



Potentialité de la spectroscopie d'absorption des rayons x tendre pour l'étude structurale des verres



N. Trcera, D. Vantelon, B. Lassalle, C. Rivard
P. Lagarde, D. Roy

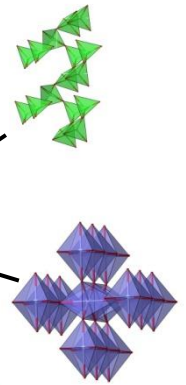
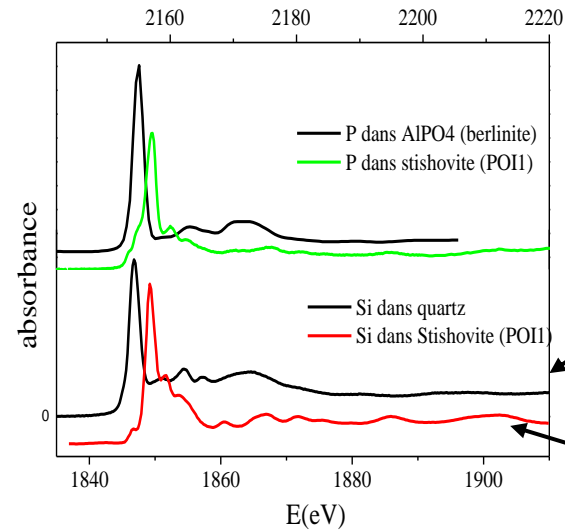
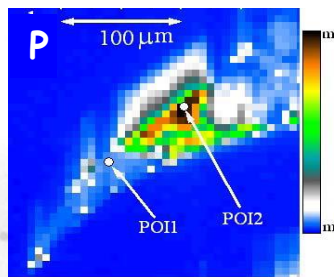
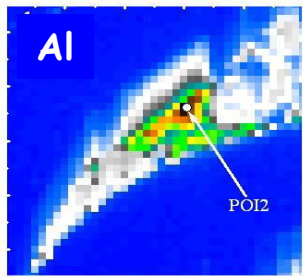
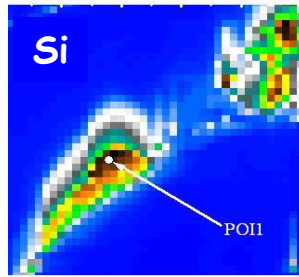
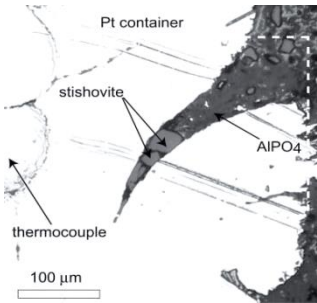


LUCIA

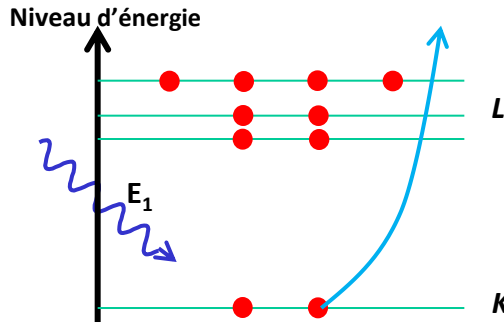
Ligne Utilisée pour la Caractérisation par Imagerie et Absorption

XRF

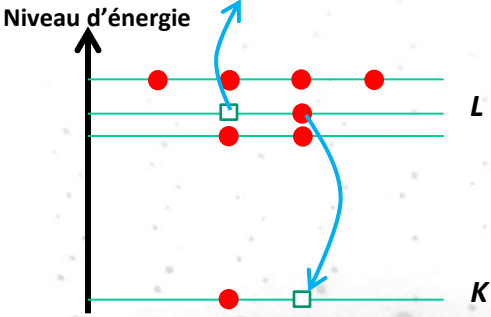
XAS



La fluorescence X : XRF

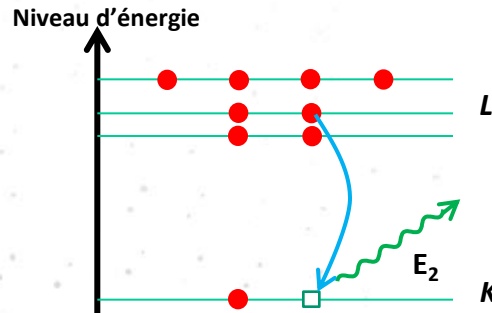


Processus non radiatif

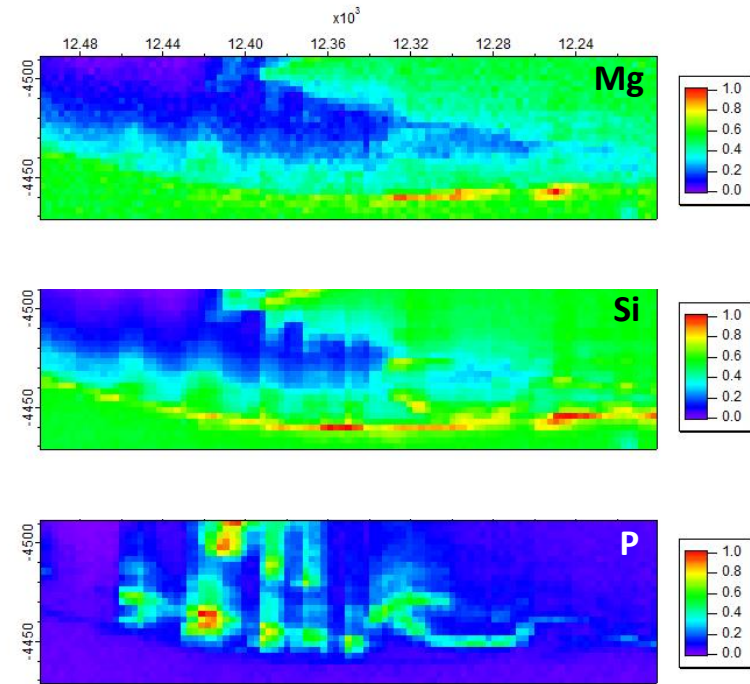
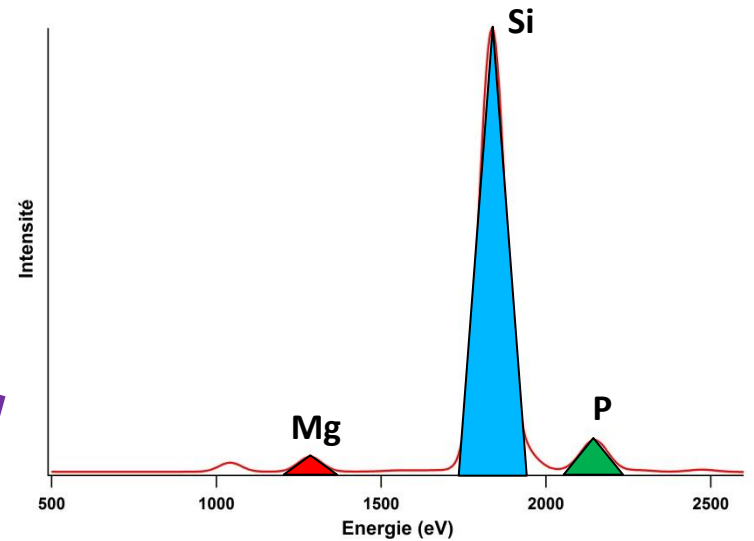


Emission d'un électron secondaire
Effet Auger

Processus radiatif

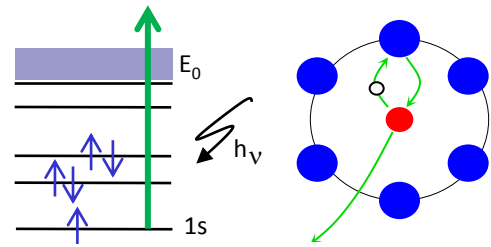
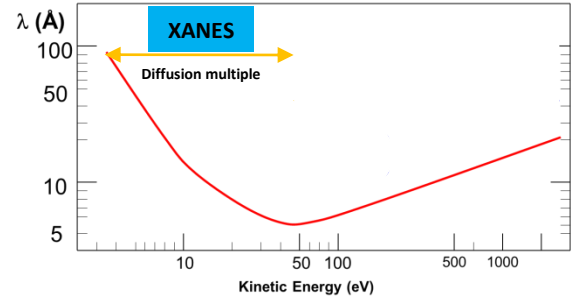
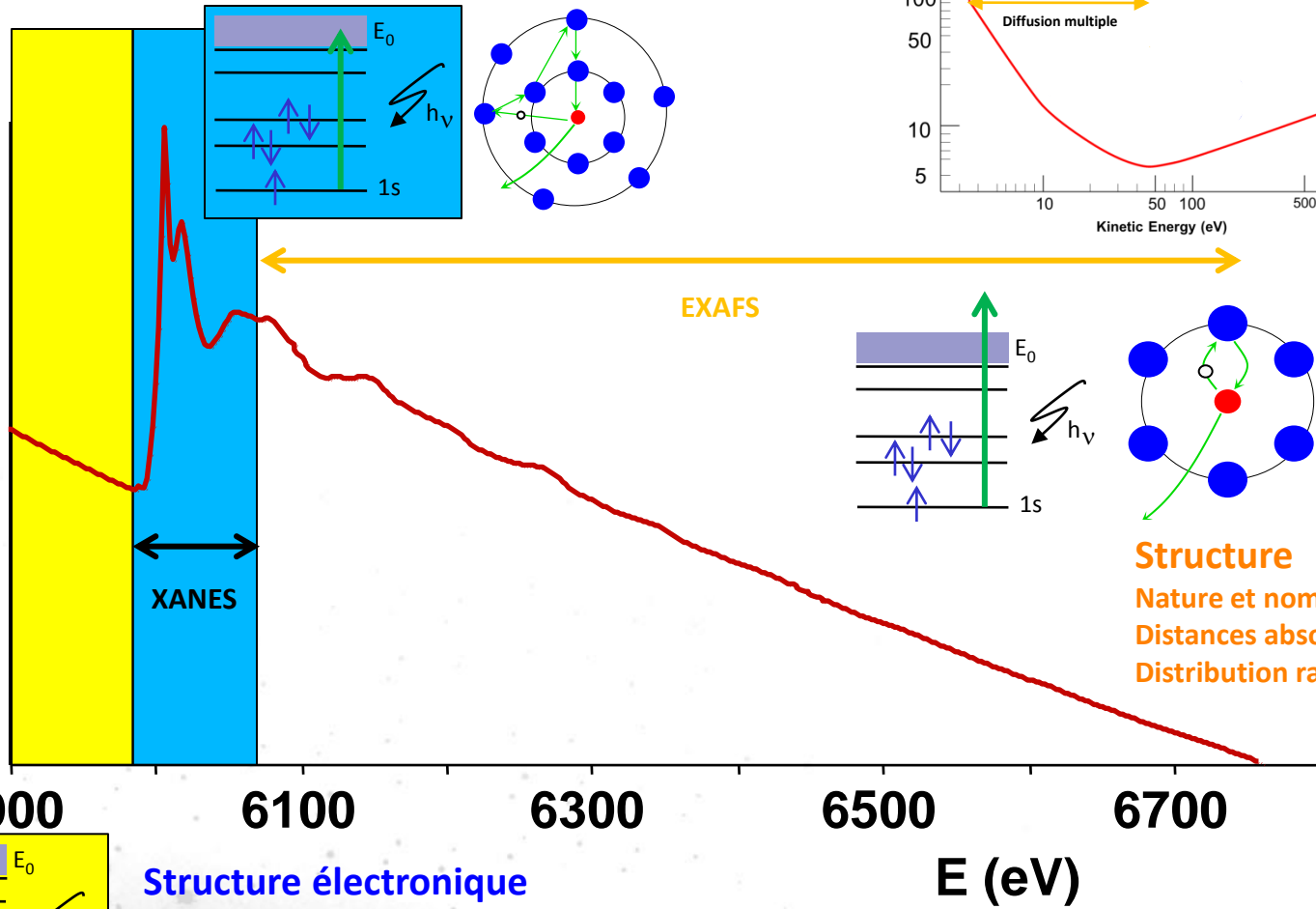


Emission d'un photon X
Fluorescence

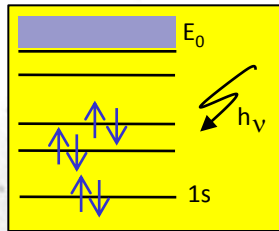


La spectroscopie d'absorption des rayons X : XAS

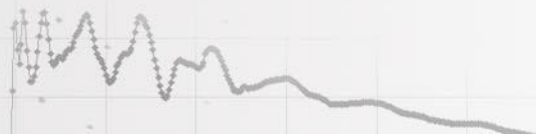
Absorbance



Structure
 Nature et nombre de voisins
 Distances absorbeur-voisins
 Distribution radiale des distances



Structure électronique
 Etat d'oxydation et de spin
 Symétrie de site



Caractéristiques techniques

Domaine d'énergie dans les rayons X "tendres" : 0,6 – 8 keV

Seuil K

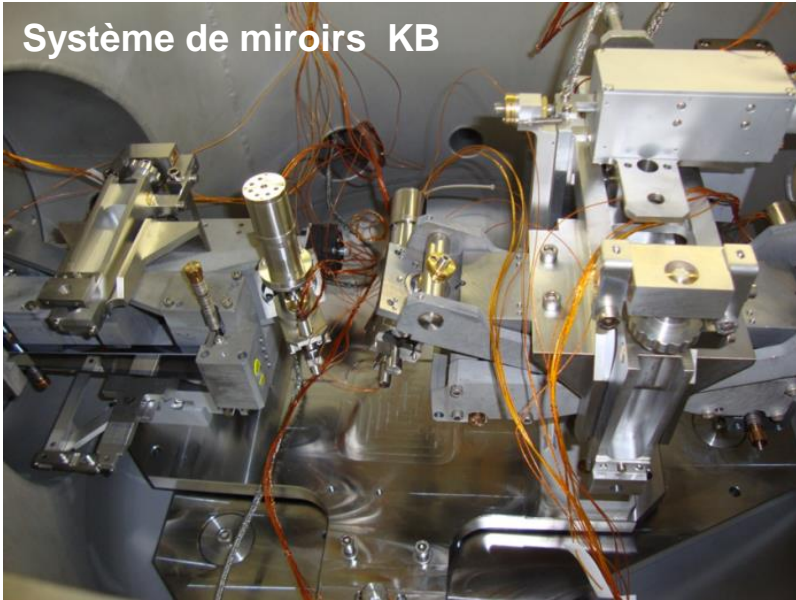
Seuil L

Seuil M

1	IA																18	VIIIA																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
1	H 1.0079 HYDROGÈNE																2	He 4.0026 HELIUM																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
2	3 6.941 Li LITHIUM		4 9.0122 Be BÉRYLLIUM														10	20.180 Ne NÉON																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
3	11 22.990 Na SODIUM		12 24.305 Mg MAGNÉSIMUM												13 26.982 Al ALUMINIUM		14 28.086 Si SILICIUM		15 30.974 P PHOSPHORE		16 32.065 S SOUFRE		17 35.453 Cl CHLORE		18 39.948 Ar ARGON																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
4	19 39.098 K POTASSIUM		20 40.078 Ca CALCIUM		21 44.956 Sc SCANDIUM		22 47.867 Ti TITANE		23 50.942 V VANADIUM		24 51.996 Cr CHROME		25 54.938 Mn MANGANÈSE		26 55.845 Fe FER		27 58.933 Co COBALT		28 58.693 Ni NICKEL		29 63.546 Cu CUIVRE		30 65.38 Zn ZINC		31 69.723 Ga GALLIUM		32 72.64 Ge GERMANIUM		33 74.922 As ARSENIC		34 78.96 Se SÉLÉNIUM		35 79.904 Br BROME		36 83.798 Kr KRYPTON																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
5	37 85.468 Rb RUBIDIUM		38 87.62 Sr STRONTIUM		39 88.906 Y YTRIUM		40 91.224 Zr ZIRCONIUM		41 92.906 Nb NIOBIUM		42 95.96 Mo MOLYBDÈNE		43 (98) Tc TECHNÉTIUM		44 101.07 Ru RUTHÉNIUM		45 102.91 Rh RHODIUM		46 106.42 Pd PALLADIUM		47 107.87 Ag ARGENT		48 112.41 Cd CADMIUM		49 114.82 In INDIUM		50 118.71 Sn ETAIN		51 121.76 Sb ANTIMOINE		52 127.60 Te TELLURE		53 126.90 I IODE		54 131.29 Xe XÉNON																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
6	55 132.91 Cs CÉSIMUM		56 137.33 Ba BARYUM		57-71 La-Lu Lanthanides		72 178.49 Hf HAFNIUM		73 180.95 Ta TANTALE		74 183.84 W TUNGSTÈNE		75 186.21 Re RHÉNIUM		76 190.23 Os OSMIUM		77 192.22 Ir IRIDIUM		78 195.08 Pt PLATINE		79 196.97 Au OR		80 200.59 Hg MERCURE		81 204.38 Tl THALLIUM		82 207.2 Pb PLOMB		83 208.98 Bi BISMUTH		84 (209) Po POLONIUM		85 (210) At ASTATE		86 (222) Rn RADON																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
7	87 (223) Fr FRANCIUM		88 (226) Ra RADIUM		89-103 Ac-Lr Actinides		104 (267) Rf RUTHERFORDIUM		105 (268) Db DUBNIUM		106 (271) Sg SEABORGIUM		107 (272) Bh BOHRIUM		108 (277) Hs HASSIUM		109 (276) Mt MEITNERIUM		110 (281) Ds DARMSSTADIUM		111 (280) Rg ROENTGENIUM		112 (285) Cn COPERNICIUM																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
LANTHANIDES																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
57 138.91 La LANTHANE																												58 140.12 Ce CÉRIUM																												59 140.91 Pr PRASÉCOYME																												60 144.24 Nd NÉODYME																												61 (145) Pm PROMÉTHIUM																												62 150.36 Sm SAMARIUM																												63 151.96 Eu EUROPIUM																												64 157.25 Gd GADOLINIUM																												65 158.93 Tb TERBIUM																												66 162.50 Dy DYSPROSIUM																												67 164.93 Ho HOLMIUM																												68 167.26 Er ERBIUM																												69 168.93 Tm THULIUM																												70 173.05 Yb YTTÉRIUM																												71 174.97 Lu LUTÉTIUM																											
ACTINIDES																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
89 (227) Ac ACTINIUM																												90 232.04 Th THORIUM																												91 231.04 Pa PROTACTINIUM																												92 238.03 U URANIUM																												93 (237) Np NEPTUNIUM																												94 (244) Pu PLUTONIUM																												95 (243) Am AMÉRICIUM																												96 (247) Cm CURIUM																												97 (247) Bk BERKÉLIUM																												98 (251) Cf CALIFORNIUM																												99 (252) Es EINSTEINIUM																												100 (257) Fm FERMIUM																												101 (258) Md MENDELÉVIUM																												102 (259) No NOBELIUM																												103 (262) Lr LAWRENCIUM																											

Focalisation du faisceau

Système de miroirs KB



Taille du faisceau variable (focalisation achromatique):
~1.5 x 1.5 mm² : Echantillons homogènes
~3 x 3 μm² : spéciation locale (XAS), cartographie (XRF)

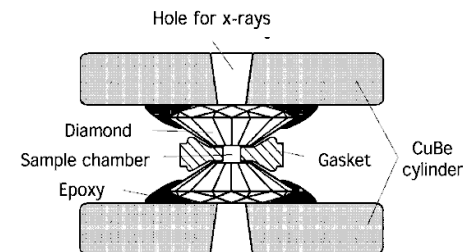
Possibilité d'enregistrer des spectres EXAFS avec un faisceau μ-focalisé

Source de photon

Photon produit par un onduleur Apple2 → Haut flux et brillance:

>10¹⁰ ph/s/400mA @ 4.0 keV et 3*3 μm²

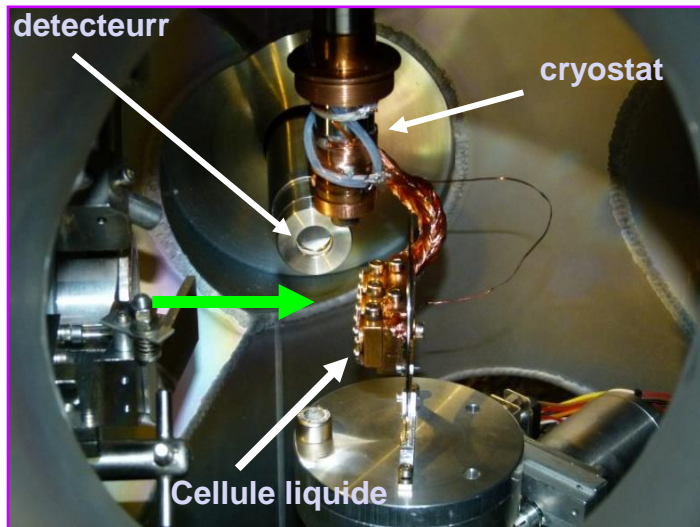
>10¹¹ ph/s/400mA @ 4.0 keV et 1,5*1,5 mm²



Applications possibles:
Systèmes dilués
expériences complexes (haute pression)

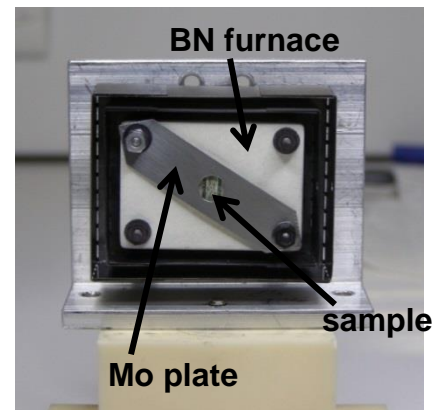


Différents environnements échantillon



- ← Cryostat N₂ et He
- 100K avec le système N₂ et He en déporté avec un système de tresse en Cu
 - 10K directement sur le doigt froid du cryostat

- Four en BN →
- Température Max 900°C sous vide

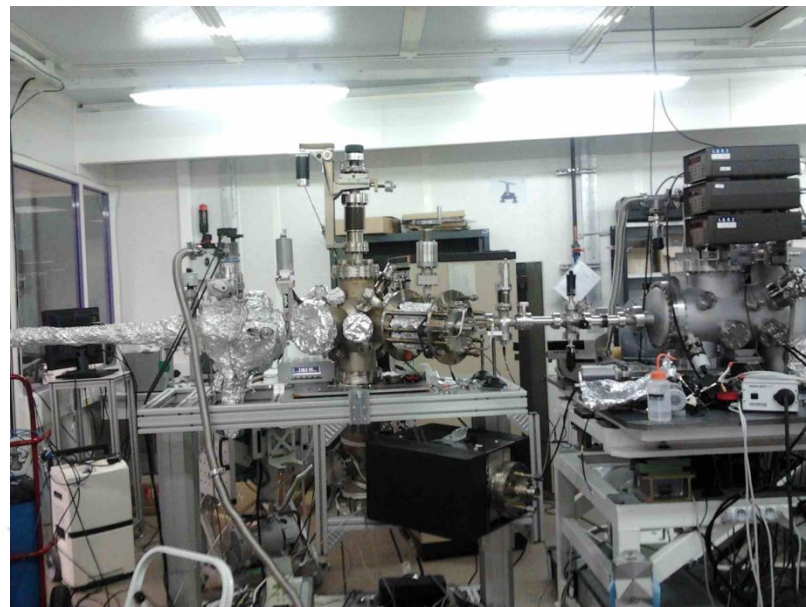


Chambre UHV pour étude de surface →

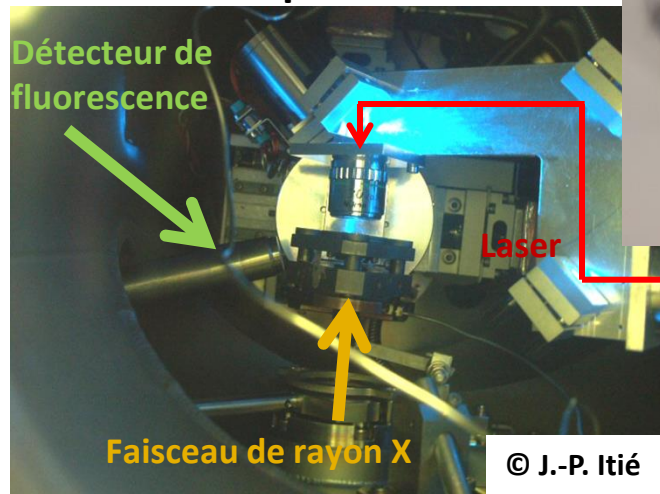
Equipements actuellement disponible :

- canon à ion
- Four
- évaporateurs
- balance à quartz
- LEED, Auger et Détecteur de fluo X

Expérience disponible : SXAS

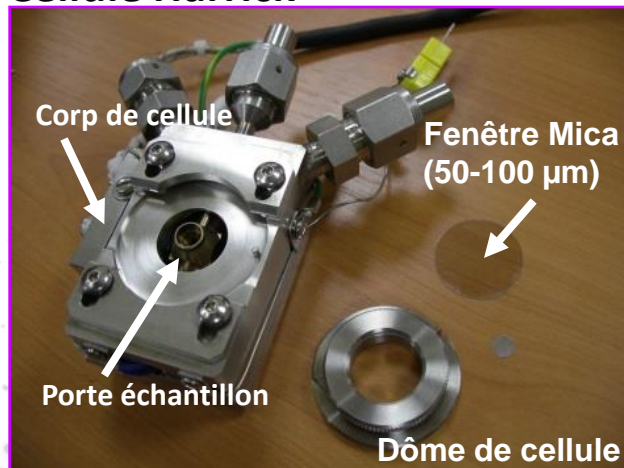


Cellule haute pression



Pression jusqu'à ~70 GPa

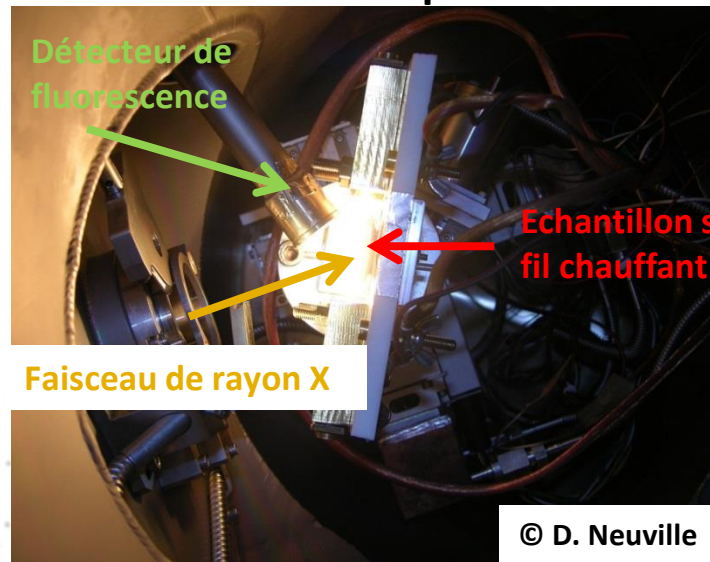
Cellule Harrick®



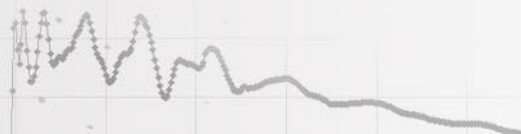
T max = 400°C

Circulation de gaz

Four très haute température



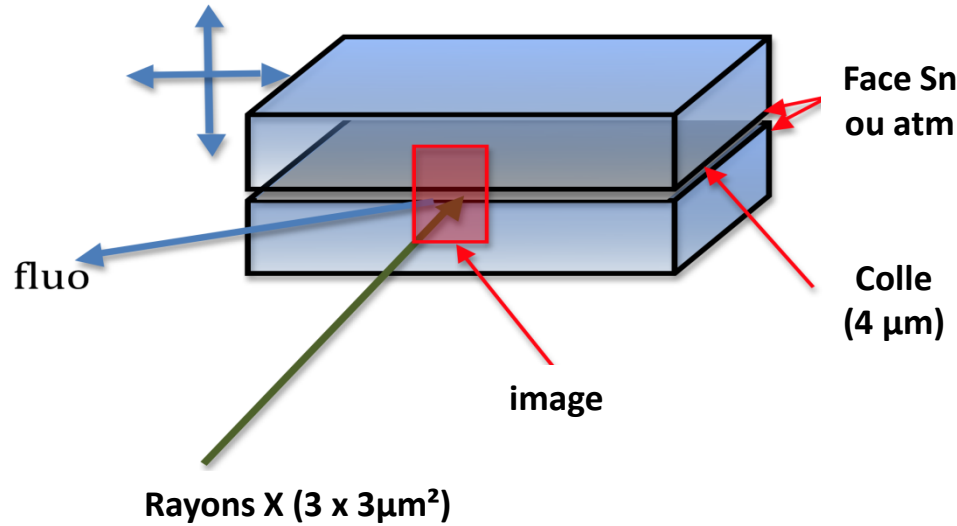
T max > 2000 K



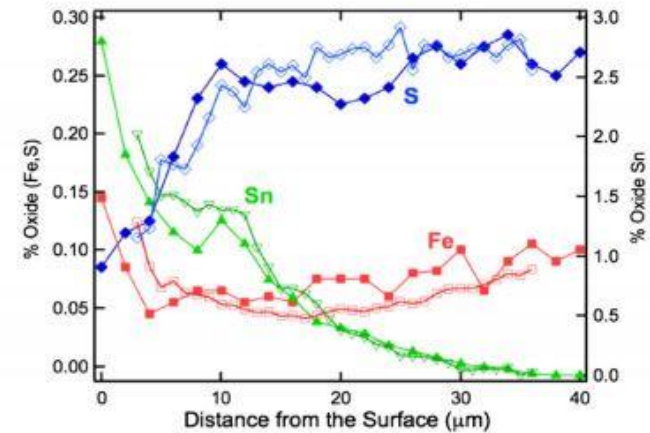
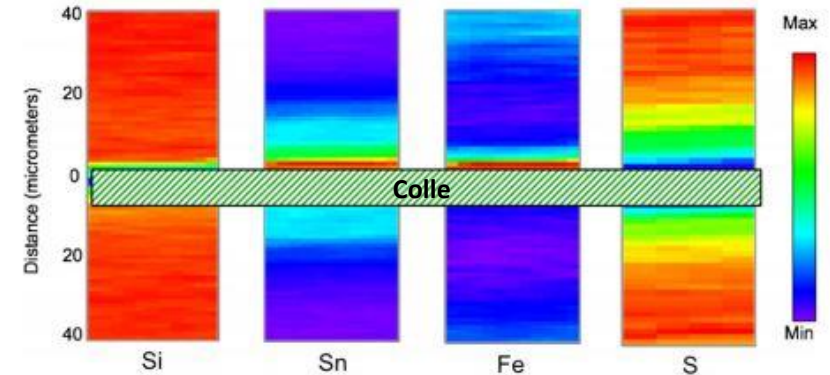
Etude de l'état d'oxydation du soufre, du fer et de l'étain dans des verres float



Scan de l'échantillon



Cartographie μ -XRF de la face Sn (verre 10mm)



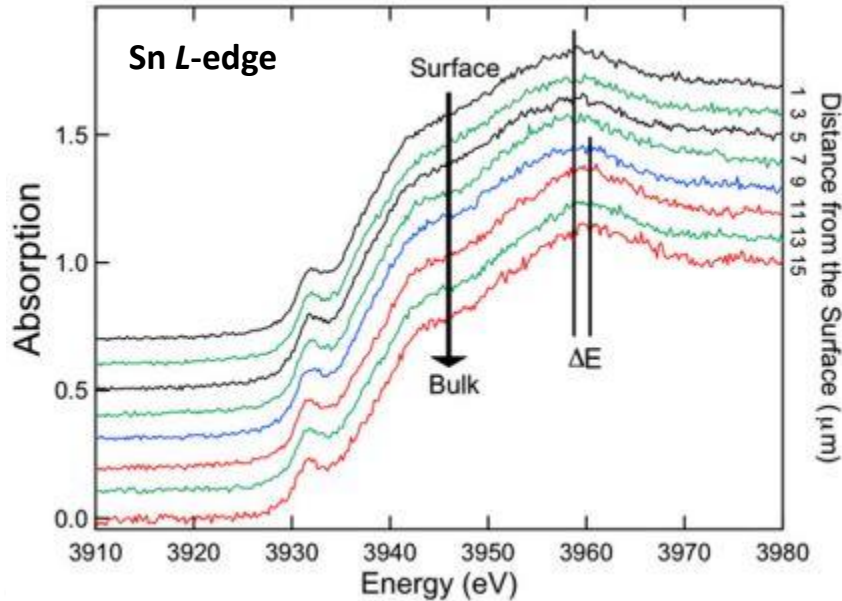
Profile en fluorescence X et μ -sonde

Epaisseurs de verre différentes de 3, 4, 6 et 10 mm

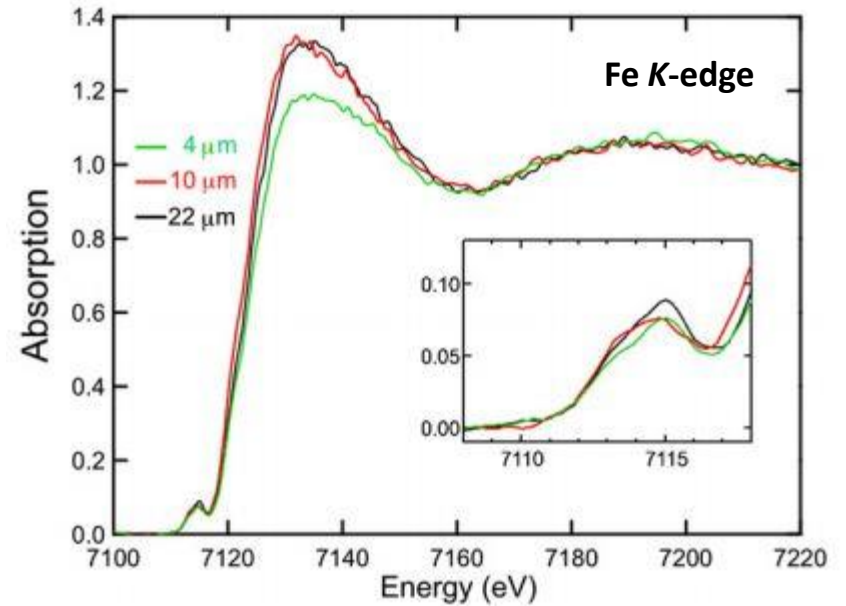
Cartographies enregistrées :

- Si et Fe @ 7130 eV
- Sn @ 3990 eV (sans le Ca)
- S @ 2500 eV (max signal de S)

Le cas de l'étain et du fer

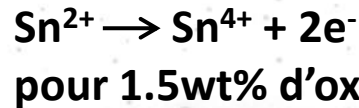


Déplacement du pic principal au seuil L de Sn
 $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ dans le bulk vers 10 μm

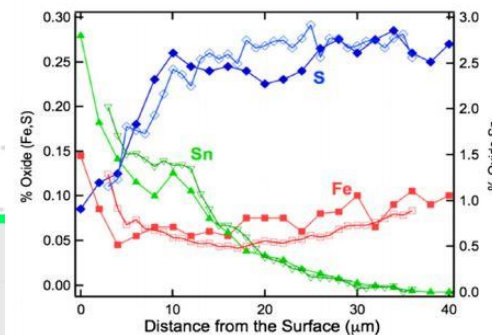


Modification du pré-pic au seuil K du Fe
 augmentation du Fe^{2+} dans la région du hump de Sn

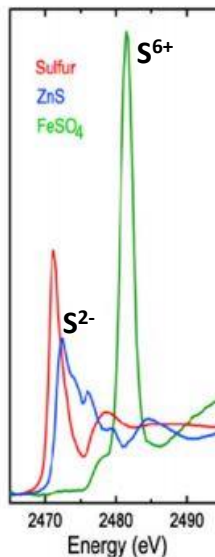
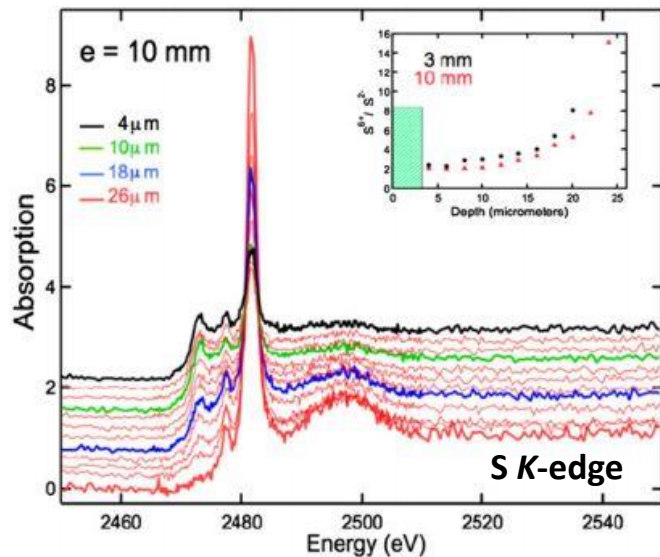
Le changement du degré d'oxydation du Fe est-il suffisant pour compenser celui du Sn ?



Dans la région du hump il n'y a que 0.05 % de Fe.

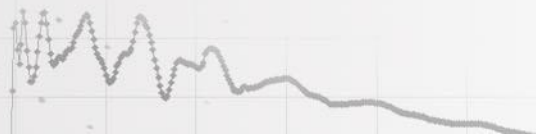
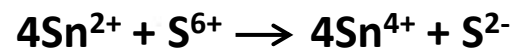
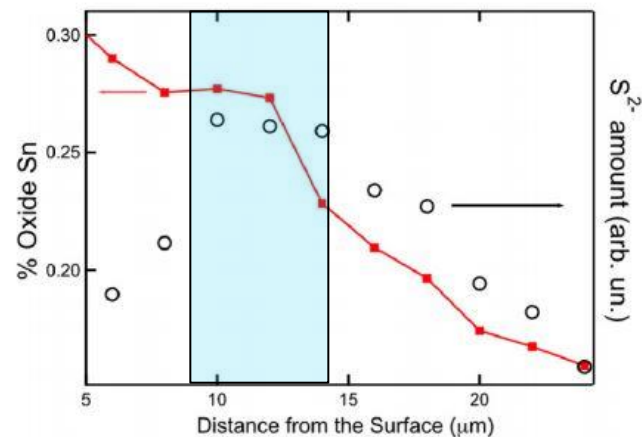
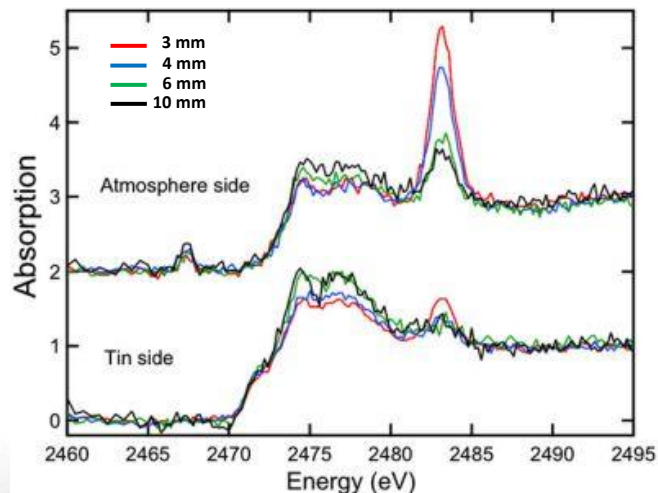


Le cas du soufre



- Evolution du degré redox du soufre en fonction de la profondeur
 - Forte présence de S²⁻ à la surface de la face étain
 - En profondeur dans le bulk:
 - Augmentation de l'intensité du pic à 2482 eV (S⁶⁺)
 - Diminution de l'intensité du pic à 2472 eV (S²⁻)
 - ➔ augmentation du rapport S⁶⁺/S²⁻ dans le bulk

Que ce passe-t-il dans la région du hump de Sn ?

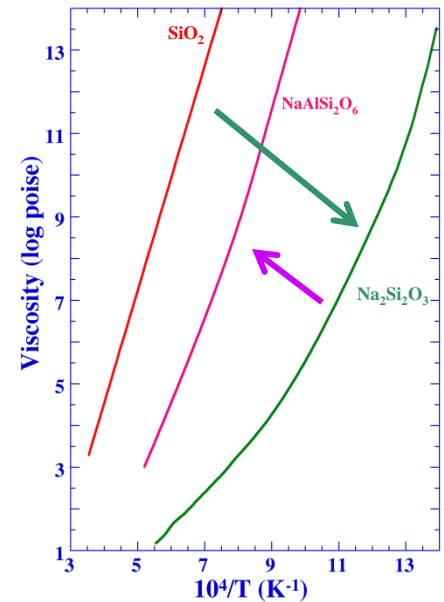
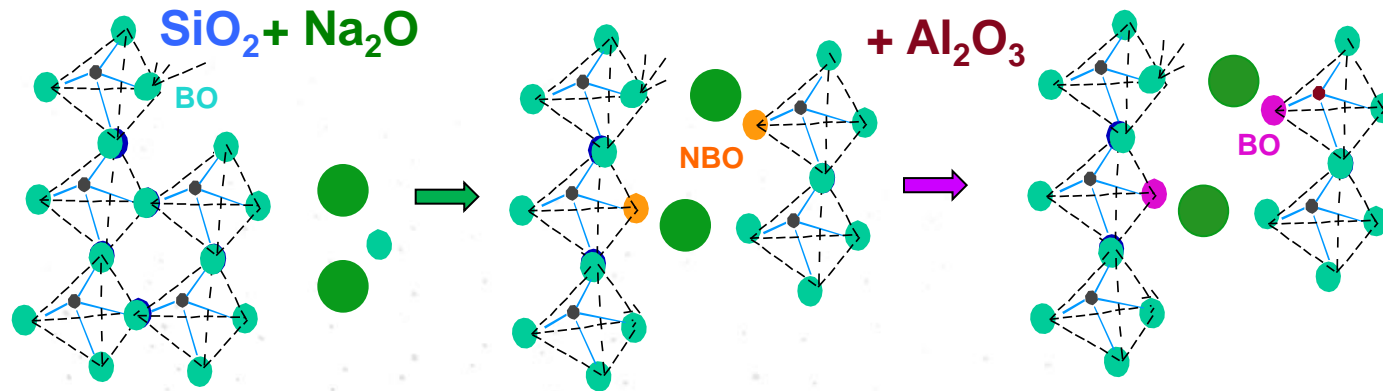


Suivi du rôle des alcalins et alcalino-terreux dans la structure des verres silicatés

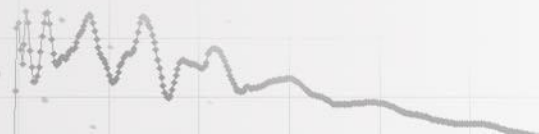
Verre = **Formateurs de réseau** + **alcalin ou alcalino-terreux** + **éléments de transition**



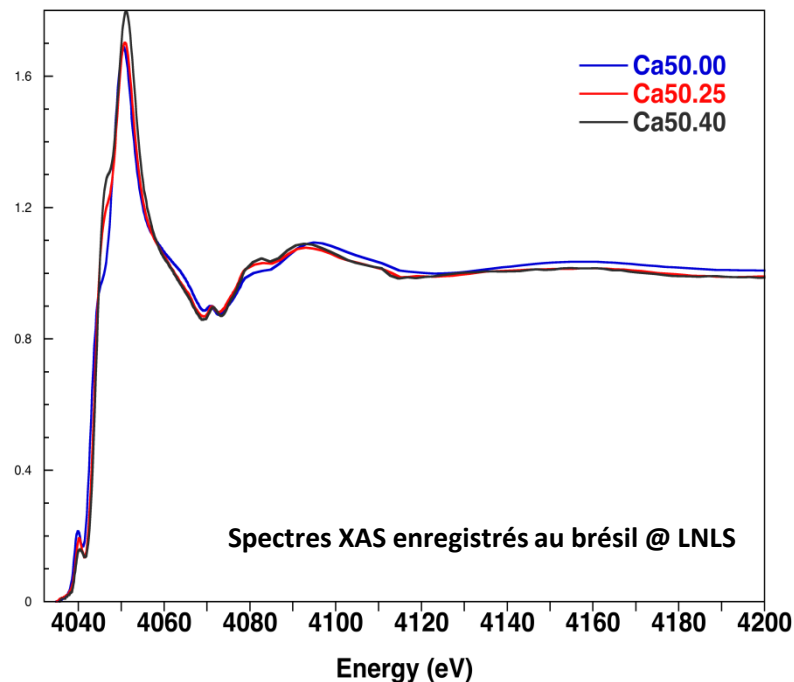
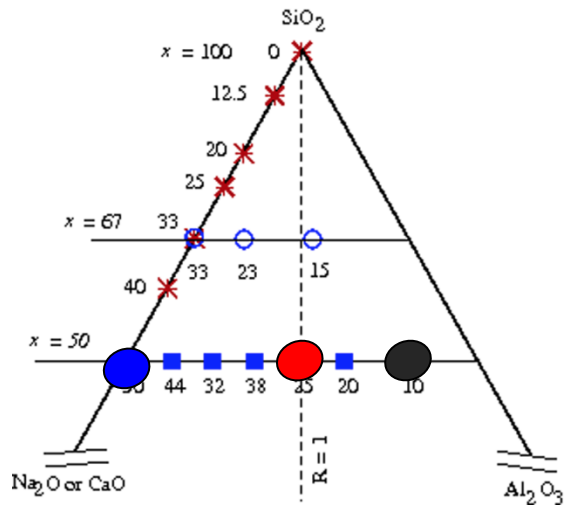
Quel sera le rôle des alcalins ou alcalino-terreux dans la structure du verre que l'on souhaite obtenir ?



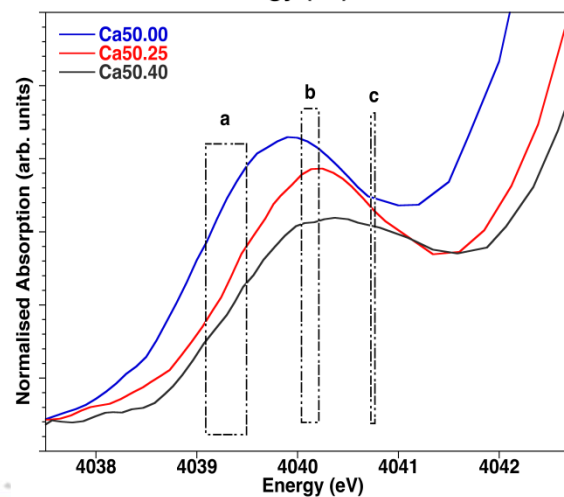
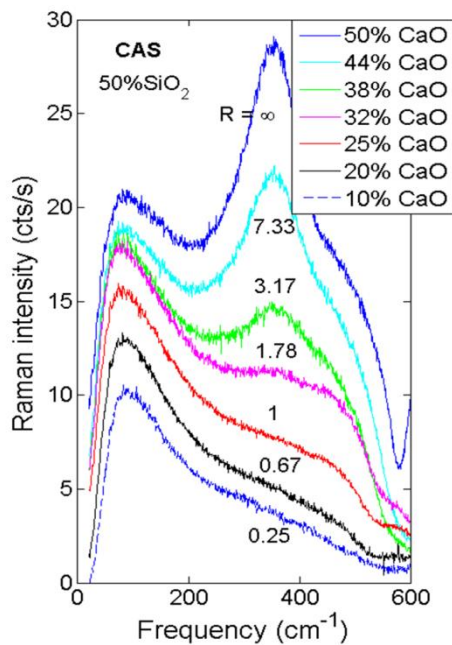
Quel peut être l'apport de la spectroscopie d'absorption X dans ce cas ?



Cas des verre CAS au seuil K du Calcium

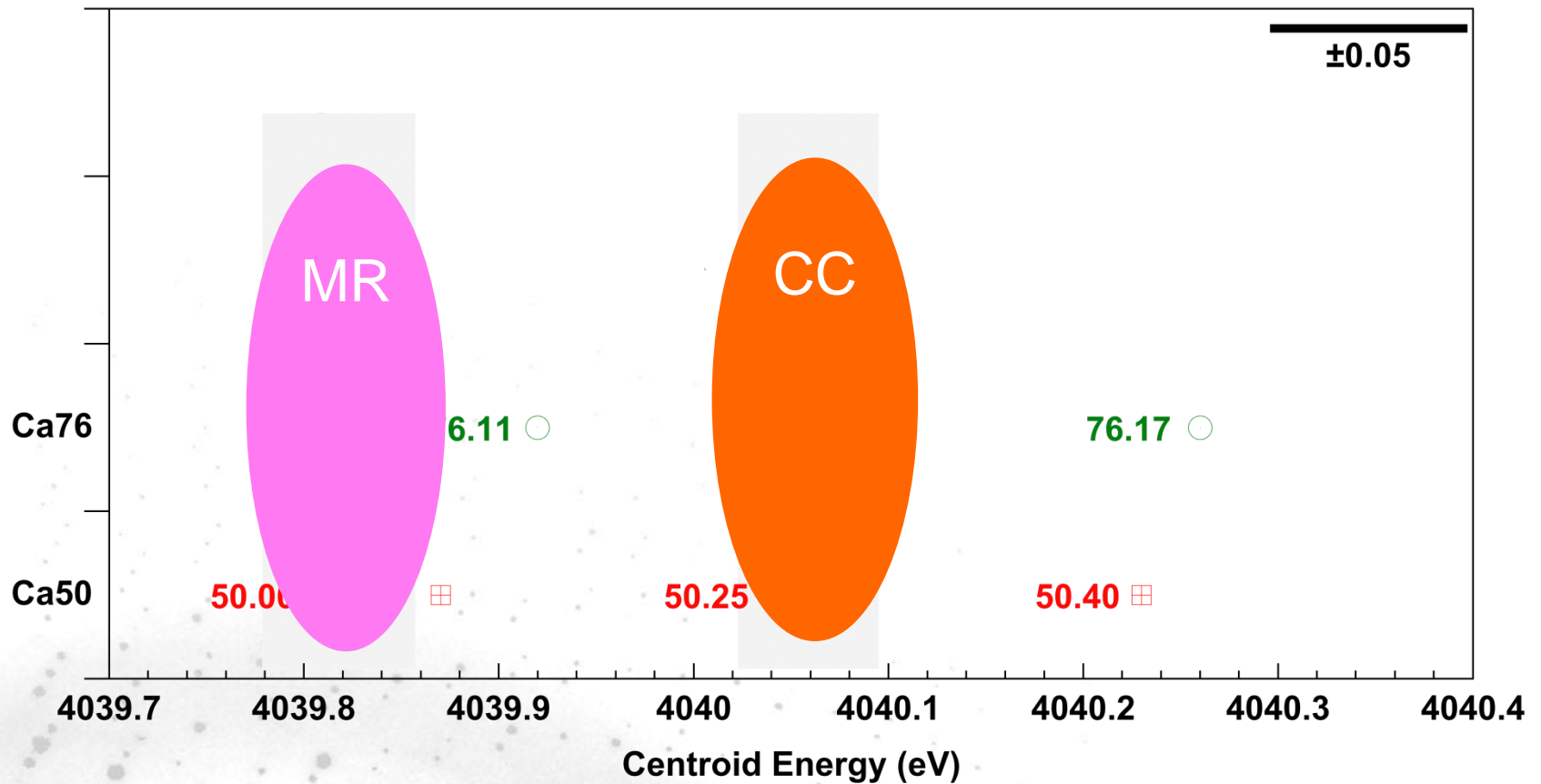


Raman VH



3 composantes permettent de suivre l'évolution du pré-pic de Ca en fonction de la composition du verre CAS

Conclusion sur l'analyse de la position du pré-pic au seuil K du Ca

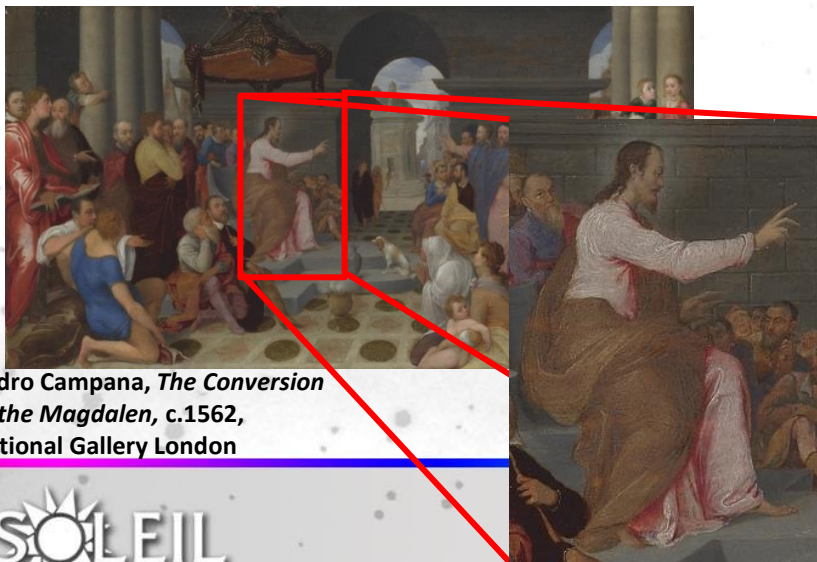


Etude des matériaux du patrimoine

Détérioration de pigment

Robinet L. et al., Anal. Chem. 83, 2011

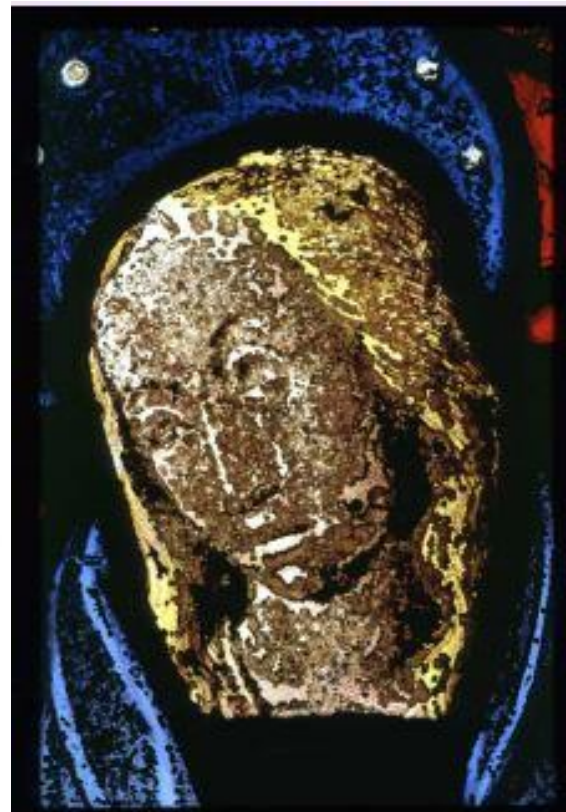
Paolo Fiammingo, *Landscape with the expulsion of the harpies*, c.1590, National Gallery London



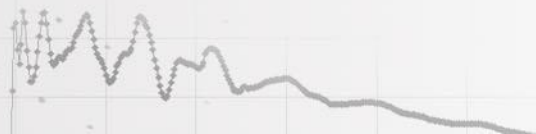
Pedro Campana, *The Conversion of the Magdalen*, c.1562, National Gallery London

Phénomène de brunissement des vitraux contenant du manganèse

Ferrand J. et al., Anal. Chem. 87, 2015



Eglise Les Noes-Pres-Troyes (Aube). Vitrail du XVe s.



Décoloration des pigments de smalt dans les peintures

5 différentes peintures historiques étudiées:

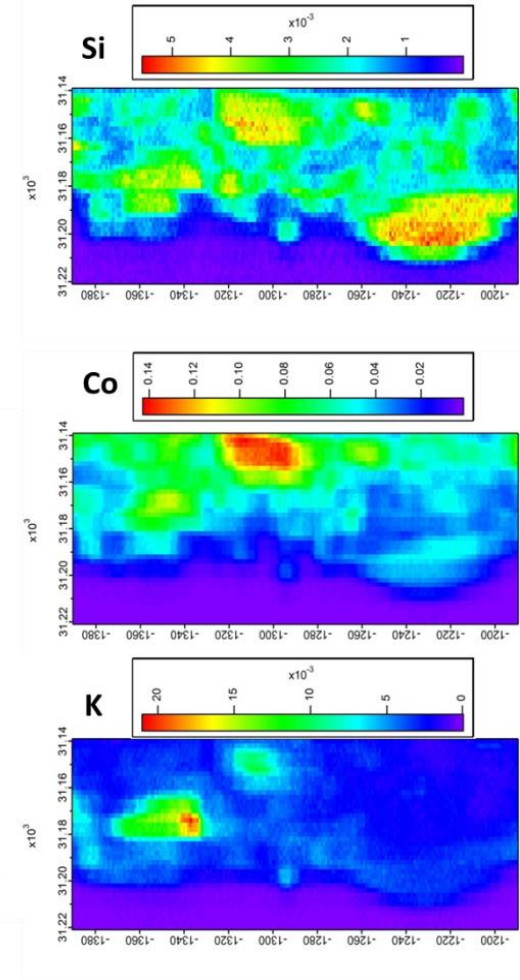
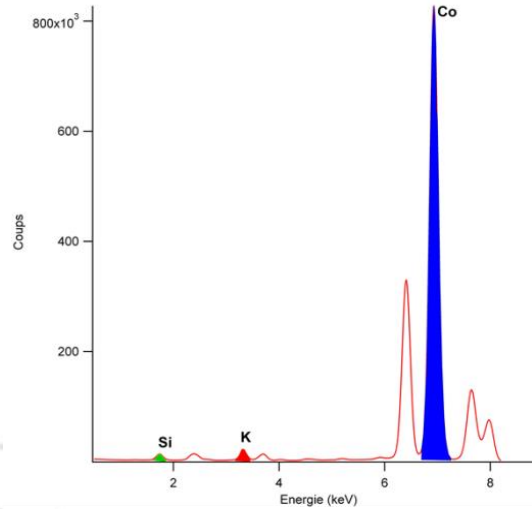
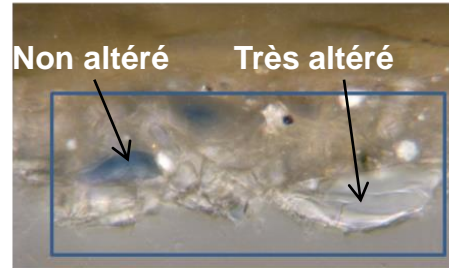
- Paolo Veronese, *The Consecration of Saint Nicholas*, 1562, National Gallery, London
- Paolo Veronese, *Les Dieux de l'Olympe*, 1557, Louvre, Paris
- Paolo Fiammingo, *Landscape with the Expulsion of the Harpies*, c.1590, National Gallery, London
- Bartolomé Esteban Murillo, *The Heavenly and Earthly Trinities*, 1675–1682, National Gallery, London.
- François Lemoyne, *Hercule tuant Cacus*, 1718, Louvre, Paris.

**Composition
élémentaire
SEM-EDX**

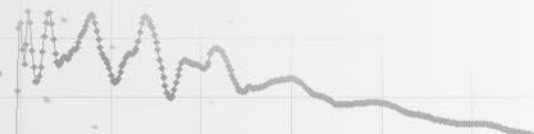
**Spéciation du Co
 μ -XANES and EXAFS au
seuil K du Co**

**Structure silicatée
Spectroscopie FTIR Synchrotron
Spectroscopie Raman**

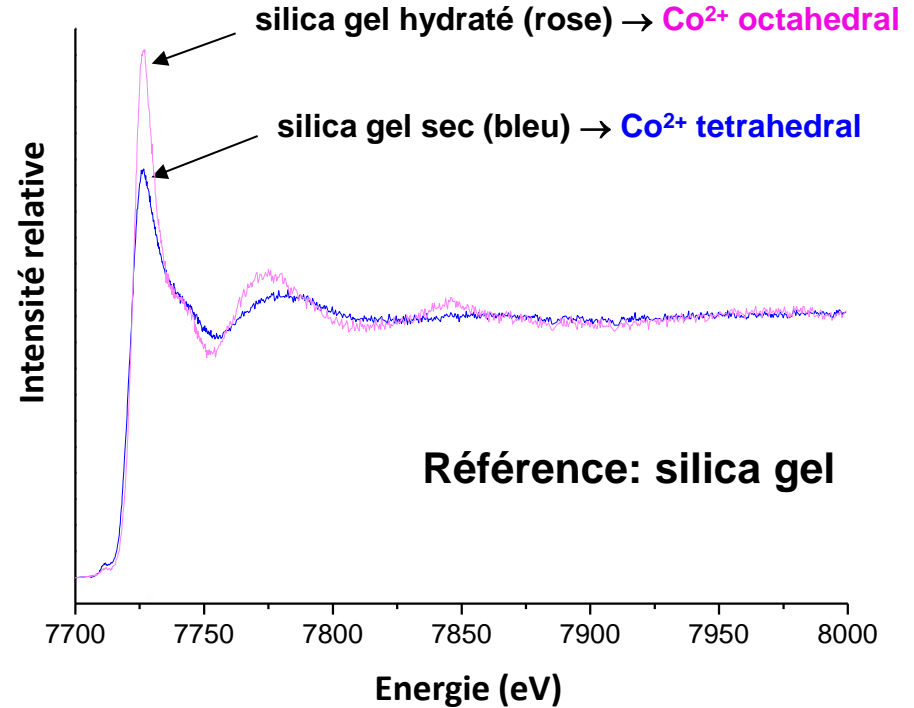
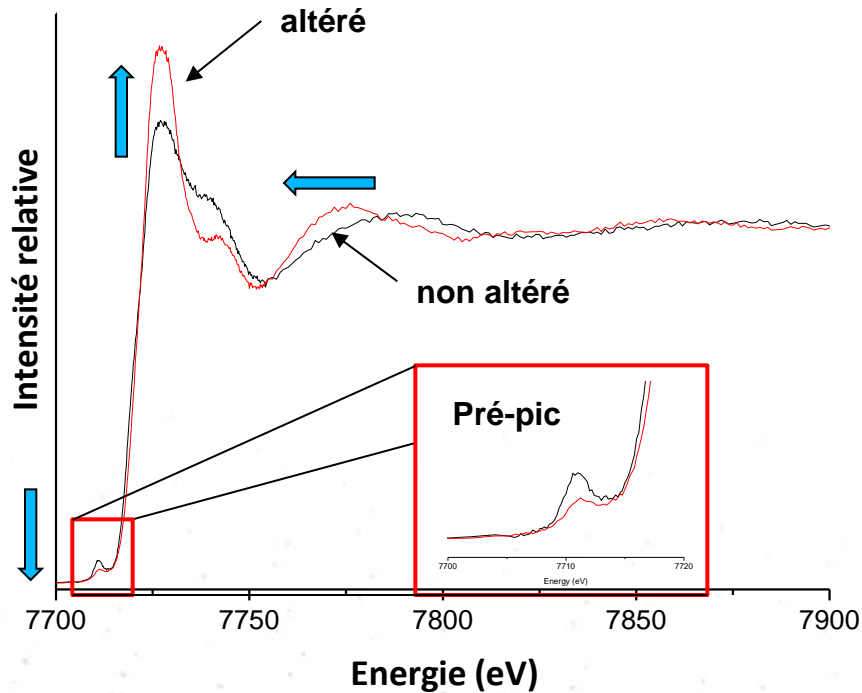
Cartographie élémentaire par μ -XRF



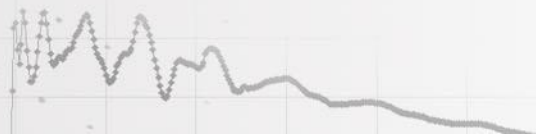
Bartolomé Esteban Murillo, *The Heavenly and Earthly Trinities*, c. 1675–82, National Gallery London



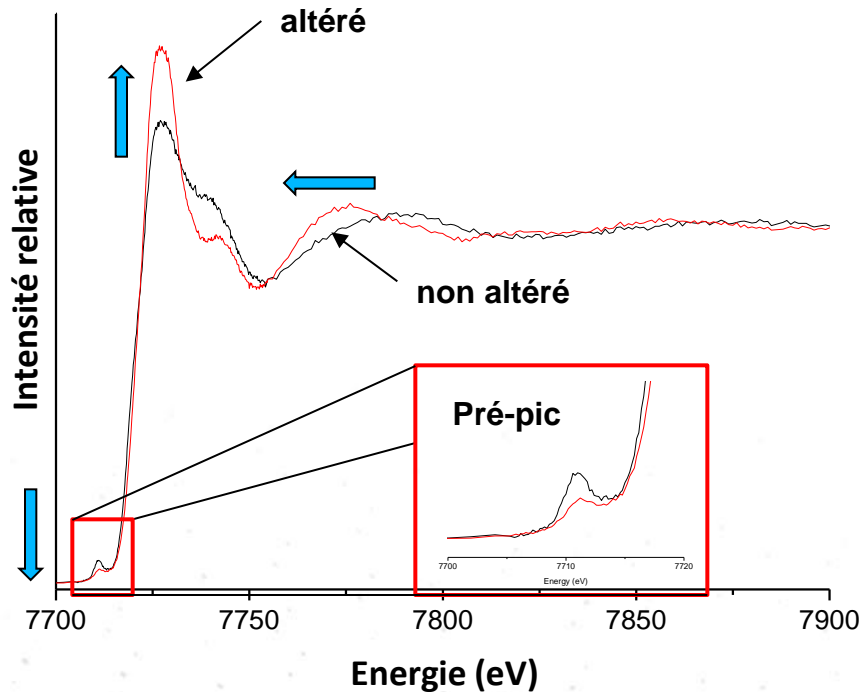
μ -XAS : Spectres XANES au seuil K du Co pour les smalts altérés et non altérés



➤ Pas de déplacement du pré-pic et du seuil = état d'oxydation du Co constant

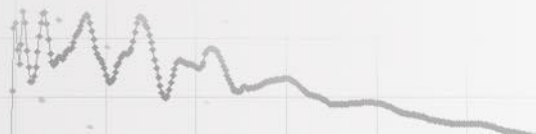


Evolution des distances Co - O par l'analyse de l'EXFAS

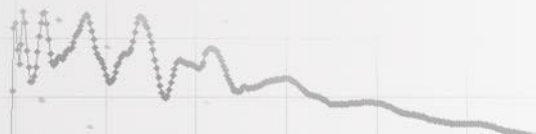
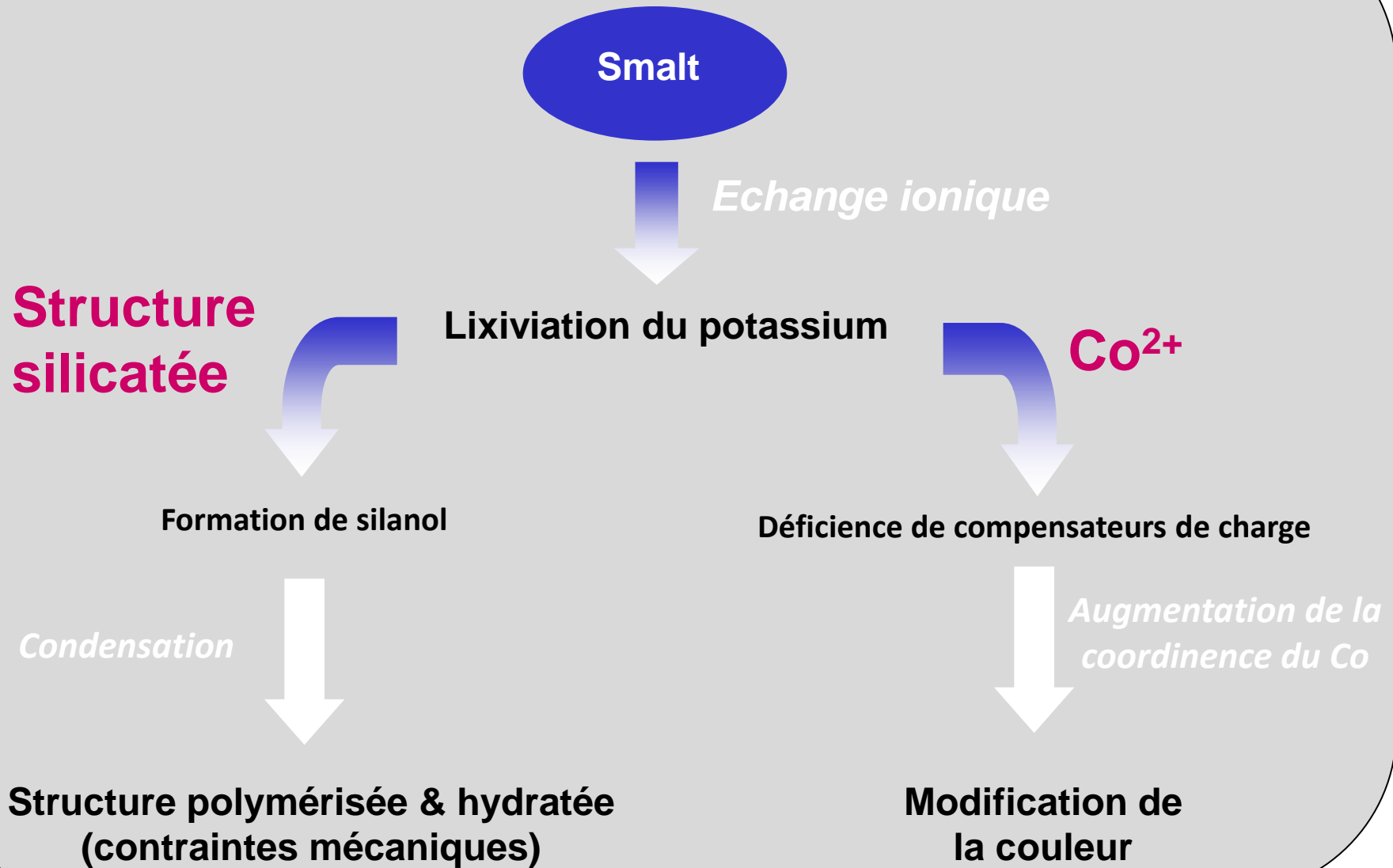


Ech.	Etat	R (Å)	N (dN)
Veronese	non altéré	1.95	4.4 (2)
	altéré 1	2.03	5.5 (2)
	altéré 2	2.06	6.0 (3)
Murillo	non altéré	1.95	4.7 (2)
	altéré 1	1.97	5.5 (2)
Fiammingo	non altéré	1.95	4.9 (1)
	altéré 1	2.00	6.2 (1)
Veronese	non altéré	1.96	4.4 (3)
	altéré 1	2.02	5.6 (1)

- Pas de déplacement du pré-pic et du seuil = état d'oxydation du Co constant
- modification de l'environnement du cation Co^{2+} d'un site tétraédrique à octaédrique
➔ modification de la couleur du pigment



Mécanisme d'altération proposé



Dates de soumission des projets :
2 / an : 15 février - 15 septembre



<https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/lignes-de-lumiere/lucia>
nicolas.trcera@synchrotron-soleil.fr

