $\Sigma (y-y_{spline})^2$) afin d'éliminer d'éventuelles oscillations à basses fréquences résiduelles. Pour mieux visualiser les oscillations, on travaille sur $k^n \chi_{inter}(k)$ aux cours des deux dernières étapes, n étant un entier choisi en fonction du spectre et χ_{inter} représentant les oscillations en cours d'extraction.[14]

B.2) normalisation des oscillations :

Une fois l'extraction de u_0 réalisée, nous obtenons le coefficient d'absorption extrinsèque $u_0(k)$. Pour poursuivre le traitement, il est nécessaire de normaliser le signal EXAFS par rapport à l'atome isolé en le divisant par u_0 . L'expression mathématique de ces modulations est la suivante :[12]

$$\chi(E) = (\mu(E) - \mu_0(E)) / \mu_0(E) \quad (\text{II-5})$$

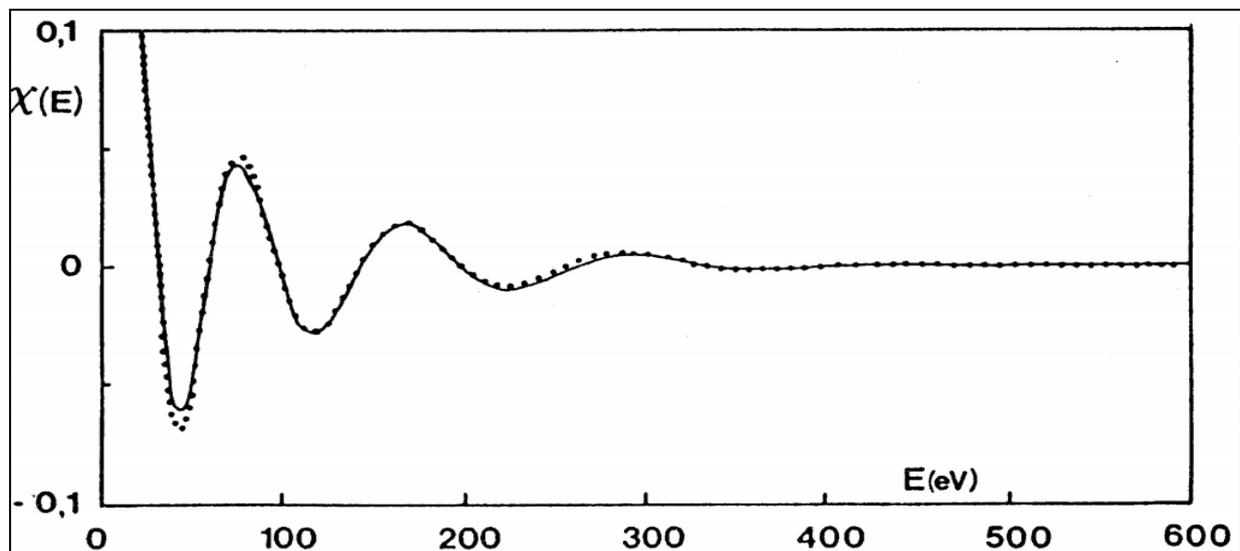


Fig. II.7 : oscillations EXAFS relatives.

C) Analyse par transformation de Fourier et filtrage:

A ce stade de l'analyse il est ainsi nécessaire d'effectuer une transformation de Fourier (TF) pour passer de l'espace des k à l'espace réel des distances, Cette TF sert également à filtrer le signal en éliminant le bruit et sépare les contributions des différentes couches pour simplifier

Chapitre II: les instrumentes

l'analyse. une transformation de Fourier est alors effectuée afin d'obtenir une fonction dans l'espace réel.

La transformation de Fourier d'un spectre EXAFS $\chi(k)$ donne une fonction de distribution radiale modifiée $p(r)$ du spectre expérimental qui fournit des informations sur la structure locale autour de l'atome absorbant.

$$P(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{K_{MIN}}^{K_{MAX}} W(K) \cdot K^n \cdot \chi(k) \cdot e^{2ikr} dk \quad (\text{II-6})$$

Avec $w(k)$: fonction d'apodisation.

k^n : Coefficient de pondération.

$\chi(k)$: oscillations EXAFS exprimées dans l'espace des k .

Le calcul de la TF se fait entre deux bornes en k , notées k_{min} et k_{max} (k_{min} et k_{max} sont les bornes expérimentales de notre spectre). Pour limiter les inconvénients dus à cette troncature du spectre, on utilise une fonction d'apodisation $W(k)$ qui évite l'apparition de pic parasite due à l'effet de troncature mais entraîne l'élargissement des pics. Dès que le signal est décomposé en une série de pics, on filtre en effectuant une TF entre deux bornes sur un pic (ce qui revient à faire une transformation de Fourier inverse). La fonction obtenue correspond à la contribution du pic considéré. [12]

D) Détermination des paramètres structuraux :

La caractérisation structurale du composé d'insertion par la spectroscopie d'absorption de rayons x, permettant ainsi d'obtenir des informations cristallographiques relative à la périodicité.

Pour pouvoir accéder à des paramètres structuraux qui sont nécessaires pour caractériser la structure (distances « r » entre l'atome absorbeur et ses voisins, nombre « N » de voisins et le facteur Debye-Waller « σ »), nous avons recours à des modélisations. Nous cherchons, à partir de l'équation de l'EXAFS, à reproduire aussi bien que possible le spectre expérimental. En supposant les paramètres électroniques connus, nous allons ajuster les paramètres structuraux de l'équation à leurs valeurs optimales. [14]



Chapitre III

Les Applications

Chapitre III : les applications

III.1.Introduction:

L'utilisation de la spectroscopie d'absorption X comme méthode d'analyse structurale est inhérente à la puissance du rayonnement synchrotron. En effet, l'intensité d'un tel rayonnement est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle d'une lampe à rayons X traditionnelle, ce qui offre un bon rapport signal sur bruit, et permet des expériences inabordables auparavant.

Cependant, elle présente de nombreux avantages qui font d'elle un outil d'analyse structural puissant. Les applications de la spectroscopie d'absorption X sont donc très nombreuses puisque tous les types de matériaux sont analysables et, presque tous les éléments qui les constituent. Parmi les applications les plus répandues, citons le suivi de réaction de catalyse, de l'évolution des interfaces liquide-solide en électrochimie, l'analyse des céramiques, des verres, des alliages métalliques, des polymères, des couches minces, de certains matériaux biologique ou d'intérêt pharmaceutique. Il est normal dans ces conditions que les techniques de spectroscopie d'absorption x soient devenues des moyens d'investigation très utiles à la recherche industrielle. [15]

III.2.L'étude de Spectroscopie d'absorption X de la matière dense et tiède:

En considérant l'état initial connu, l'absorption d'un photon permet de sonder l'état final de l'électron. Selon l'état de la matière étudiée (structure, densité, température...) et selon l'énergie du photon absorbé, l'état final varie considérablement. Il peut s'agir d'un état final lié, d'un état du continuum, d'un état complexe influencé par des atomes voisins, voire par l'organisation plus globale de la matière... Les caractéristiques des spectres d'absorption se retrouvent par conséquent fortement modifiées. Le principe de la spectroscopie d'absorption X pour trois types de milieux différents est schématisé sur la figure III.1.

1- Pour un solide, le spectre d'absorption X est composé de flancs d'absorption ; la densité élevée du milieu a pour conséquence la dégénérescence des électrons libres. Ceci fait apparaître une structure en bande au lieu de niveaux atomiques discrets. Dans le domaine des rayonnements X, nous n'observons alors plus des raies mais des flancs d'absorption correspondant au processus de photo ionisation, suivis d'un spectre continu décroissant avec l'énergie. A partir d'énergies seuil, des électrons liés peuvent être éjectés lors de l'absorption d'un photon X. On distingue ainsi les seuils (ou flancs) K, L, M, d'absorption. Ils correspondent à un électron issu des couches atomiques K, L, M... qui est éjecté dans le continuum. le spectre d'absorption près des seuils permet d'étudier, via la fonction d'onde du photoélectron éjecté, l'organisation atomique du milieu, sa température... En effet, la signature de cette fonction d'onde finale se retrouve dans des structures spectrales spécifiques dites XANES et EXAFS. Leur mesure résolue en temps doit permettre

Chapitre III : les applications

d'obtenir des informations sur la dynamique des structures électronique et atomique au sein de cristaux, de molécules.

2- alors que pour un plasma, nous observons des raies d'absorption en plus des flancs.

3- Pour la matière dense et tiède, état intermédiaire entre le solide et le plasma chaud, la densité est suffisamment importante pour que les corrélations ion - ion restent élevées et que les électrons libres soient fortement dégénérés (comparé à un plasma). Il est possible d'observer des raies d'absorption mais aussi des flancs d'absorption. La seule exploitation des raies d'absorption n'apporte qu'une information restreinte et ne peut pas suffire pour étudier l'ordre structurel de cet état. La température peut être aussi trop élevée pour conserver des structures cristallines ou ordonnées à longue portée. On peut néanmoins se pencher, comme pour les solides, sur l'exploitation détaillée des flancs d'absorption pour obtenir des informations sur l'ordre local.

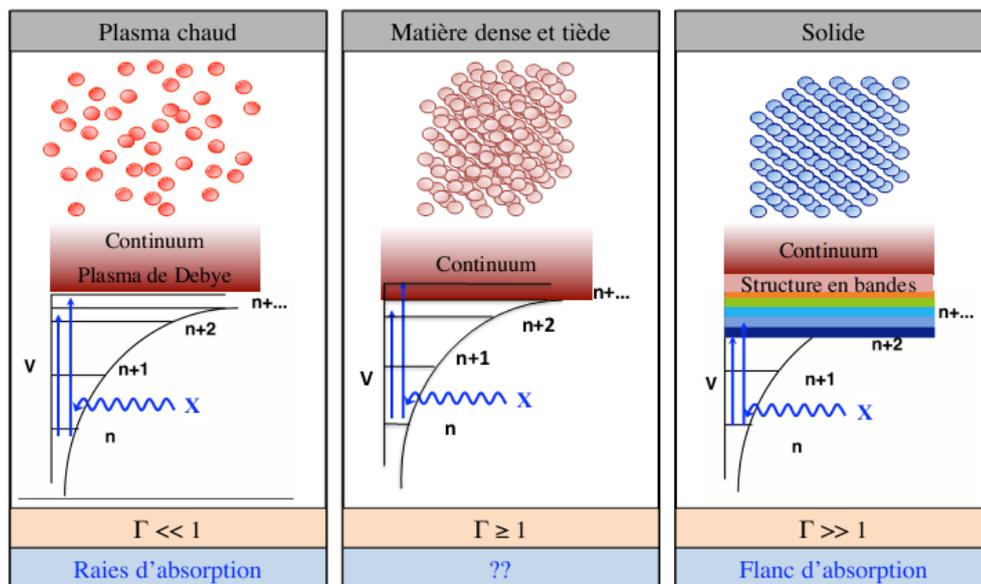


Fig.III.1 : Spectroscopie d'absorption X pour différents états de la matière, du solide au plasma.

III.3.Application dans les bâtiments et des travaux publics:

La caractérisation poussée de l'état chimique des ions à la surface d'ouvrages en béton ou métalliques est également étudiée par spectroscopie d'absorption x pour les problèmes de corrosion, de contamination et d'environnement. Cette technique permet de visualiser des structures en volume à l'échelle du micromètre, avec des applications pour l'analyse de la porosité, de la diffusion, et du vieillissement des matériaux ou encore de la répartition des constituants dans ces matériaux fortement hétérogènes.

Chapitre III : les applications

L'autre activité principale concerne le suivi des réactions chimiques et de l'observation de produits transitoires lors de la prise du ciment, l'objectif étant d'être capable d'agir sur la formulation et les additifs devant conduire aux spécifications requises.

III.4.application de la chimie:

Les techniques de spectroscopie d'absorption x permettent de suivre des réaction chimique en temps réel, à la fois la nature et l'état d'oxydation des réactifs, ce qui explique la forte activité concernant le développement de nouveaux catalyseurs dans tous les centres de rayonnement synchrotron. L'EXAFS est une technique de caractérisation très performante pour l'étude des matériaux catalyseurs. Cette méthode permet une description de l'ordre locale et donc une formulation de modèles structuraux de l'espace active constituées par des particules métallique dont la taille est de l'ordre du nanomètre. L'XANES peut être utilisés en complément de l'EXAFS pour déterminer l'état électronique des éléments sondés. Dans le cas des particules bimétallique supportées sur alumine, silice, zéolithe, il est possible par exemple de mettre en évidence directement les transferts électroniques entre un métal actif et un ajout normalement inactif en catalyse échanges qui peuvent modifier l'activité ou la sélectivité des catalyseurs.

Les plastiques, élastomères et composites sont également analysés au niveau de la structure moléculaire, pour suivre leur synthèse et mise en forme, comprendre leurs propriétés mécanique, ou encore contrôler leurs qualité, notamment au cours du vieillissement thermique ou lors de teste de fatigue. Les mêmes analyses peuvent être menées pour de nombreux produit du domaine de la chimie de spécialités : peintures, vernis, encres, colles, détergent, etc.

III.5.Topologie des surfaces et interfaces:

La spectroscopie d'absorption x peut être utilisée pour l'étude de surfaces et d'interfaces, et en la couplant avec la polarisation des faisceaux, on peut remonter à des informations concernant l'orientation et la structure des molécules constituant les surfaces ou interfaces. [15]

III.6.Applications par la cristallographie des protéines:

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) a été plus récemment mise en œuvre pour compléter l'étude par cristallographie des protéines. L'avantage de la XAS relève des données obtenues à partir d'un atome absorbeur, permettant ainsi d'obtenir des informations plus précises de la géométrie autour de cet atome absorbeur. L'analyse XAS offre ainsi la possibilité d'obtenir des informations à haute résolution, voire résolution subatomique. L'EXAFS par extension, permet

Chapitre III : les applications

de déterminer les longueurs des liaisons entre l'atome absorbeur et ses proches voisins avec une précision meilleure que celle obtenue en cristallographie.

La combinaison de la haute résolution de la XAS, technique applicable sur des protéines en solution et cristallisées, avec la cristallographie par rayons X, technique informant de la structure tridimensionnelle à haute résolution d'une molécule, peut donc s'avérer un outil puissant.

Alors que la cristallographie des métalloprotéines permet d'obtenir les coordonnées précises de tous les atomes les constituants, l'analyse XAS permet de s'affranchir d'une cristallisation des métalloprotéines, permettant aussi une mesure sur des protéines en solution, et d'atteindre une résolution subatomique, de l'ordre de 0.2 \AA , autour de l'atome absorbeur.



Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'intérêt présenté par la spectroscopie d'absorption de rayons x (XANES + EXAFS) réside dans le fait que cette technique, est parfaitement bien adaptée à l'étude de composés amorphe, des liquides, et des matériaux pas ou peu cristallisés puisque le XAS ne nécessite pas d'ordre à grande distance et permet d'obtenir des informations structurales locales autour d'un atome donné.

L'exploitation de la région EXAFS du spectre permis d'accéder à des données quantitatives sur le nombre de voisins et la distance interatomique moyenne entre l'atome absorbeur et les premiers voisins. L'analyse du XANES peut fournir des informations qualitatives sur la structure à moyenne distance, inaccessible par l'EXAFS.

L'EXAFS présente un avantage unique et essentiel par rapport à d'autres méthodes plus classiques comme la diffraction des rayons X ou de neutrons pour l'étude de structures de matériaux. la sélectivité de la mesure vis-à-vis de l'atome sondé (caractérisé par la valeur énergétique des seuils d'absorption propre à chaque élément chimique).



Références bibliographique

Références Bibliographique

[1] :F.GUEDIRA :connaissances de base de la spectroscopie .Um5a_fsr/ Filière SMC/ S4/ Module 14/ Cours de Spectroscopie/ Chapitre I. page 1

[2] : Gillet Steve.D.SC: chapitre 2 : la spectroscopie; Formation de Master en Sciences de L'Ingénieur Industriel – PackagingCours de Chimie Analytique et caractérisation des matériaux.1^{ère}année.Page 1

[3] :CatherineBessada: Etude structurale de sels fond d'intérêts nucléaires par RMN et EXFS haute température. Thèsepour obtenir le grade de : Docteur deUNIVERSITÉ D'ORLÉANSsoutenue le 23/10/2009,olivier PAUVERTpage47.

[4] : Rudolf O. Müller : spectroscopie Raman, Axe "Génie de procédés" .Centre SPIN. Ecole des mines de Saint-Etienne. Page 4.

[5] :Dr.claude d'uston : étude et validation d'une spectrométrie Gamma pour la mesure de la composition chimique des surfaces planétaires,Thèsepour l'obtention du grade de Docteur université Toulouse III.Soutenue le 18/12/2006.page 13.

[6] :Site :Fr.wikipedia.org/wiki/spectrométrie d'absorption x. le17/04/2014. 10 :30.

[7] :ValérieBrios, Christophe cartier dite moulin : charge de recherche CNRS.Michel ver daguer, professeur. Seuil d'absorption des rayons x : un outil de caractérisation indispensable en chimie de coordination.

[8] : Pr. Luonis chekour : élément de diffraction des rayons x et Travaux pratique, université mentouri de Constantine filière des sciences, département de physique (D.E.S physique- 4^{ème} année).page 39- 47.

[9] : Jean-Pierre Eberhart. Analyse structurale et chimie des matériaux. Bunod, paris, 1997, Bords paris, 1989 pour la 1^{ère}édition.

[10] : Mohamed bounif. modélisation et affinement des structures locales de matériaux désordonnés a base d'oxyde-hydroxyde de nickel par spectroscopie d'absorption des rayons x .université PARIS-EST. Spécialité: Matériaux-Modélisation-Environnement. Soutenue le 13/10 /2009.

[11] : Michal owiez A(1997)'EXAFS pour le MAC': a new version of an EXAFS data analyse code for the macintosh. (Chapitre II: la spectroscopie d'absorption x).page 32.

[12] :D. ThierryRoisnel : étude par la spectroscopie d'absorption de rayon x de quelque composé d'intercalation graphique d'halogénures métallique.Thèsedoctorat.L'université de Bordeaux I.Soutenule 25/11/1988.page 39-42.

[13] :technique d'ingénieure A6: analyse de la perte de couleur des peintures au smalt par spectroscopie d'absorption x.page RE 211-6.

[14]: J.J. REHR, J. MUSTRE DE LEON, S.I. ZABINSKY, AND R.C. ALBERS « Theoretical X-ray Absorption Fine Structure Standards » J. Am. Chem. Soc., 1991, Vol 113, p 5135.page 39, 40.

[15]:technique d'ingénieure A4: rayonnement synchrotron et application. Page P2 700v2-12, P2 700v2-28, P2 700v2-29, P2 700v2-30.

Résumé :

Ce mémoire est enregistré dans le cadre d'études théoriques sur la spectroscopie d'absorption des rayons x (XAS), aujourd'hui une méthode très répandue pour étudier la structure de la matière. Le principe de cette technique est de faire varier l'énergie d'un faisceau de rayons x incident entrant en interaction avec un échantillon et d'enregistrer l'évolution de la section efficace d'absorption en fonction de l'énergie : $\mu(E)$.

L'importance de la spectroscopie d'absorption des rayons x est dans leurs applications dans plusieurs domaines dans l'étude des matériaux. Qui seront aussi parmi les objectifs de notre mémoire.

Mots clés : spectroscopie d'absorption X (XAS).EXAFS.XANES.