

Spectroscopie d'absorption X : une technique locale au service des matériaux argileux

V. Briois¹

¹Synchrotron SOLEIL, URI-CNRS, Route Départementale 128, 91190 Saint-Aubin
Courriel : briois@synchrotron-soleil.fr

La spectroscopie d'absorption X repose sur la mesure du coefficient d'absorption d'un matériau traversé par les rayons X, selon la loi de Beer Lambert, à des énergies caractéristiques des éléments chimiques au sein du matériau, appelées seuils d'absorption. Elle met en œuvre l'excitation d'un électron de cœur de l'élément par absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ vers les niveaux électroniques vides et ce dans le cadre de la règle de sélection dipolaire électrique $\Delta\ell = \pm 1$.

Le spectre de la Figure 1 (a), enregistré au seuil K du chrome pour une phase hydroxyde double lamellaire (HDL), présente une brutale discontinuité du coefficient d'absorption à $E_0 = 5989$ eV, appelé seuil, qui correspond à l'excitation d'un électron $1s$ ($\ell = 0$) du chrome vers les états de symétrie p ($\ell = 1$). Ce spectre est communément divisé en deux régions : les structures de seuils ou *XANES* (X-ray Absorption Near Edge Structures) et les structures *EXAFS* (Extended X-ray Absorption Fine Structures). Le photoélectron est caractérisé par une énergie cinétique, $E_c = h\nu - E_0$. Pour de faibles valeurs de E_c , le photoélectron possède un long temps de vie, et donc un libre parcours moyen dans la matière de plusieurs dizaines d'angströms. Il peut alors être diffusé par des atomes localisés à grande distance de l'atome absorbant ou diffusé plusieurs fois par ses voisins proches : c'est le régime de diffusion multiple. La partie du spectre, qui s'étend de quelques eV en dessous du seuil à environ 50 eV au-delà du seuil comprenant éventuellement un pré-seuil, le seuil et le domaine de la diffusion *informations électroniques et stéréochimiques sur l'atome absorbant* multiple constitue le spectre *XANES*. Pour des valeurs de E_c plus élevées, la durée de vie du photoélectron est faible et les processus de diffusion simple sont majoritaires. Cette région qui s'étend de 50 eV à 1000 eV ou plus au-delà du seuil est appelée spectre *EXAFS*. Son analyse permet d'accéder par Transformée de Fourier à une Pseudo-Fonction de Distribution Radiale autour de l'atome absorbant (Figure 1b) dans l'espace des distances donnant accès au nombre de voisins, leurs natures chimiques, les distances atome absorbant-voisins et le désordre dans les couches de voisins, soit des informations sur la *structure locale autour de l'atome absorbant*. Ainsi la première contribution intense de la Figure 1(b) correspond à la première sphère de coordination de 6 atomes d'oxygène autour du Chrome et la seconde aux seconds voisins cationiques dans la structure HDL, ici le zinc, toutes deux modélisables dans une approche de diffusion simple. Dans le cas de géométrie lamellaires type HDL, des effets de diffusion multiple sont exacerbés pour la contribution P_4 par l'alignement des cations éloignés avec l'atome absorbant.

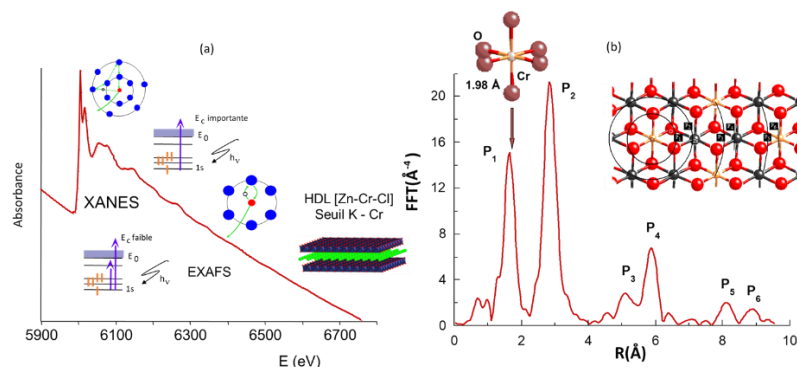


Figure 1. (a) Spectre d'absorption enregistré au seuil K du Chrome d'une phase hydroxyde double lamellaire [Zn-Cr-Cl] et (b) Pseudo-Fonction de Distribution Radiale de son signal EXAFS.

Dans ce cours, nous présenterons les fondements physiques de la technique, le principe de son analyse et de sa mise en œuvre avant d'illustrer ses atouts pour l'étude des matériaux par quelques exemples d'études impliquant des matériaux lamellaires synthétiques ou naturels.