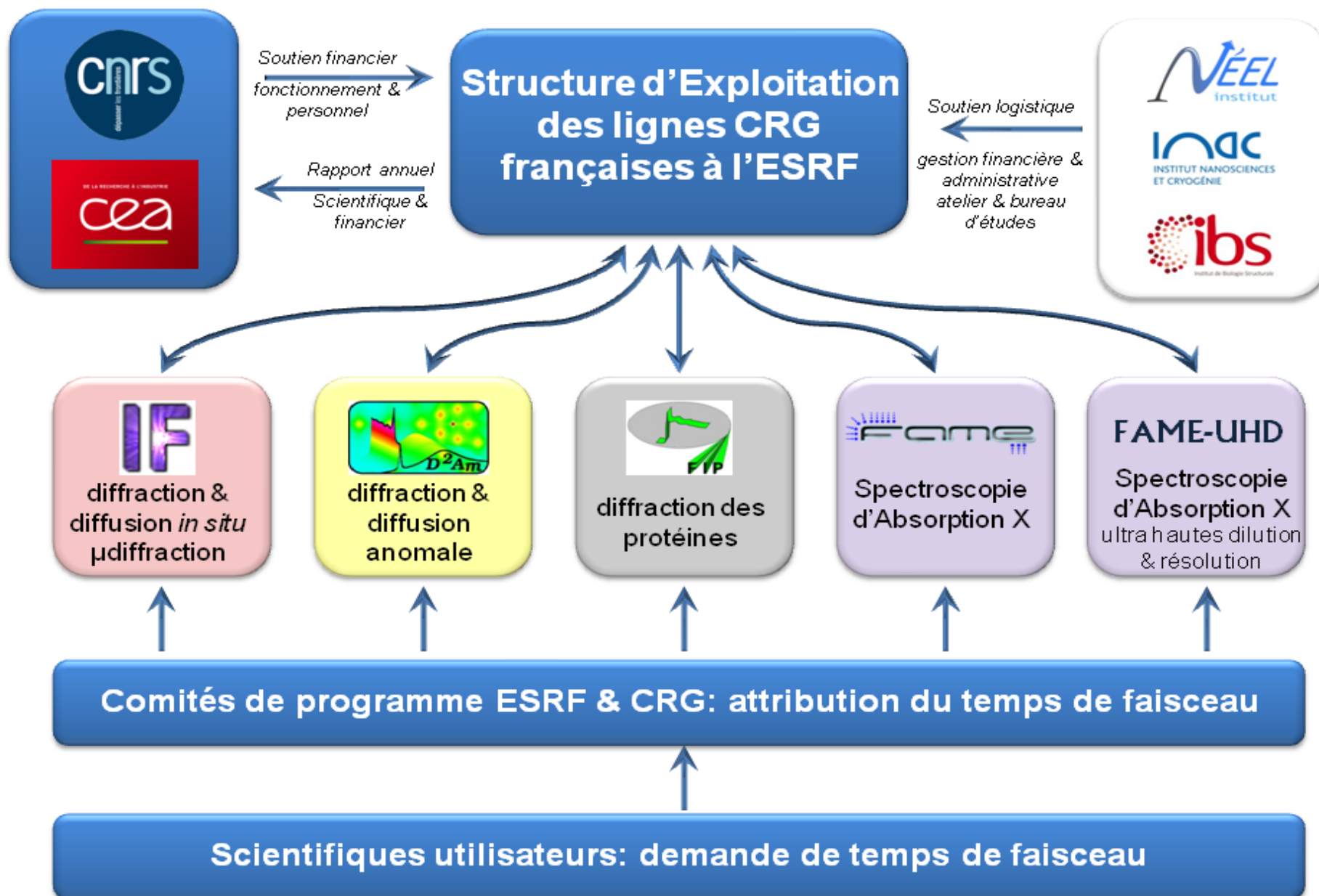




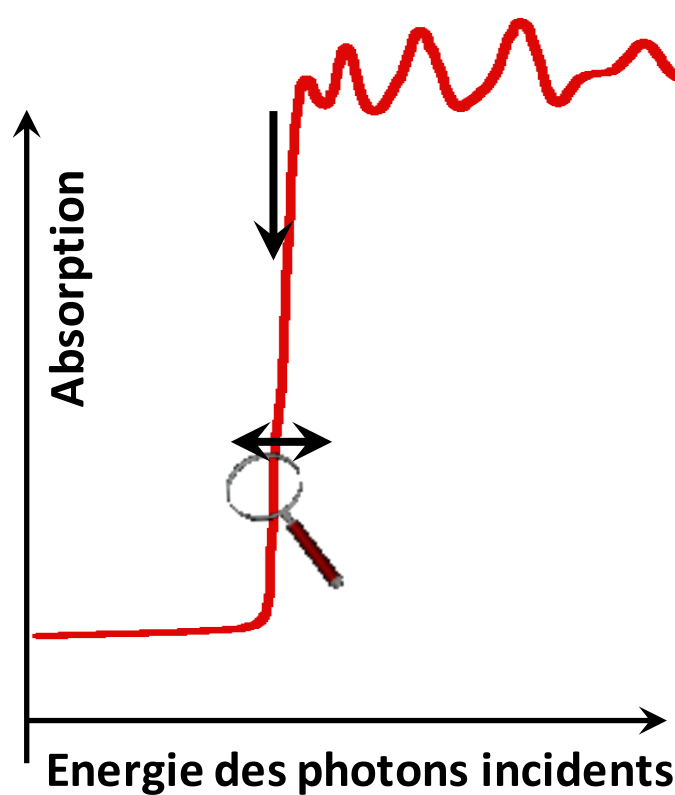
J.-L. Hazemann
Institut Néel, CNRS Grenoble



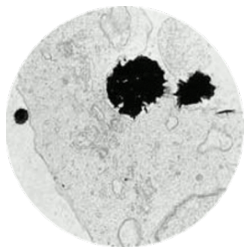
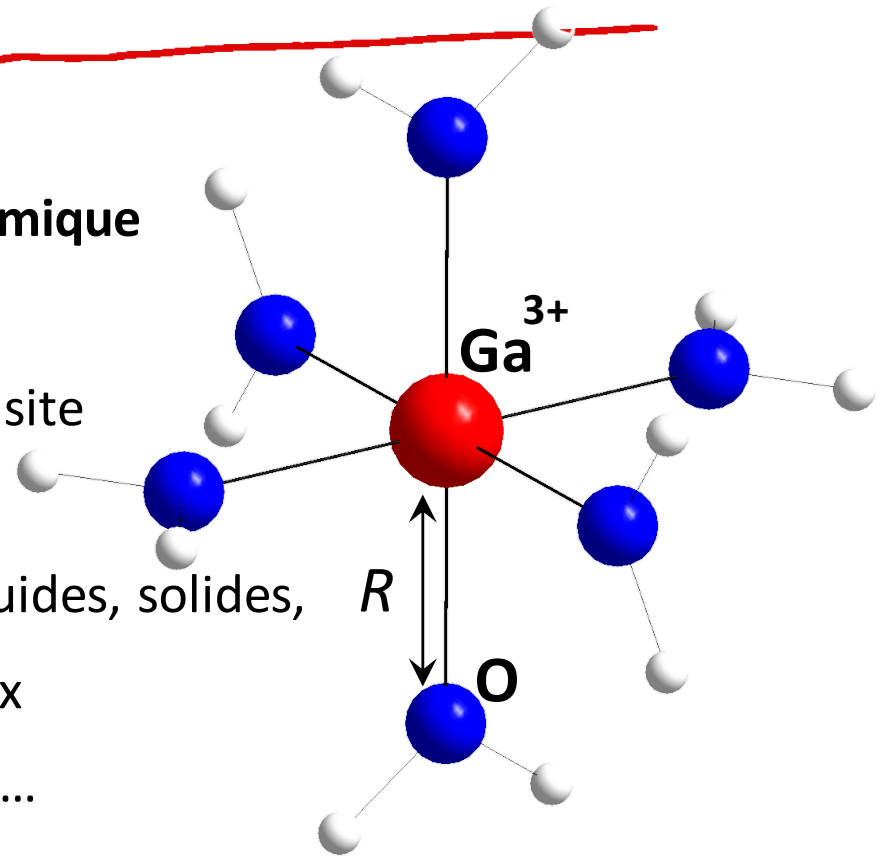
Haute dilution et haute résolution en spectroscopie d'absorption X dans le domaine de l'environnement et les géosciences: état de l'art et nouvelles perspectives sur la ligne FAME à l'ESRF



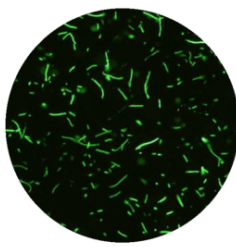
X-ray Absorption Spectroscopy



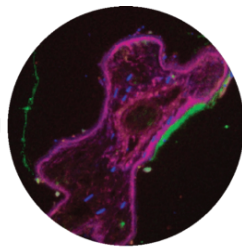
- ✓ sélectivité chimique
- ✓ valence
- ✓ géométrie du site
- ✓ ordre local
- ✓ analyse de liquides, solides,
- ✓ nanomatériaux
- ✓ In situ, HT, HP, ...



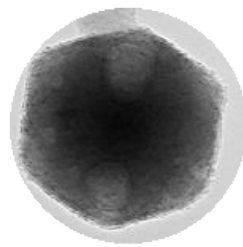
cellule



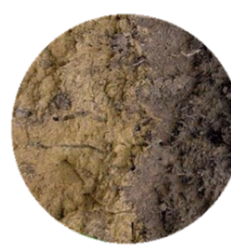
bacterie



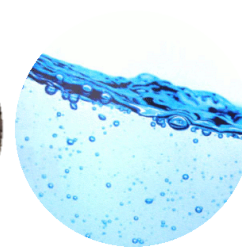
plante



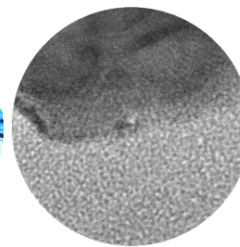
nanoparticule



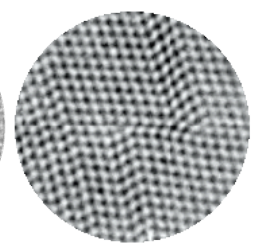
sol



liquide



amorphe



crystal

Eléments sondés

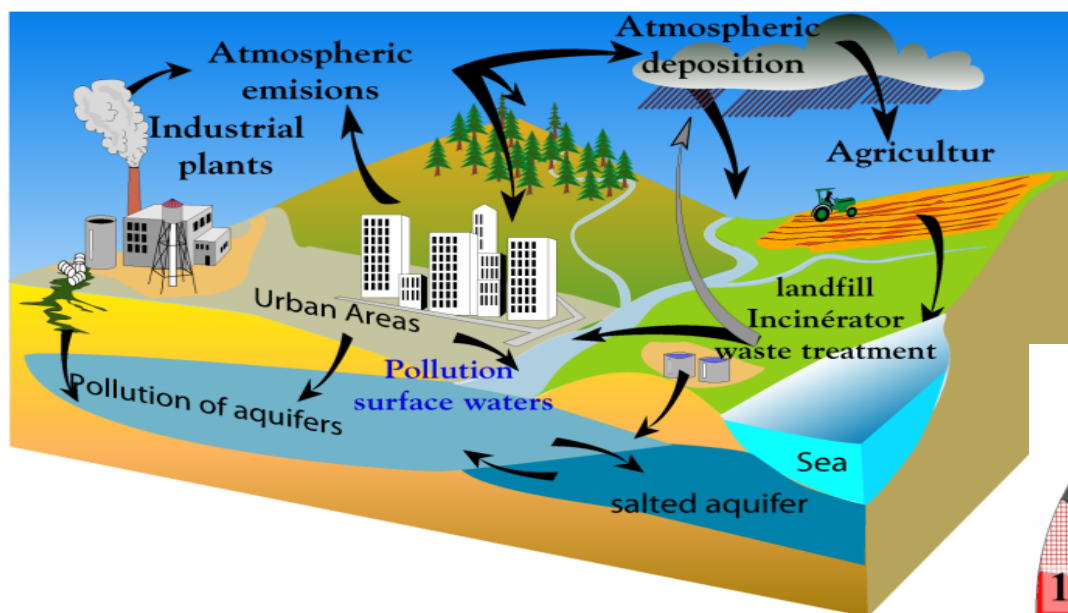
[4 - 40keV] seuil d'absorption K et L₃

	I																VIII	
1	1 H																2 He	
2	3 Li	4 Be										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	* 	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	** 	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Uuu	112 Uub		114 Uuq		116 Uuh		118 Uuo

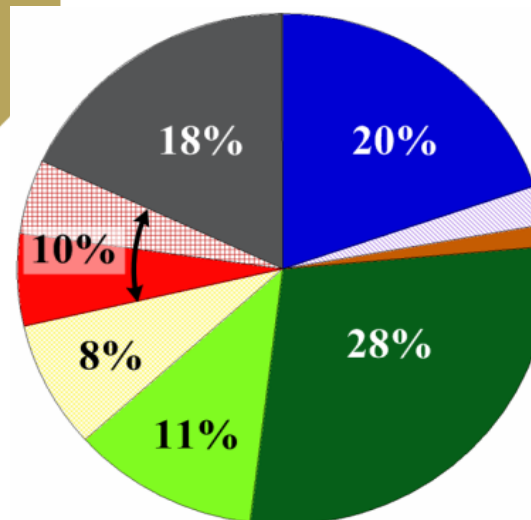
* 6	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
** 7	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

The French Absorption spectroscopy beamline in Material and Environmental sciences

Domaines Scientifiques



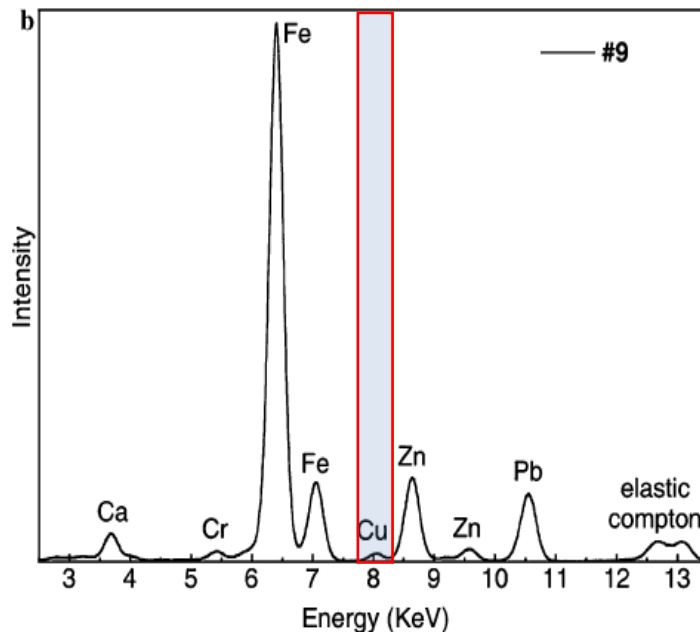
50% science environnementale
 20% géochimie
 15% physique
 10% chimie
 5% science de la vie



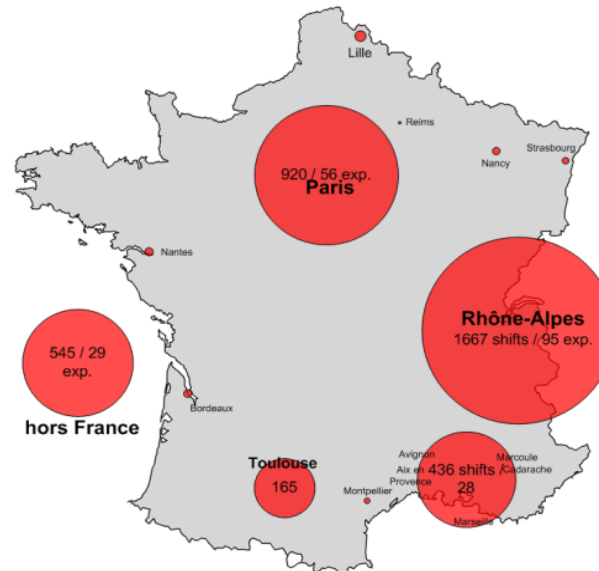
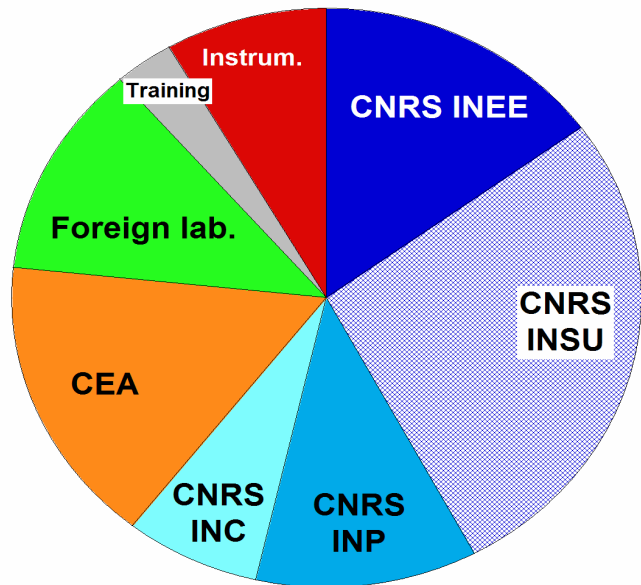
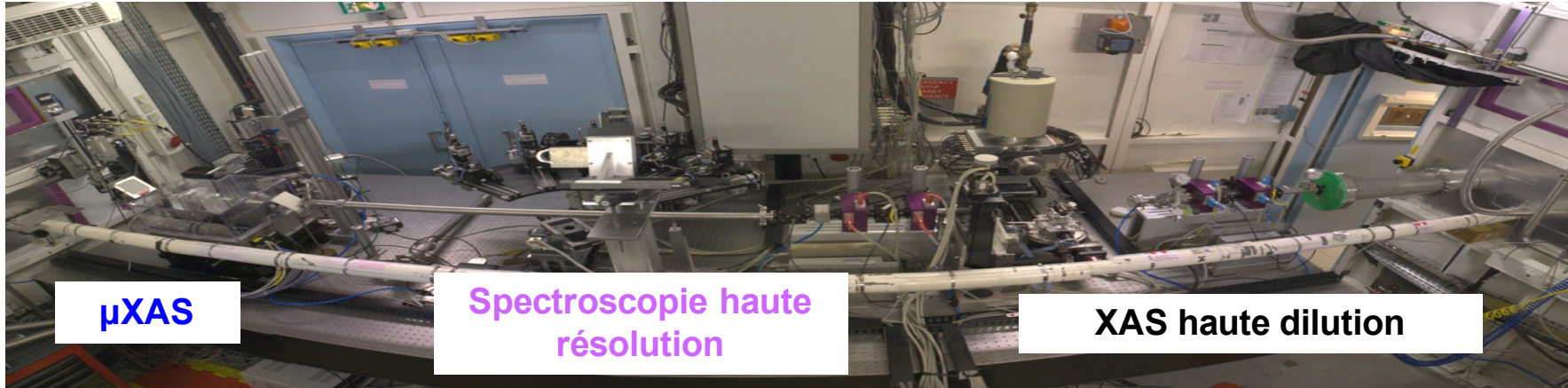
- Hydrothermal fluids
- Mineralogy
- Archeology
- Geochemistry and soil
- Geochemistry and biology
- Biology
- Catalysis
- Electrochemistry
- Physic and material sciences

Contexte: expériences XAS sur échantillons naturels

- Élément étudié: faible concentration
- Matrice: signaux parasites majoritaires
 - ➔ Flux maximum sur l'échantillon
 - ➔ la taille minimum du faisceau
 - ➔ Optimisation de la mesure en fluorescence



Stations d'expériences



Utilisateurs Nationaux & Internationaux

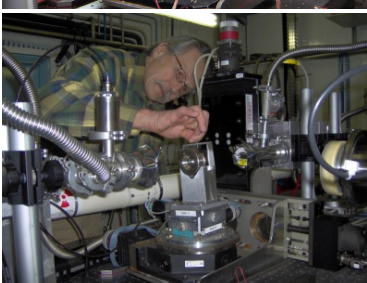
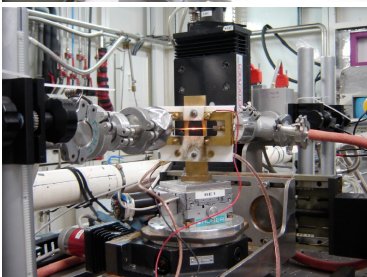
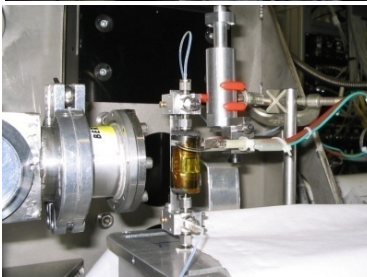
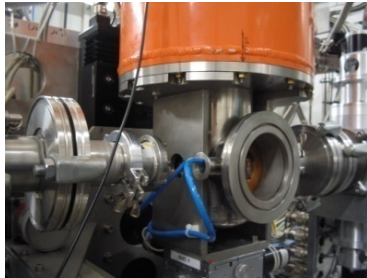
150 publications
40 séminaires invités
55 thèses et HDR

Période 2005-2012

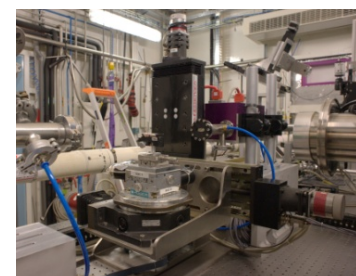
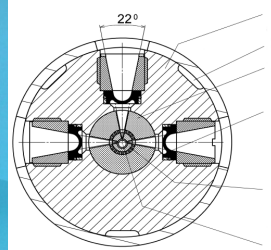
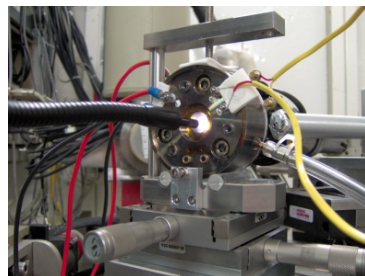
Ecole de formation depuis 2004 (A.N.G.D. or ANF CNRS)



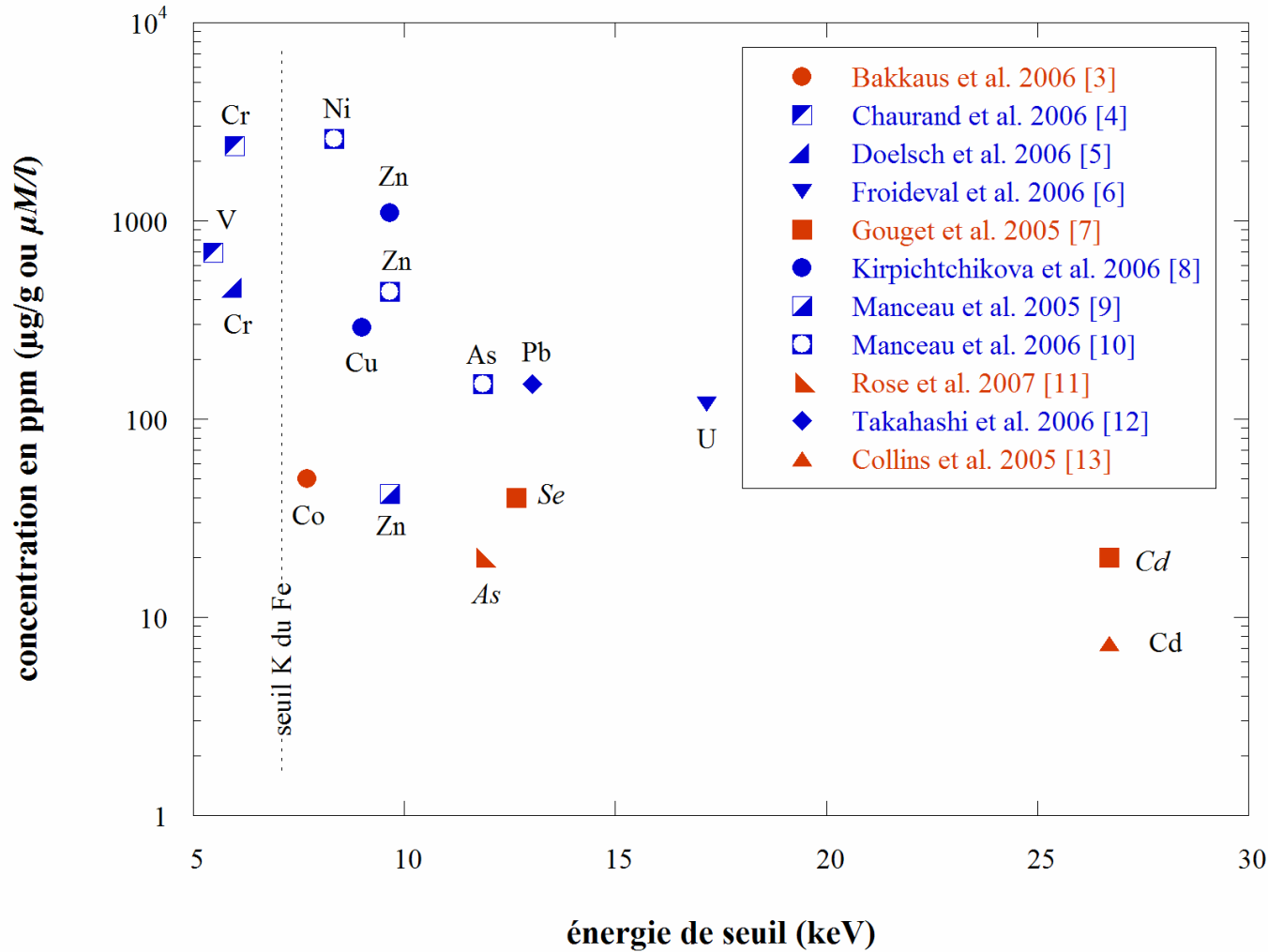
Environment Echantillon



- Basse température 5K
 - Limitation des effets d'irradiation (biologie, sciences environnementales...)
 - Transition de phase (Science des matériaux...)
- *Etude in operando* en catalyse, et électrochimie (T° + gaz)
- Four haute température
- Haute pression (DAC, cellule hydrothermale...)
- Tête goniométrique



Limite de concentration



**Limite de mesure
EXAFS**

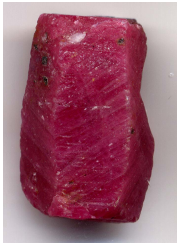
**Echantillons
« sciences de la
terre »**

Limite ~100-200ppm

**Echantillons « sciences
de la vie »**

Limite ~10-20ppm

Le chrome Cr³⁺ en impureté dans les minéraux et leur couleur



Rubis
 α Al₂O₃:Cr³⁺



Grenat pyrope
Mg₃Al₂Si₃O₁₂:Cr³⁺



Spinnelle rouge:
MgAl₂O₄:Cr³⁺



grenat grossulaire
Chromifère Ca₃Al₂Si₃O₁₂:Cr³⁺



Emeraude
Be₃Al₂Si₆O₁₈:Cr³⁺



Concentration en Cr³⁺



Rubis
Al Cr₂O₃

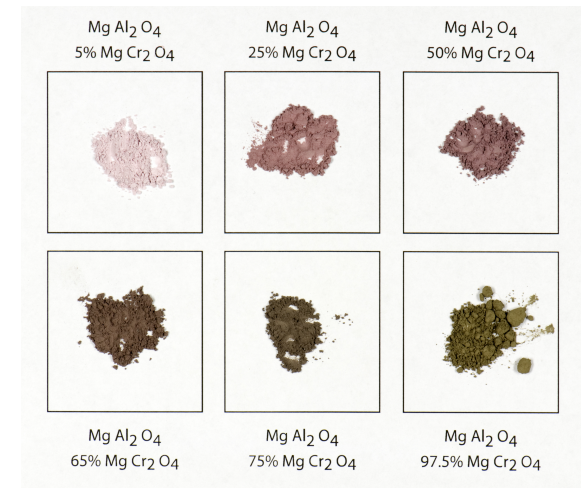
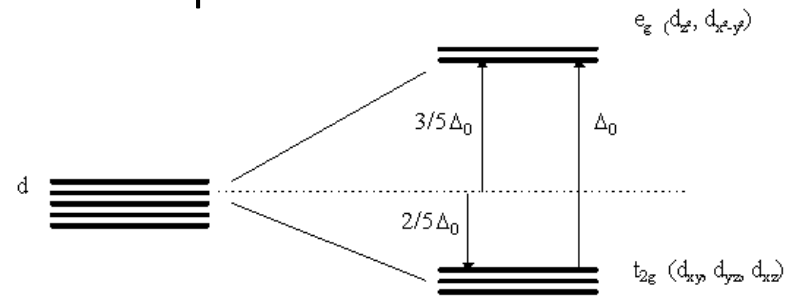


Grenat pyrope
Mg₃Cr₂Si₃O₁₂:Cr³⁺



Spinnelle vert:
MgCr₂O₄

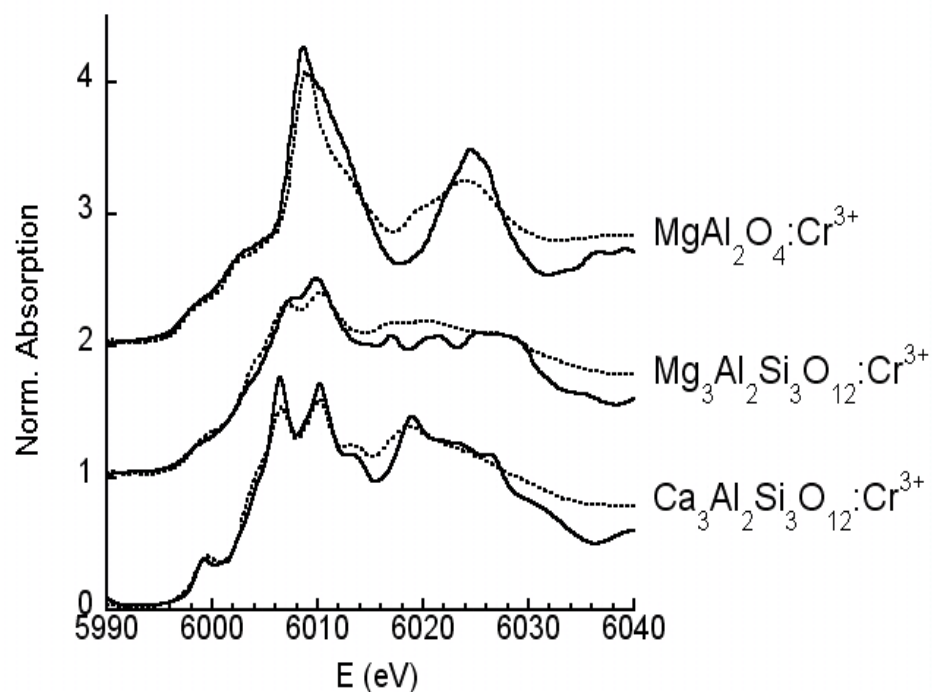
explication classique
Champs cristallin et distance Cr-O



Cependant: n'explique pas l'évolution
le long des solutions solides

Spectroscopie d'absorption X et calculs DFT

EXAFS : Cr-O équivalente le long de la solution solide



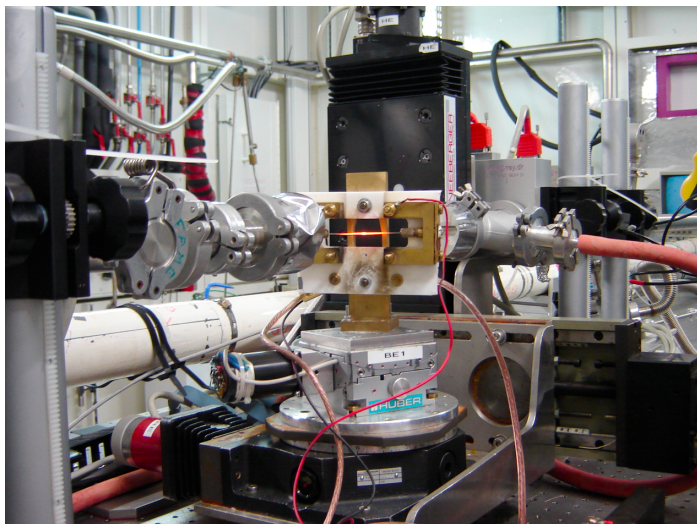
Spectres XANES + calculs DFT indiquent la deuxième sphère de coordination du Chrome (c.a.d. les cations divalents comme Mg²⁺ or Ca²⁺ ont une influence sur:

- 1) La distance Cr-O
- 2) la structure électronique de la liaison chimique Cr-O

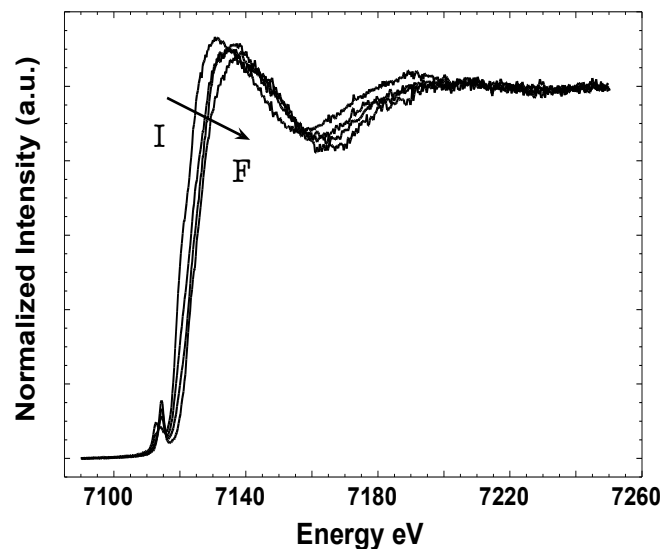
Juhin A., Calas G., Cabaret D., Galois L., Hazemann J-L. (2007) *Physical Review B* **76** 054105

Juhin A., Calas G., Cabaret D., Galois L., Hazemann J-L. (2008) *American Mineralogist* **93** 800-805

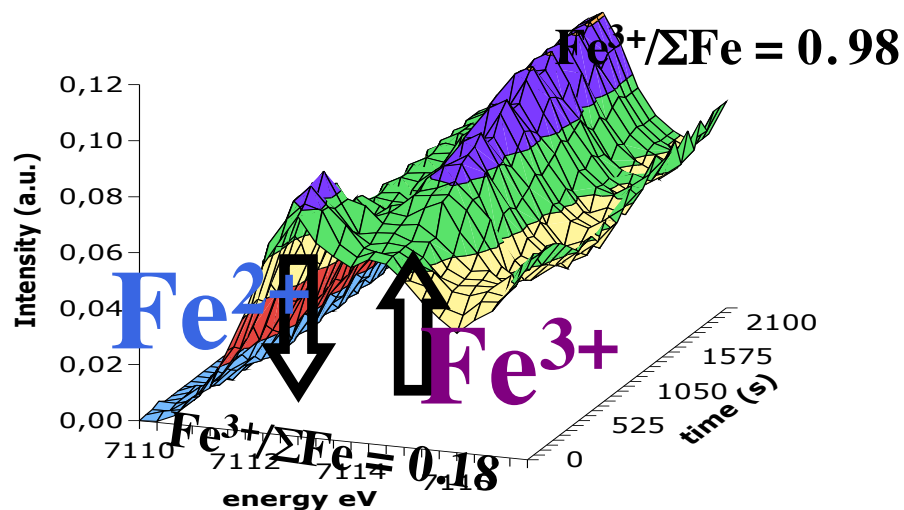
Etude cinétique in situ par Spectroscopie d'absorption X de verres borosilicatés pour la vitrification des déchets nucléaires: influence de la substitution de Na par Ca ou B



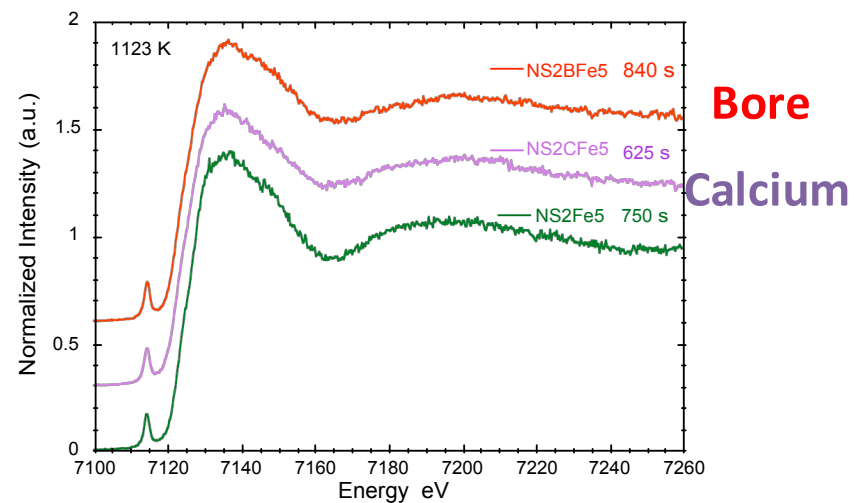
Dispositif expérimental



Etats initial et final

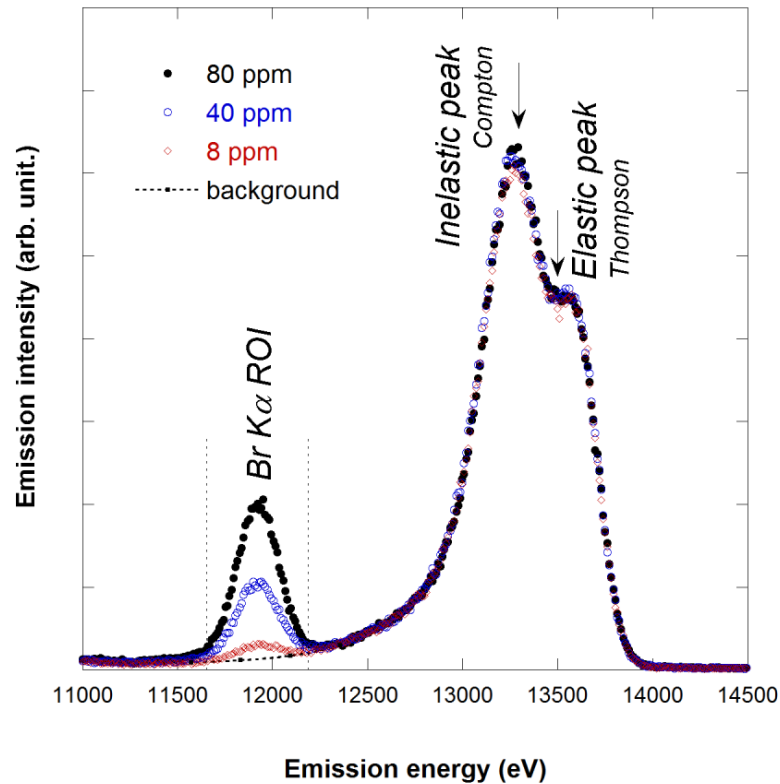


Evolution au cours du temps

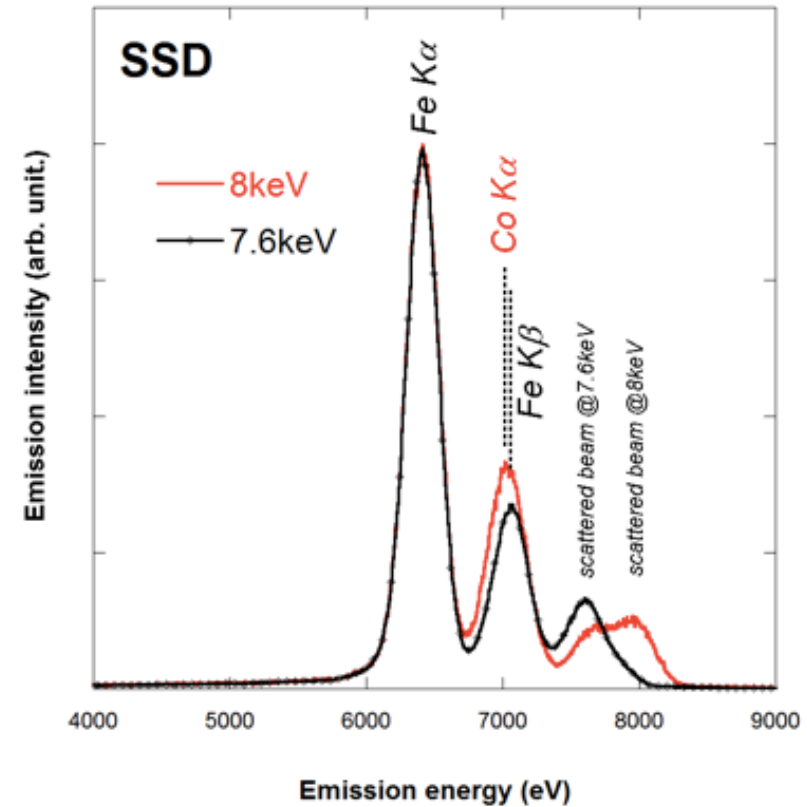


Le Bore ralentit l'effet redox

Les limites actuelles des détecteurs



Br en solution aqueuse



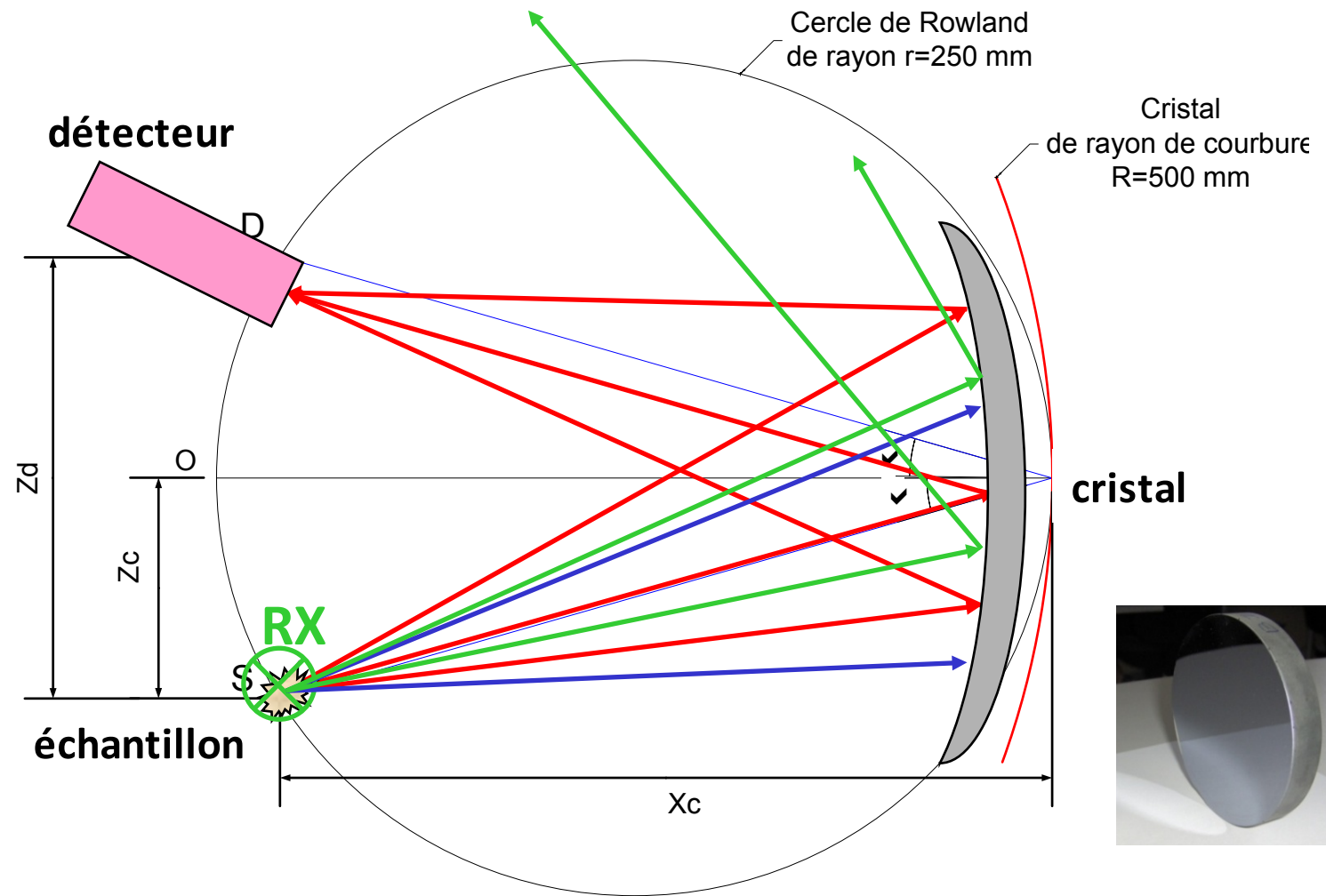
Co(1000 ppm) adsorbé sur de la goethite

- Superposition des signaux de fluorescence et autres
- Difficulté intrinsèque pour diminuer la limite de détection en dessous de la dizaine de ppm

exploitation des expériences XAS

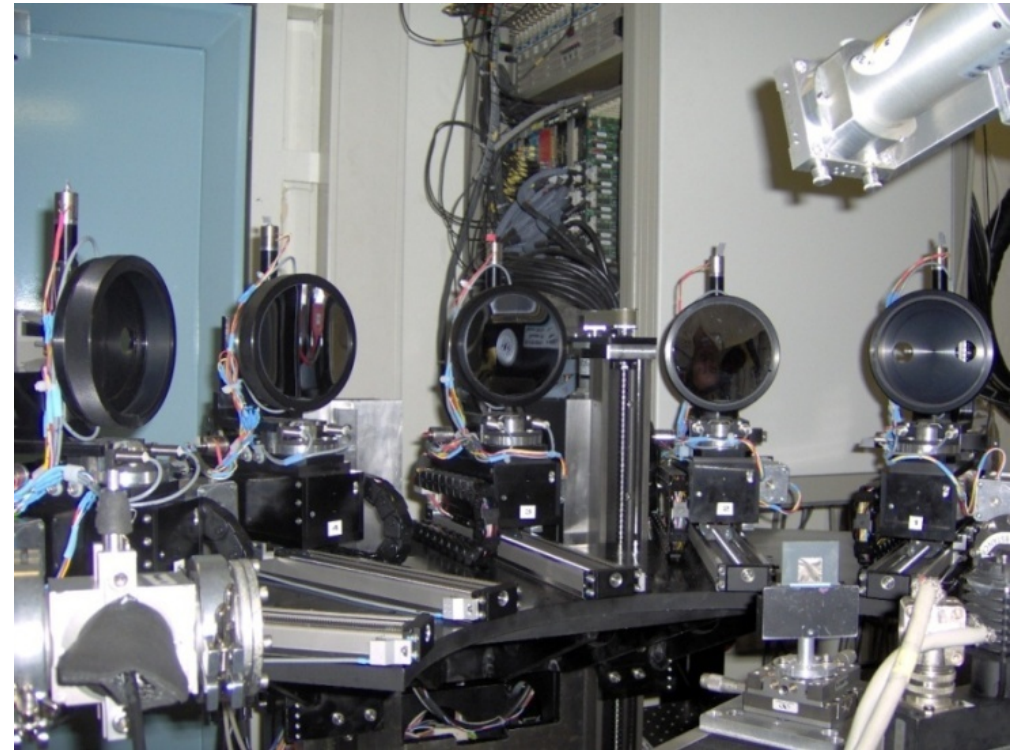
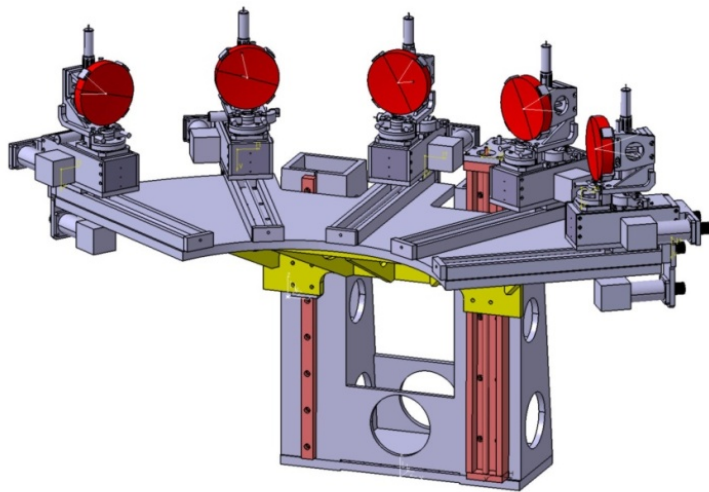
- Calculs de structure électronique, XANES...
 - de + en + de codes
 - de + en + « user-friendly »
- Mesures expérimentales doivent être de mieux en mieux résolus en énergie
 - Résolution des photons incidents
 - Résolution de la détection

Mesures en fluorescence par cristal analyseur



Développement d'un spectromètre multi-analyseurs sur FAME

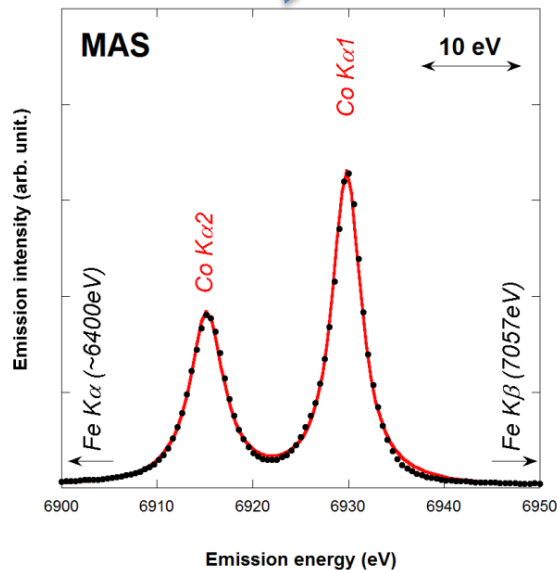
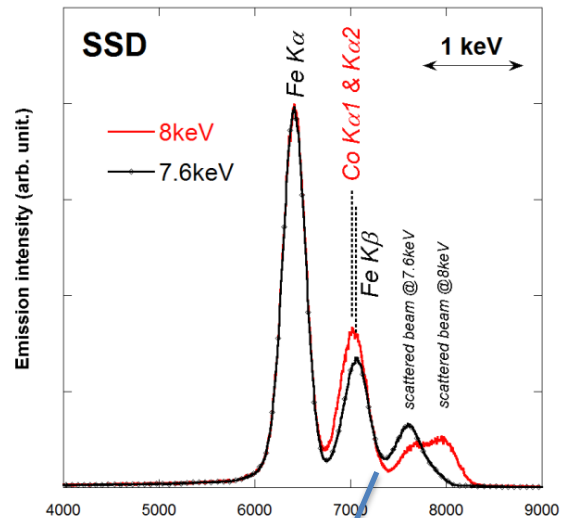
- 5 cristaux
- Résolution en énergie: ~ 1 eV



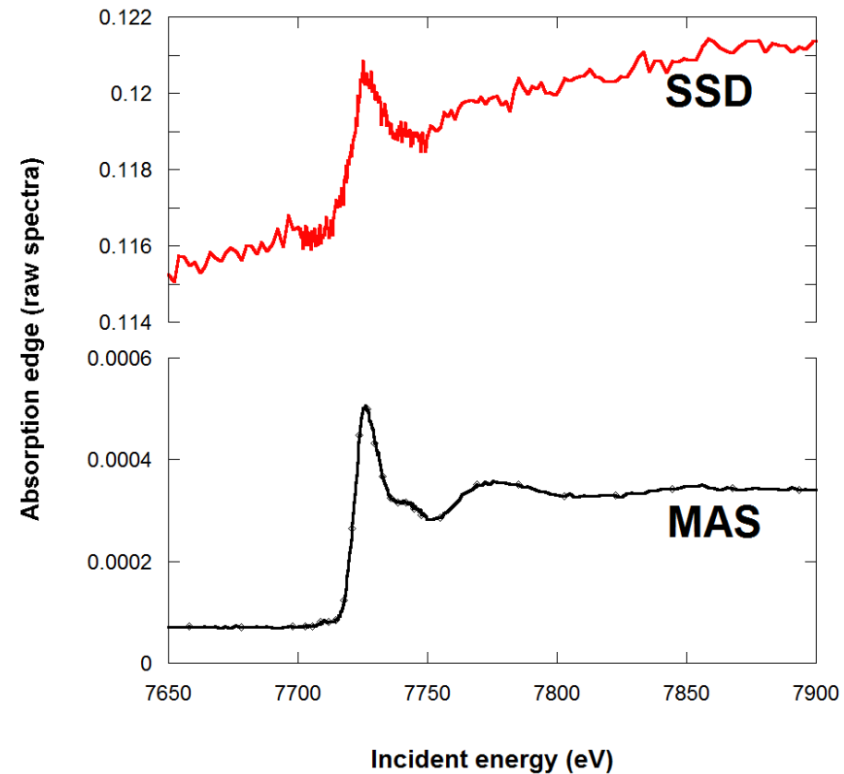
Hazemann et al. High-resolution spectroscopy on an X-ray absorption beamline (2009) *J. of Synchrotron Radiation*

Llorens et al. High energy resolution five-crystal spectrometer for high quality fluorescence and absorption measurements on an X-ray Absorption Spectroscopy beamline (2012) *Review of Scientific Instruments*

Spectromètre à Cristaux Analyseurs



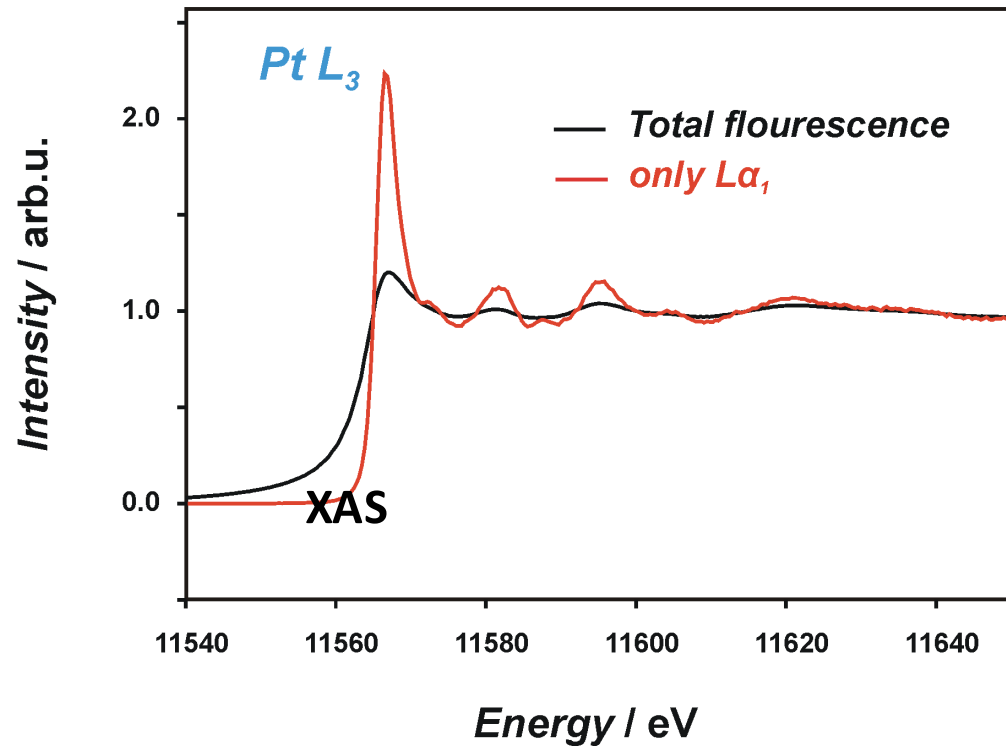
Ex: Co adsorbé sur de la goethite (1000 ppm)



Possibilité de séparer des contributions « proches »

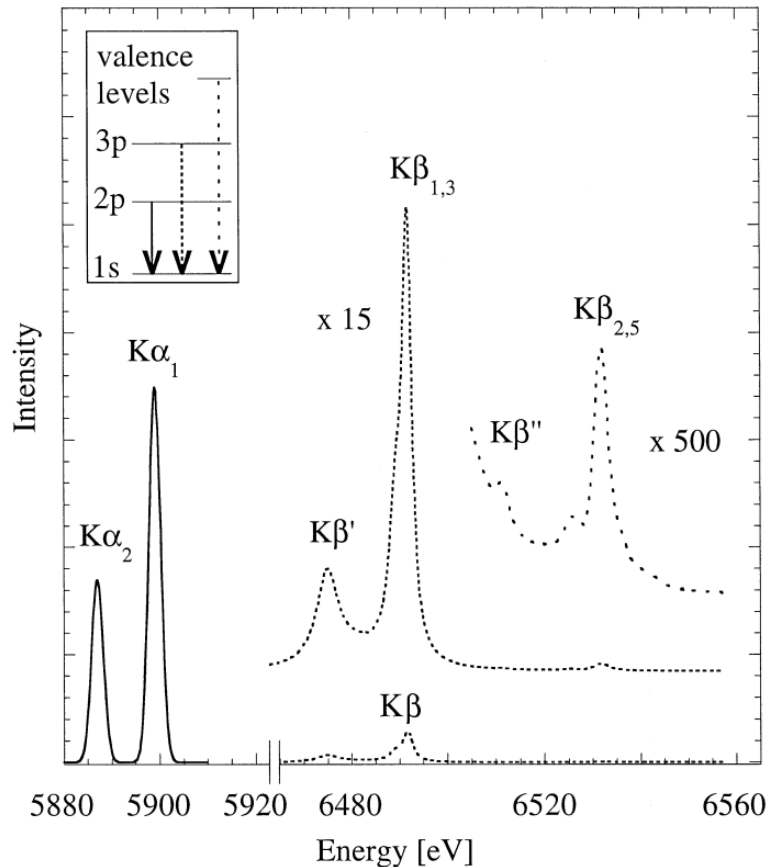
Meilleure résolution des structures XANES

Absorption



$$\Gamma_{L3} = 5.3 \text{ eV} \lesssim \Gamma_{CEE} = 2.2 \text{ eV}$$

Spectre d'émission (XES)



► Electronic transitions

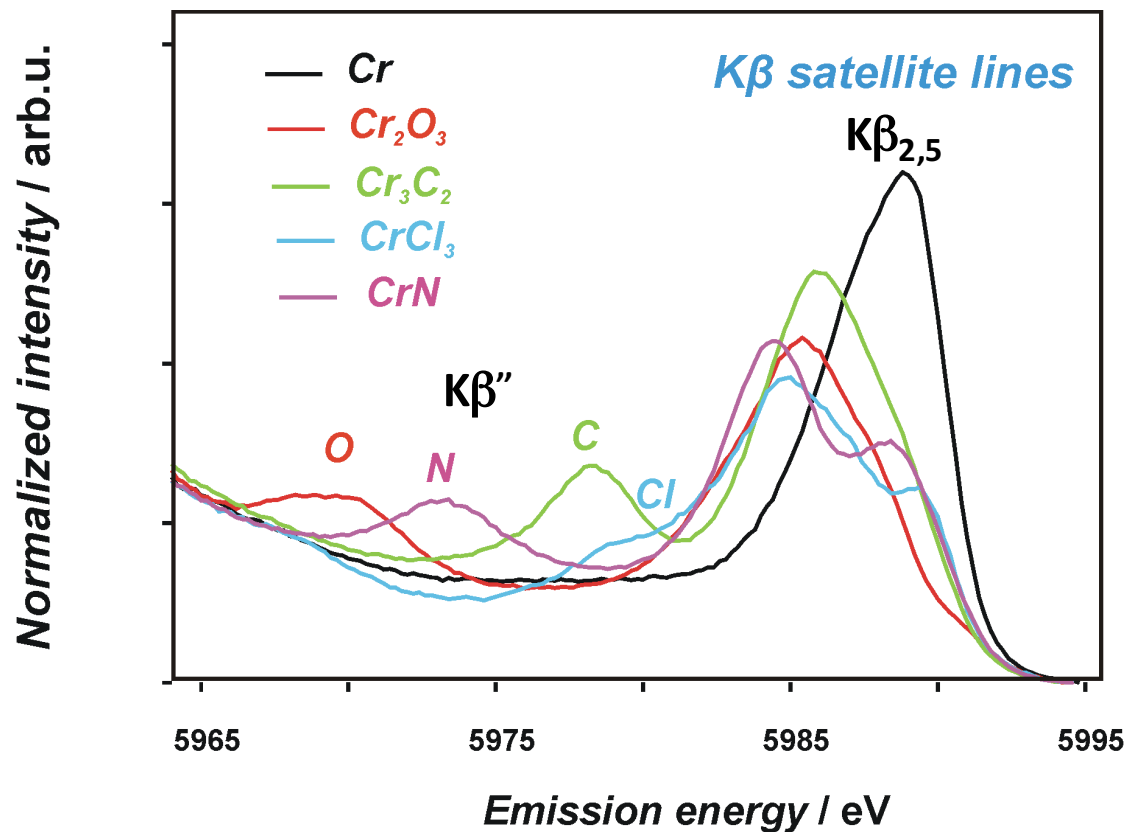
- $K\alpha_1$ $2p_{3/2} \rightarrow 1s$
 - $K\alpha_2$ $2p_{1/2} \rightarrow 1s$
 - $K\beta_1$ $3p_{3/2} \rightarrow 1s$
 - $K\beta_3$ $3p_{1/2} \rightarrow 1s$
 - $K\beta'$ spin orientation
- $K\beta_2$ $4p \rightarrow 1s$
 - $K\beta_5$ $3d \rightarrow 1s$
 - $K\beta''$ $2s_{\text{ligand}} \rightarrow 1s_{\text{metal}}$

► Sensibilité chimique

► Identification du type de ligand

Spectre d'émission

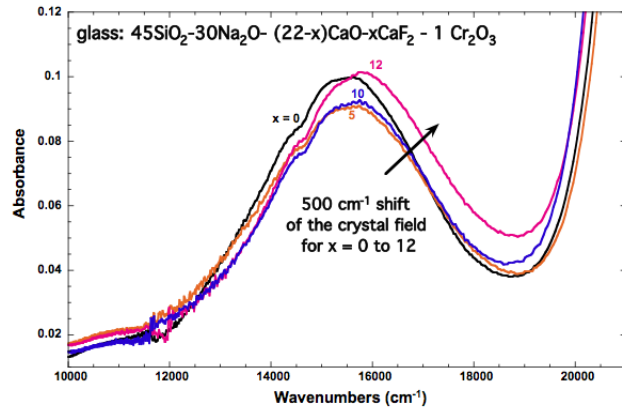
Sensibilité à la nature des ligands



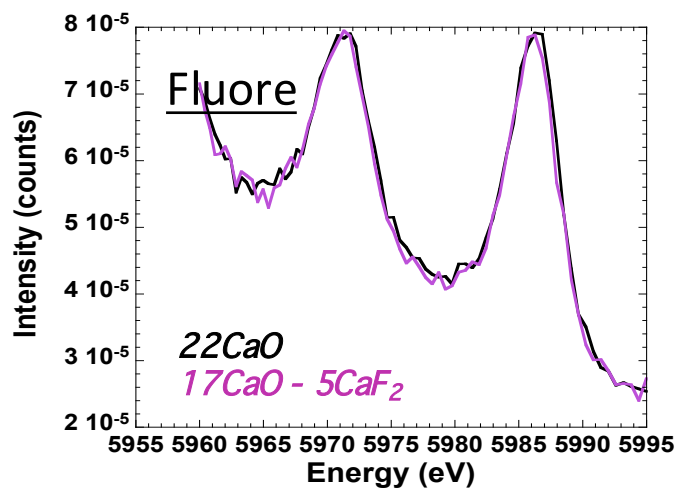
Seuil K du Cr

Vitrocéramique oxysulfure/oxyfluorure à faible énergie de phonon dopés au Cr

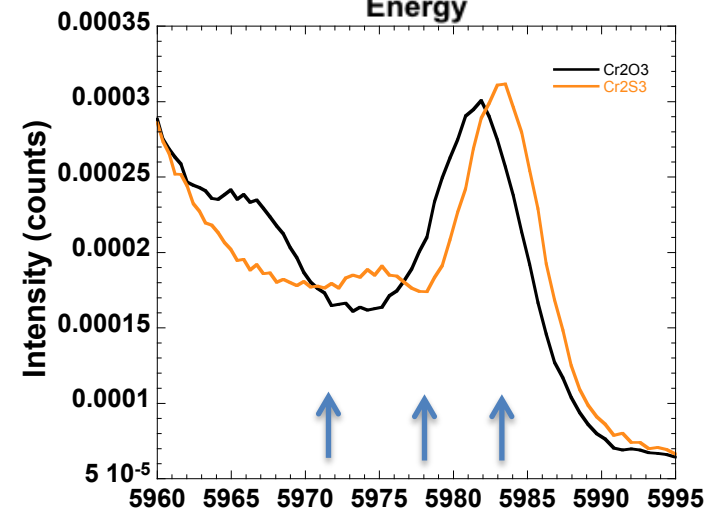
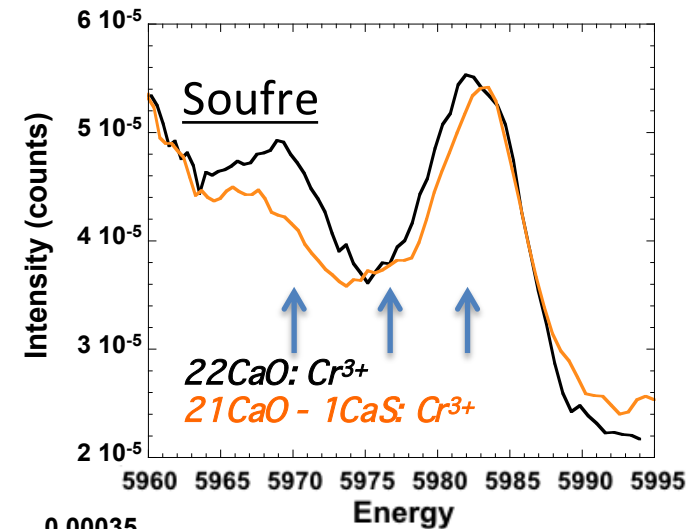
Questions: quelle est la nature des ligands autour de Cr (0,05 mol Cr₂O₃)



Absorption optique suggère un effet du ligand (O,S,F) sur l'environnement de Cr

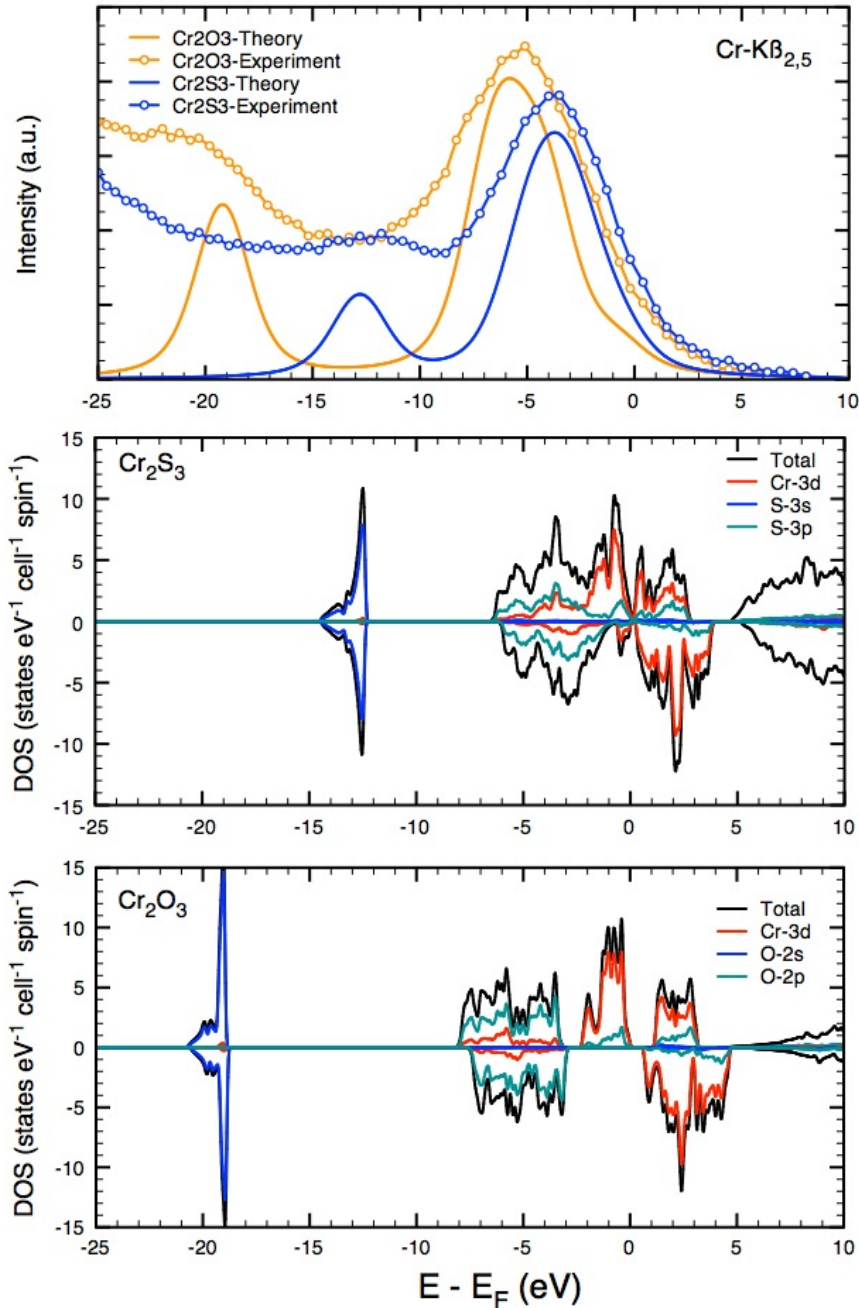


Raies d'émission Kβ'' and Kβ2.5 de Cr



Références cristallines : Cr₂O₃ Cr₂S₃

$K\beta''$ $K\beta_{2.5}$



Calculs DFT reproduisent parfaitement l'expérience

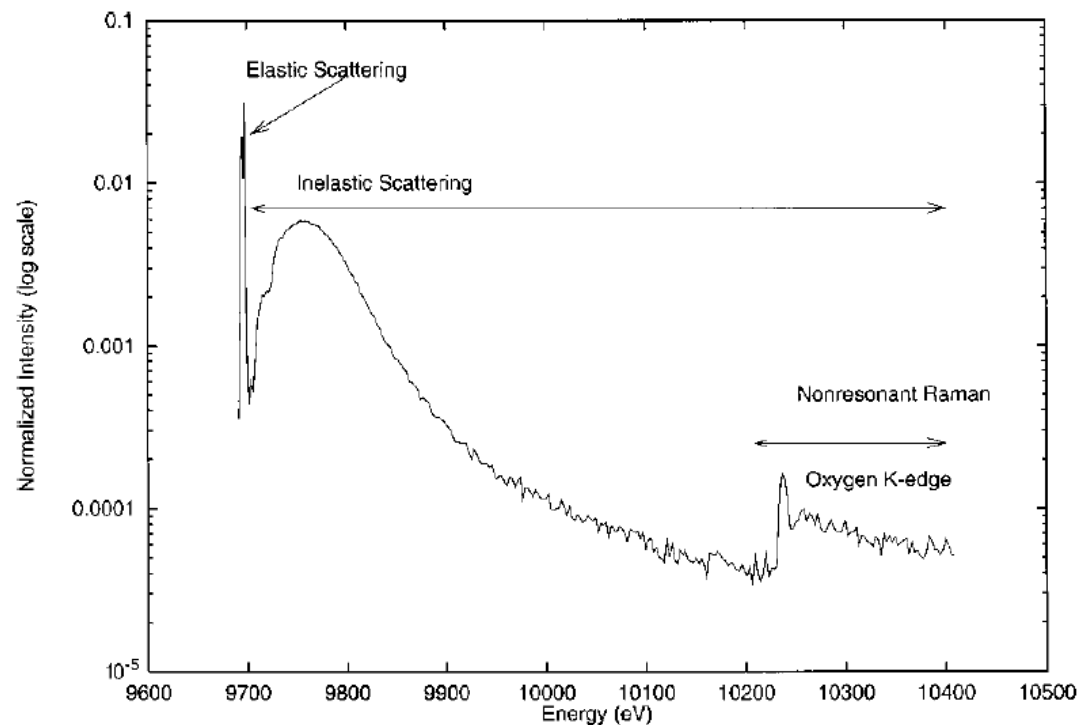
Ils montrent que :

- $K\beta''$ transitions entre les orbitales du Cr hybridées avec les états 3s de S ou 2s de O
- $K\beta_{2.5}$ transitions entre les orbitales du Cr hybridées avec les états 3p de S ou 2p de O

IMPMC (Paris) Benjamin Cochain, Laurent Cormier, Guillaume Radtke
ANR GCWEB

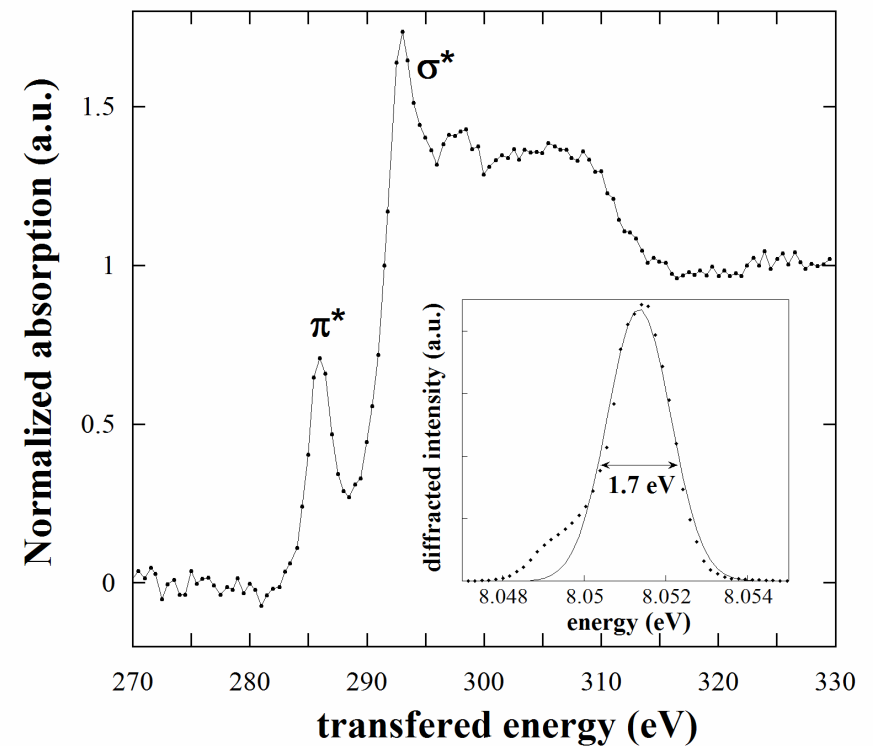
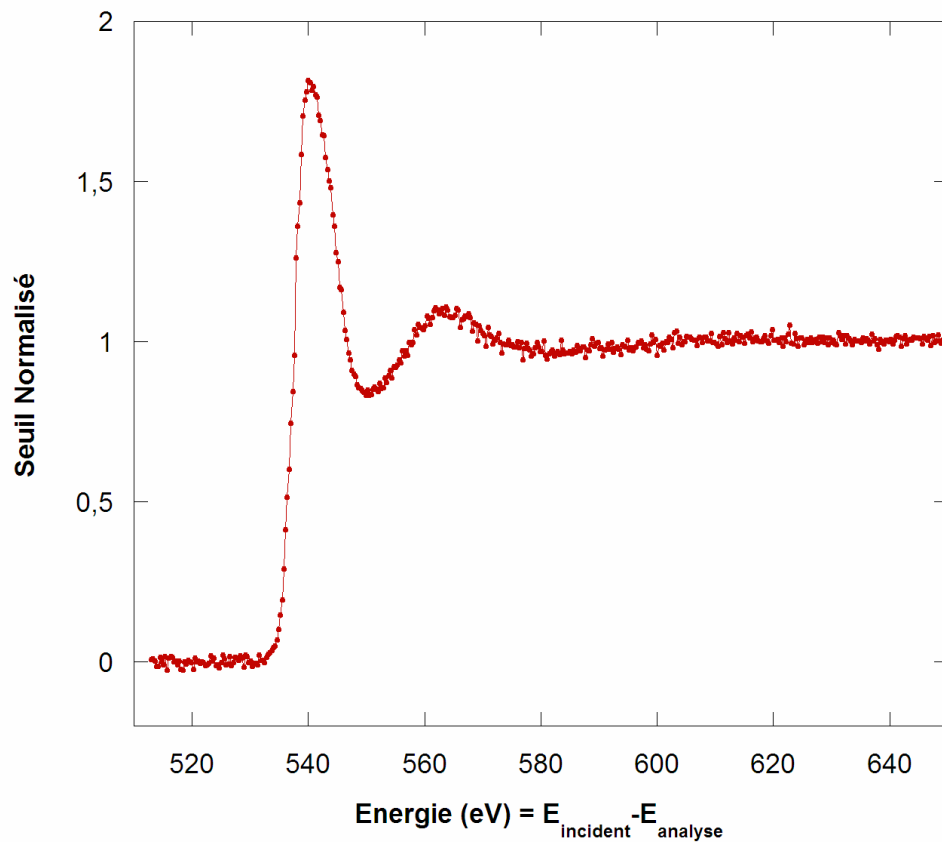
Mesures en fluorescence: mesures du profil Inelastique

- Photons incidents d'énergie E
- Diffusion inélastique des photons: $E_{\text{inél.}} < E$
- Energie transférée: $E - E_{\text{inél.}}$
- Si $E_{\text{transf.}} = \text{niveau d'énergie}$
 - ✓ seuil d'absorption
 - ✓ pour les él^{ts} légers



Mesures en fluorescence: mesures XRS à 10 keV

- Seuil K de l'O de l'H₂O Seuil K du carbone



La spectroscopie haute résolution

- Intérêts immédiats: la très haute dilution
 - Très bonne sélectivité des raies de fluorescence
 - d'un même élément ($K_{\alpha 1} / K_{\alpha 2} \dots$)
 - de plusieurs éléments
 - Pas de saturation due à une fluorescence « parasite »
- Dans un deuxième temps: nouvelles sensibilités
 - Résolution en énergie
 - Haute Résolution ($< \Delta E_{1s}$), meilleure sensibilité au XANES
 - Spectres d'émission séparation des ligands proches
 - Possibilité de faire des mesures des éléments légers

Quelques dates...



- 1^{er} septembre: dépôt de projet ESRF
- 15 septembre: dépôt de projet CRG via SOLEIL
- 15 février: dépôt de projet CRG via SOLEIL
- 1^{er} mars: dépôt de projet ESRF

<http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM30B>

