

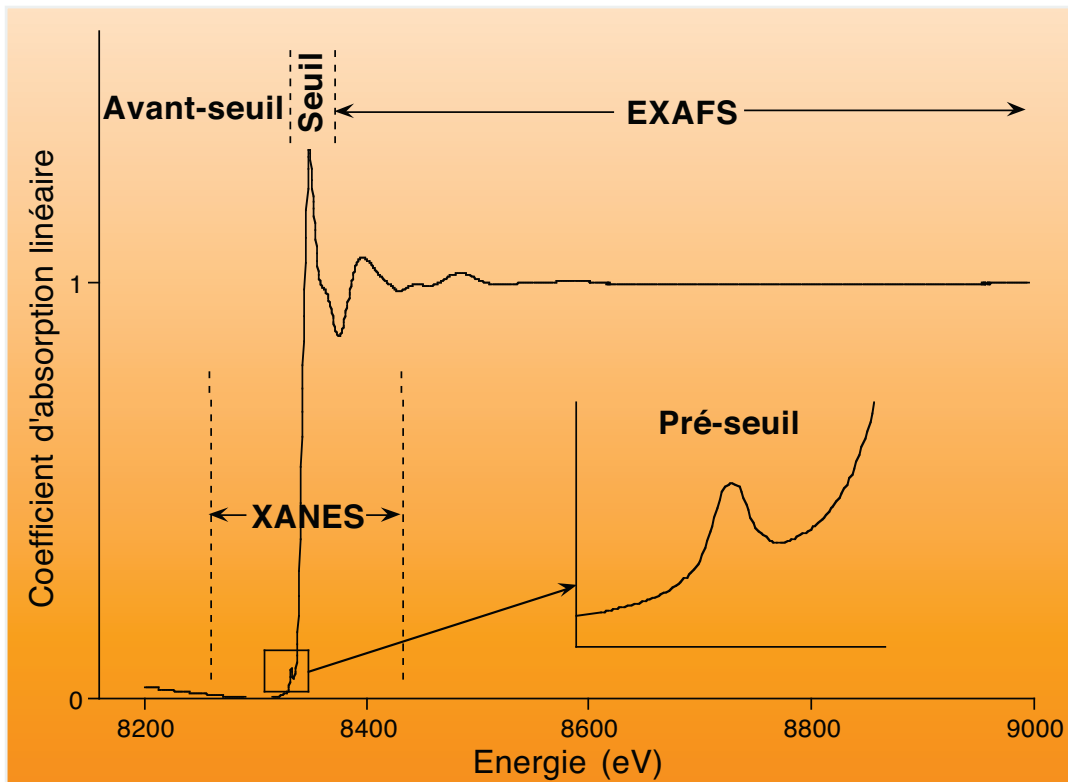
Analyse de spectres EXAFS par transformation continue en ondelettes

Une première approche qualitative

EXAFS

- C'est quoi ?
- Comment ça marche ?
- Quelles informations ?
- Comment les extraire ?

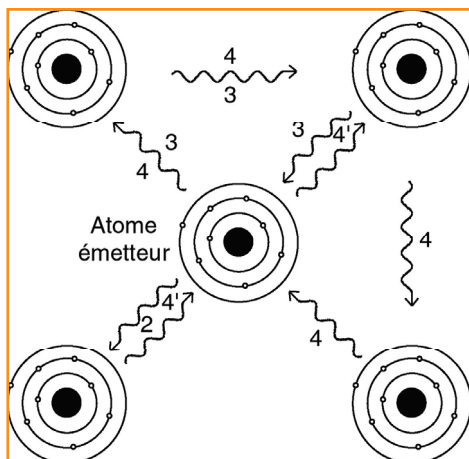
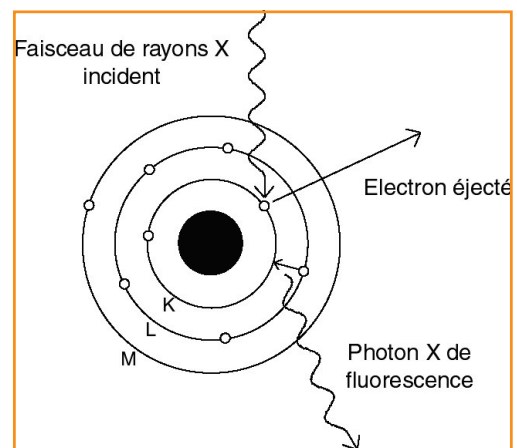
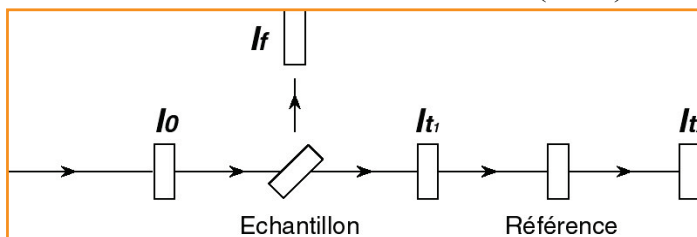
C'est quoi ?



Comment ça marche ?

$$\mu(E) = \frac{I_f(E)}{I_0(E)}$$

$$\mu(E) \cdot x = \ln\left(\frac{I_0(E)}{I_t(E)}\right)$$



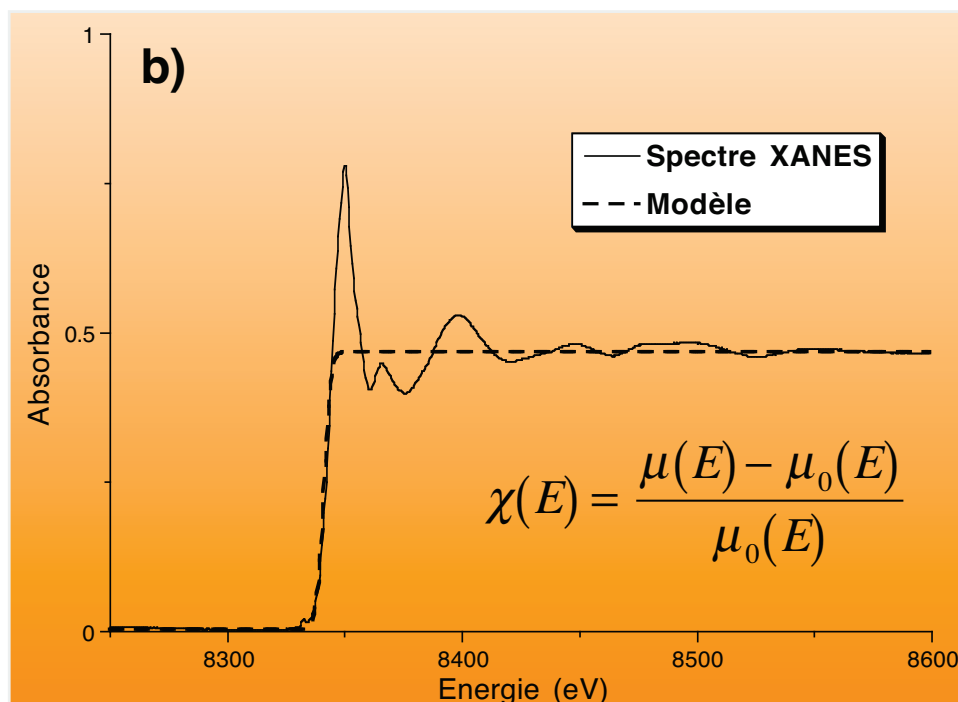
Coefficient d'absorption linéaire,
une histoire d'interférence...

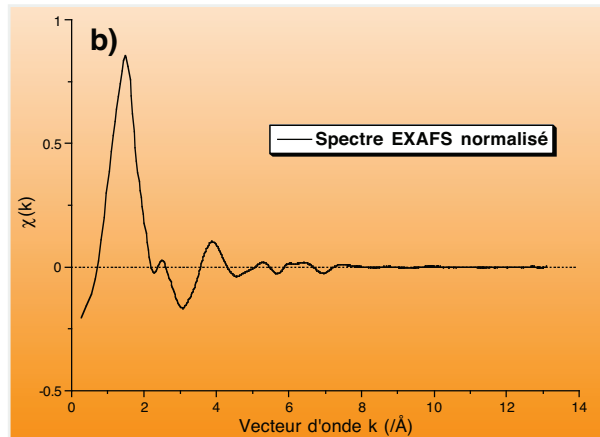
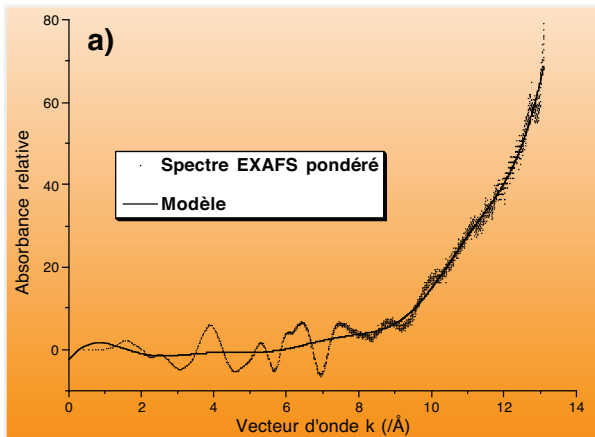
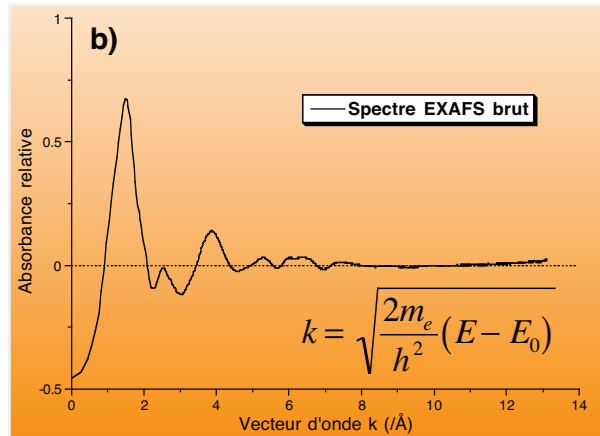
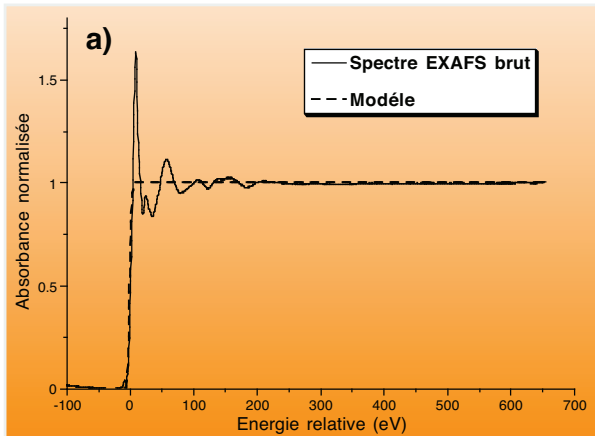
Quelles informations ?

- Distances interatomiques
 - Coordinance
 - Paramètres de désordre structural (statique et/ou thermique)
 - (Angles entre les liaisons, etc.)
- **Nature des ligands et atomes voisins !!!**

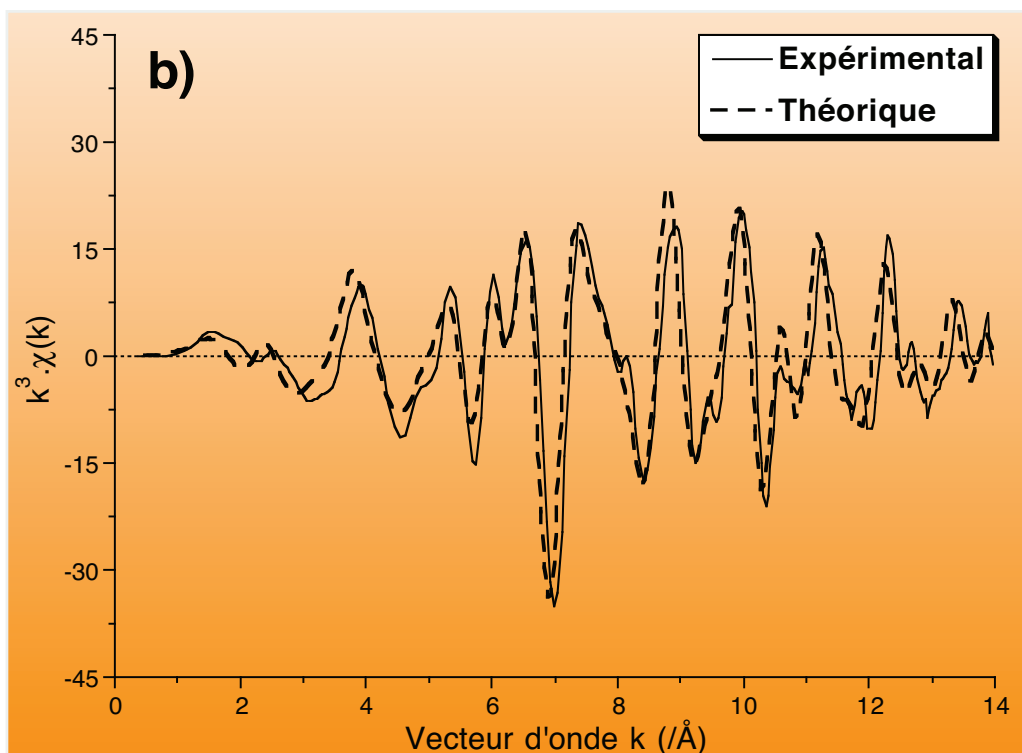
Comment les extraire ?

Un traitement du signal, ou mise en forme des données...

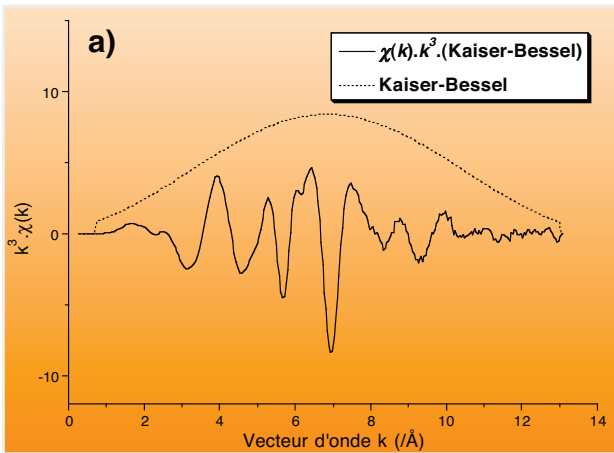




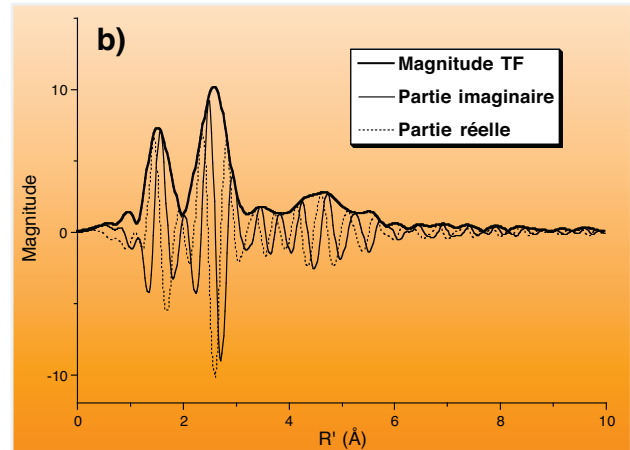
$$\chi(k) \approx \sum_j S_j(k) \frac{N_j}{kR_j^2} |f_j(k, \pi)| e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\lambda_j(k)} \sin(2kR_j + \phi_i(k) + \phi_j(k) + \phi_{anh}(k))$$



Une analyse du signal : La transformée de Fourier...



$$\hat{\chi}(R') = \int_0^{+\infty} k^x \chi(k) F(k) e^{-2ikR'} dk$$



« Paysage atomique »

Terme de phase

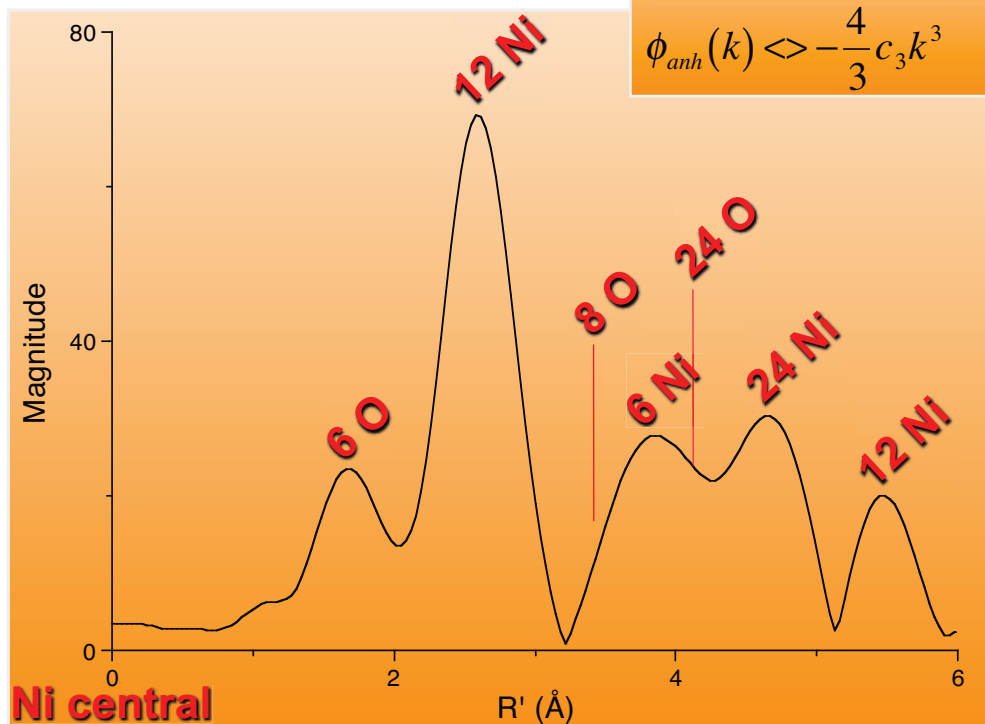
$$P = 2kR_j + \phi_i(k) + \phi_j(k) + \phi_{anh}(k)$$

Déphasage de rétrodiffusion

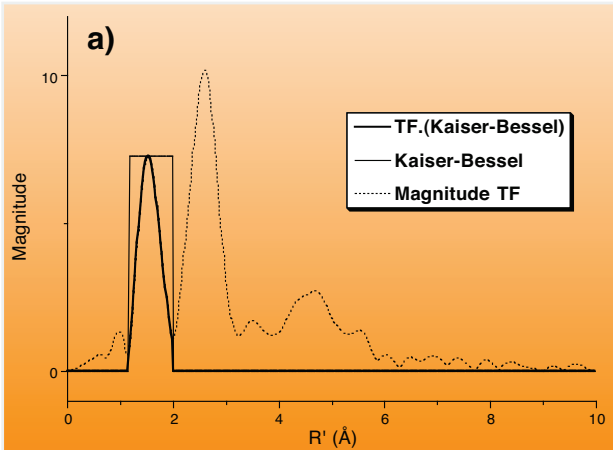
$$\phi_i(k) + \phi_j(k) \langle \alpha k^2 + \beta k + \gamma$$

Formalisme anharmonique

$$\phi_{anh}(k) \langle -\frac{4}{3} c_3 k^3$$

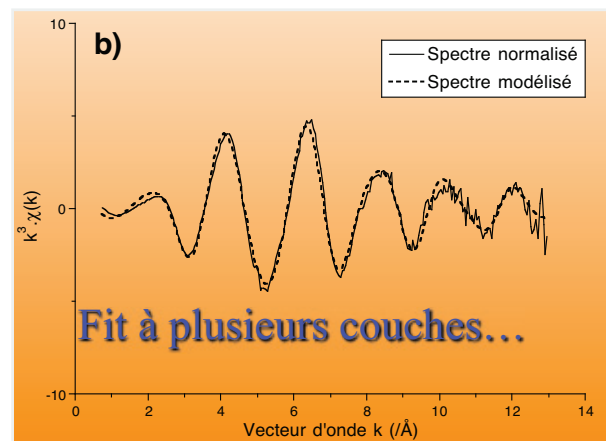
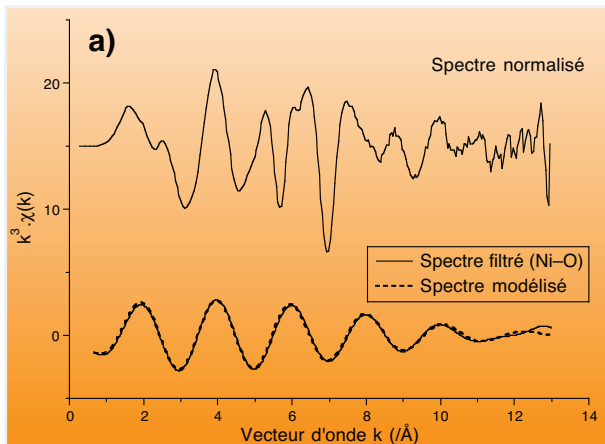
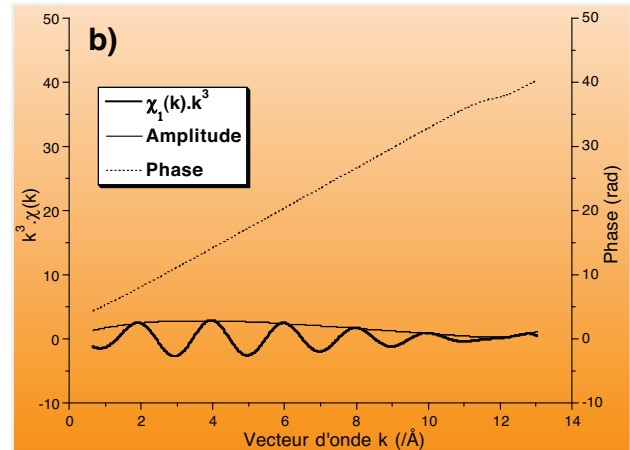


Transformée de Fourier inverse...



$$\chi_j(k) = \frac{1}{\pi} \int_0^{+\infty} \hat{\chi}(R') F_j(k) e^{2iR'} dR'$$

$$\chi_j(k) = A_j(k) \sin(P_j(k))$$



N : coordinance
R : distance interatomique

σ^2 : facteur Debaye-Waller
 c_3 : paramètre anharmonique

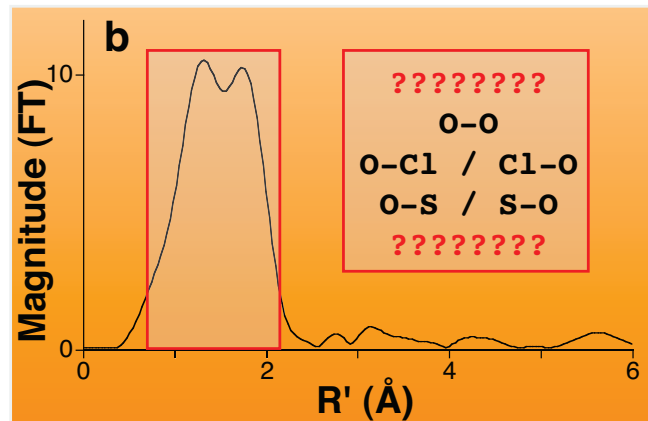
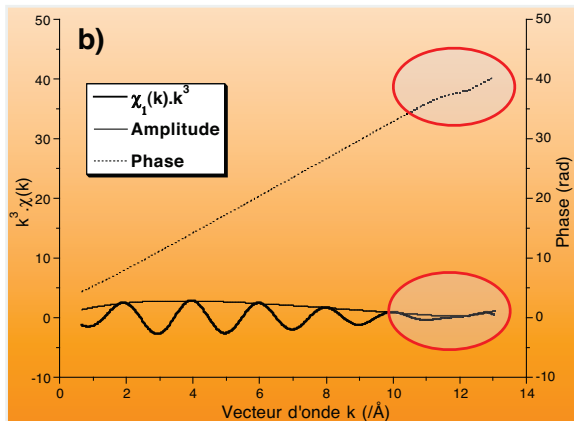
En fonction de la qualité du fit : **NATURE DU LIGAND**

Amplitude de rétrodiffusion : $|f_j(k, \pi)|$

- plus Z grand, plus max amplitude décalé à grand k
- détermination de Z à ± 10

Limites de l'analyse par transformée de Fourier...

Ça marche ! Mais...



- Effets de fenêtrage...
- Procédure de fit complexe...
- Nombre de paramètre ajustable important...
- Nécessité de nombreux standards...
- Incertitudes...

Analyse par transformée continue en ondelettes...

- Adapté à l'analyse de signaux périodiques, modulés en fréquence et non-stationnaires.
- Premières applications en géophysique (1984).
- Aujourd'hui : compression de données numériques, audio, vidéo.
- Applications EXAFS :
 - Extraction ligne de base (Shao et al., 1998)
 - Reconstruction fonction de distribution radiale (Yamaguchi et al., 1999)
 - Analyse « temps-fréquence » (Muñoz et al., 2003)
 - Approches similaires récentes (Funke et al., 2007; Timoshenko and Kuzmin, 2009)

Quelques équations...

$$T_\psi[\chi](b, a) = \left\langle \chi(k), \psi_{(b,a)}(k) \right\rangle = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(k) \bar{\psi}\left(\frac{k-b}{a}\right) dk$$

Avec $a = k$ et $b \ll R'$

Calcul sur la base de l'algorithme de TF rapide :

$$T_\psi[\chi](b, a) = \frac{1}{\pi} \int_0^{+\infty} \hat{\chi}(R') \hat{\psi}(2aR') e^{2ibR'} dR' \quad \bar{\hat{\psi}}(2aR')$$

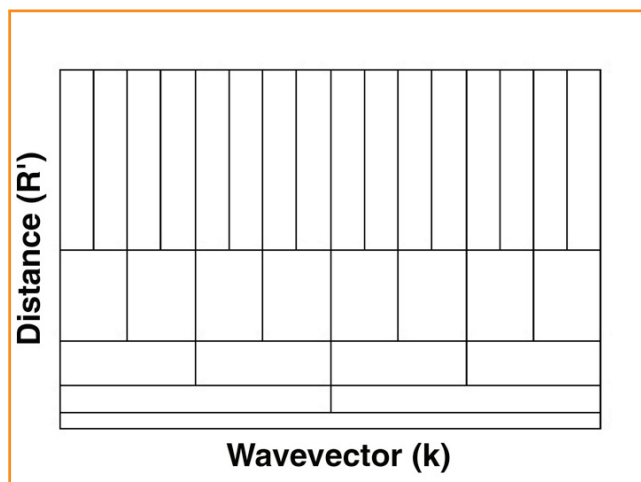
Conjugué de la TF de Psi
(« fenêtre d'apodisation »)

Ondelette de Cauchy
(ondelette « mère » ou « analysante »)

$$\psi_n(k) = \left(\frac{i}{k+i} \right)^{n+1} \quad \hat{\psi}_n(R') = 2\pi \frac{R'^n}{n!} e^{-R'} H(R')$$

Résolution de l'analyse...

$$[k - \Delta k, k + \Delta k] \times [R' + \Delta R'_1, R' + \Delta R'_2]$$



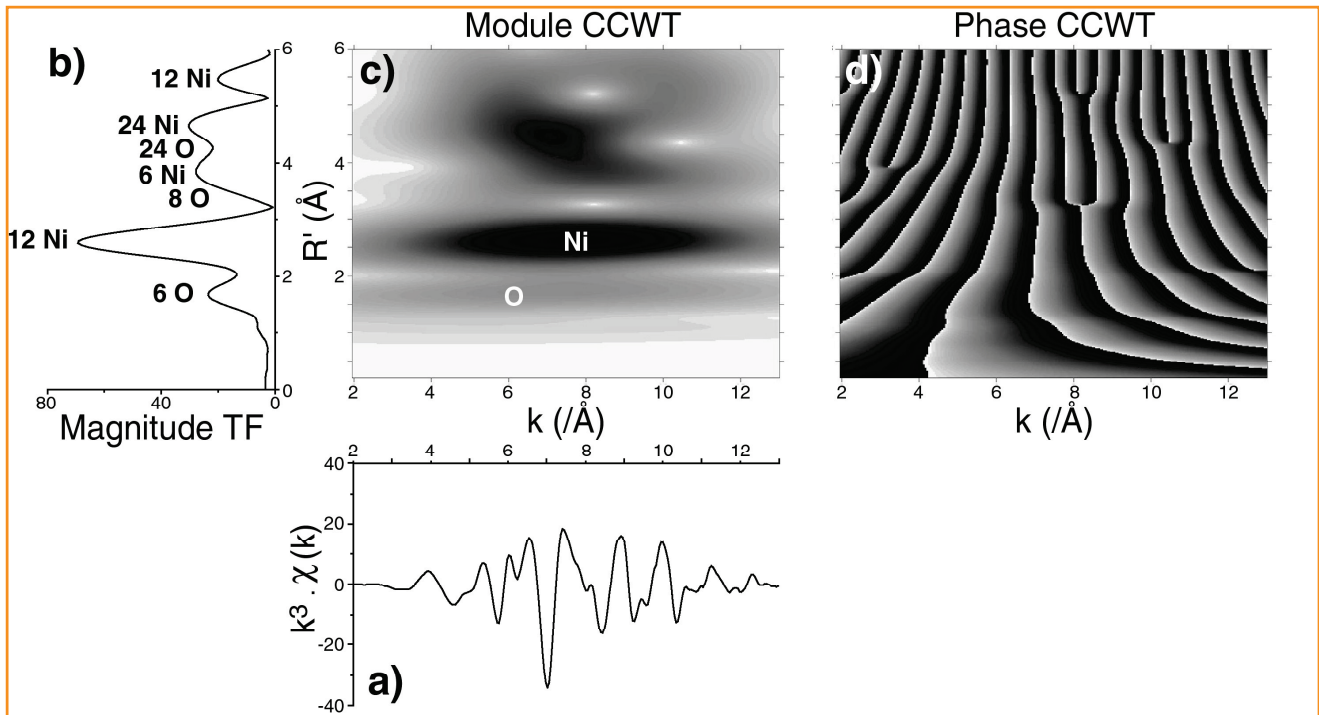
$$\Delta k = \frac{1}{R'} \left(\frac{n}{2\sqrt{2n-1}} \right)$$

$$\Delta R'_1 = R' \left(\frac{1}{2n} - \frac{\sqrt{2n+1}}{2n} \right)$$

$$\Delta R'_2 = R' \left(\frac{1}{2n} + \frac{\sqrt{2n+1}}{2n} \right)$$

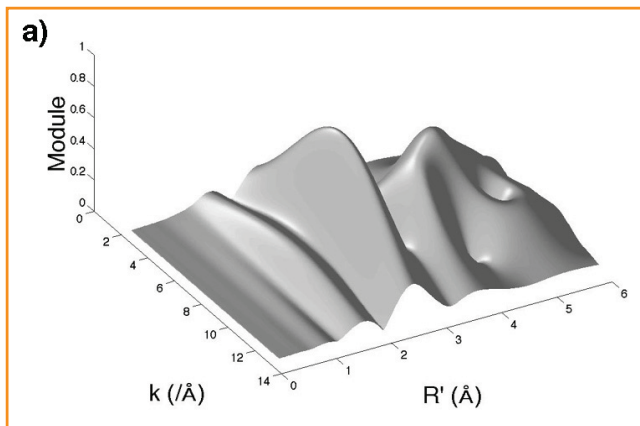
contrainte par l'inégalité
d'Heisenberg : $\Delta k \Delta R' \geq 0.25$

CCWT (Continuous Cauchy Wavelet Transform) du spectre EXAFS au seuil K du Ni dans NiO...

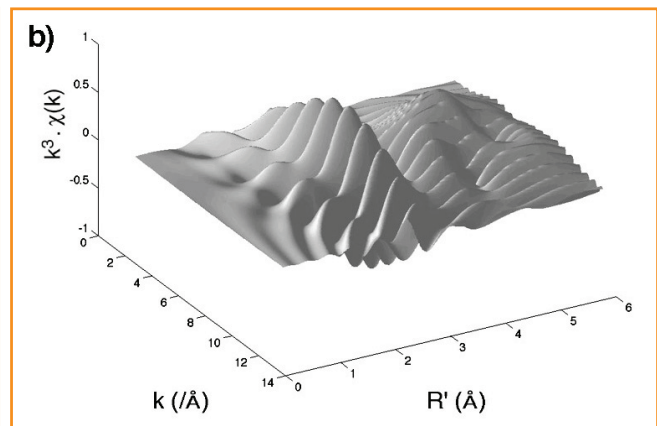


Représentation à 3D...

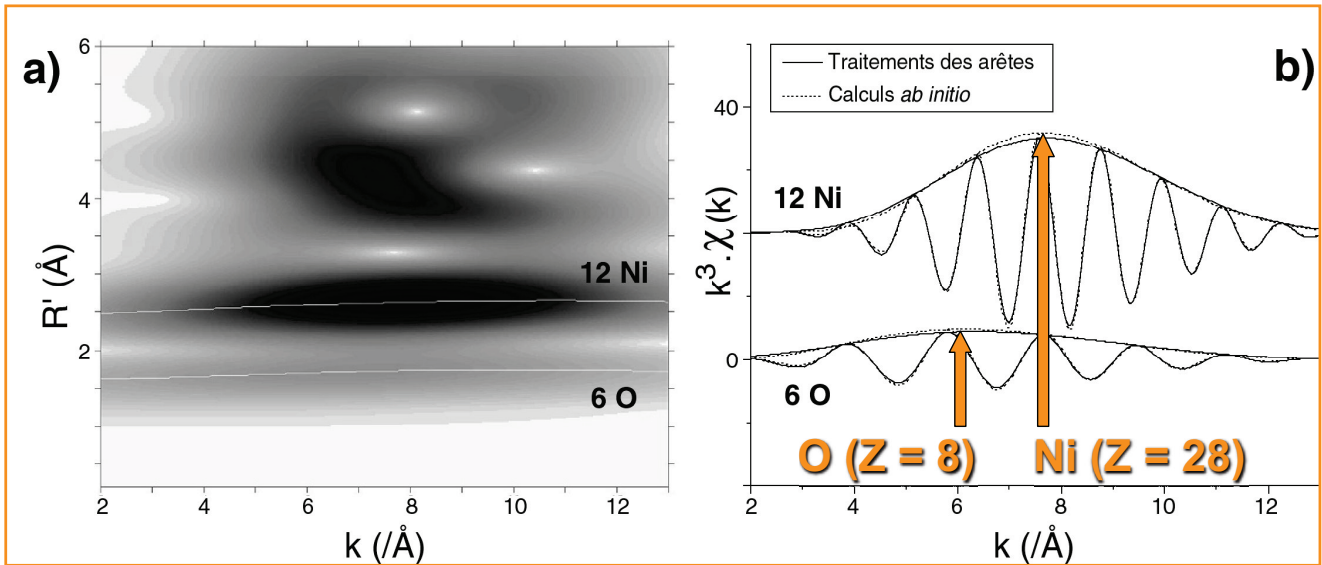
Module de la CCWT
(ou amplitude du signal)



Décomposition 3D
du spectre EXAFS



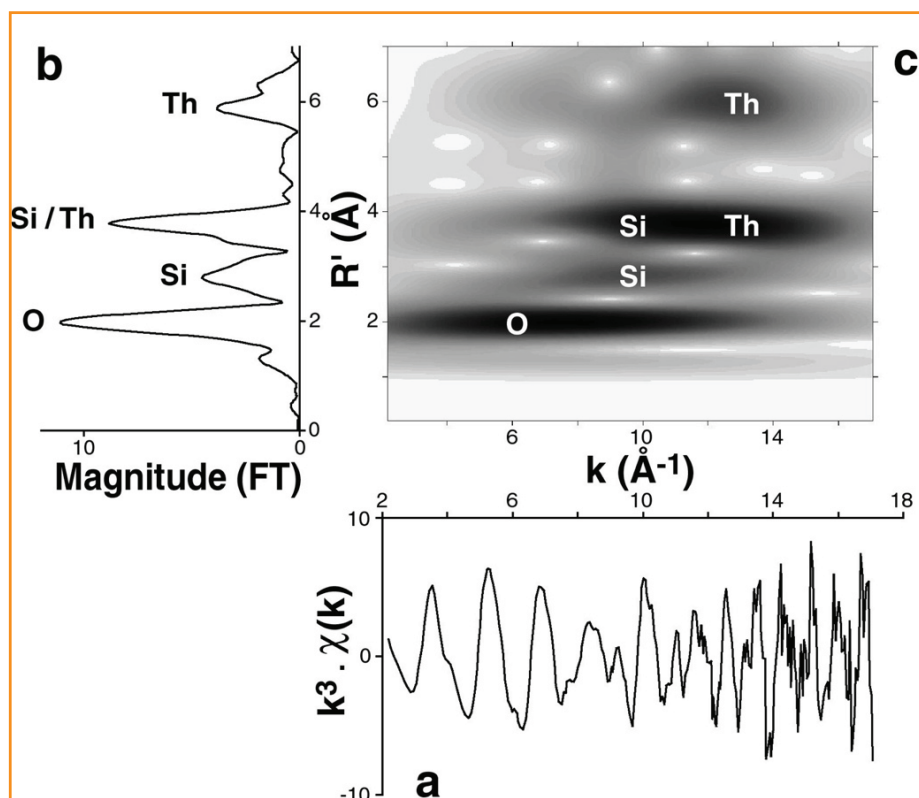
Filtrage / extraction / reconstruction...



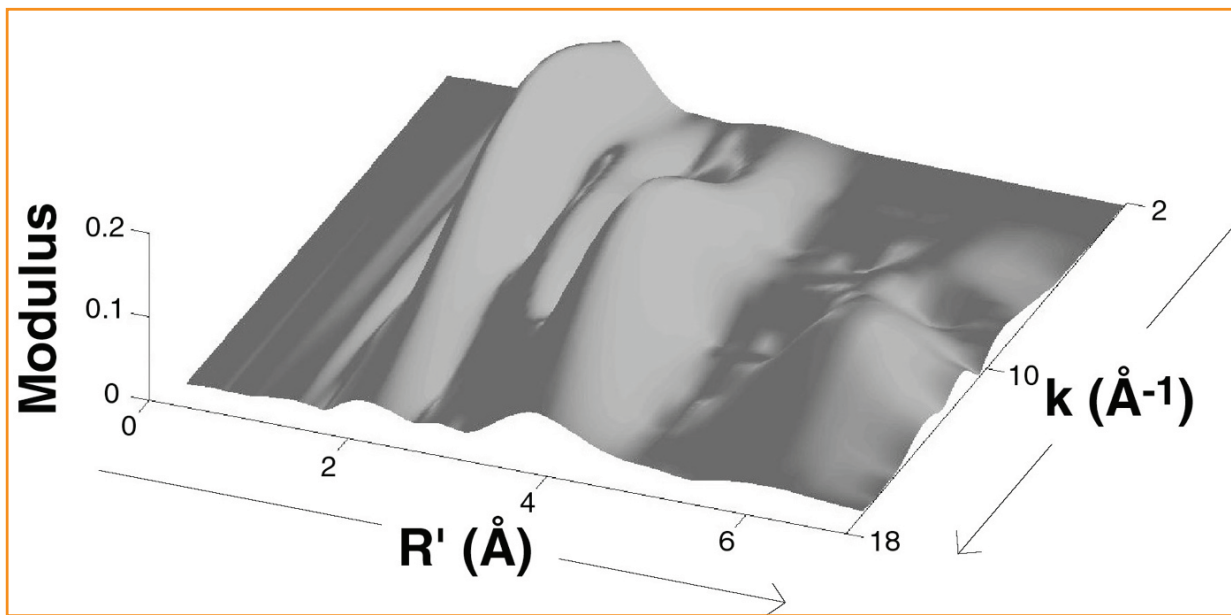
Amplitude de rétrodiffusion : $|f_j(k, \pi)|$

- plus Z grand, plus max amplitude décalé à grand k
- détermination de Z à ± 10

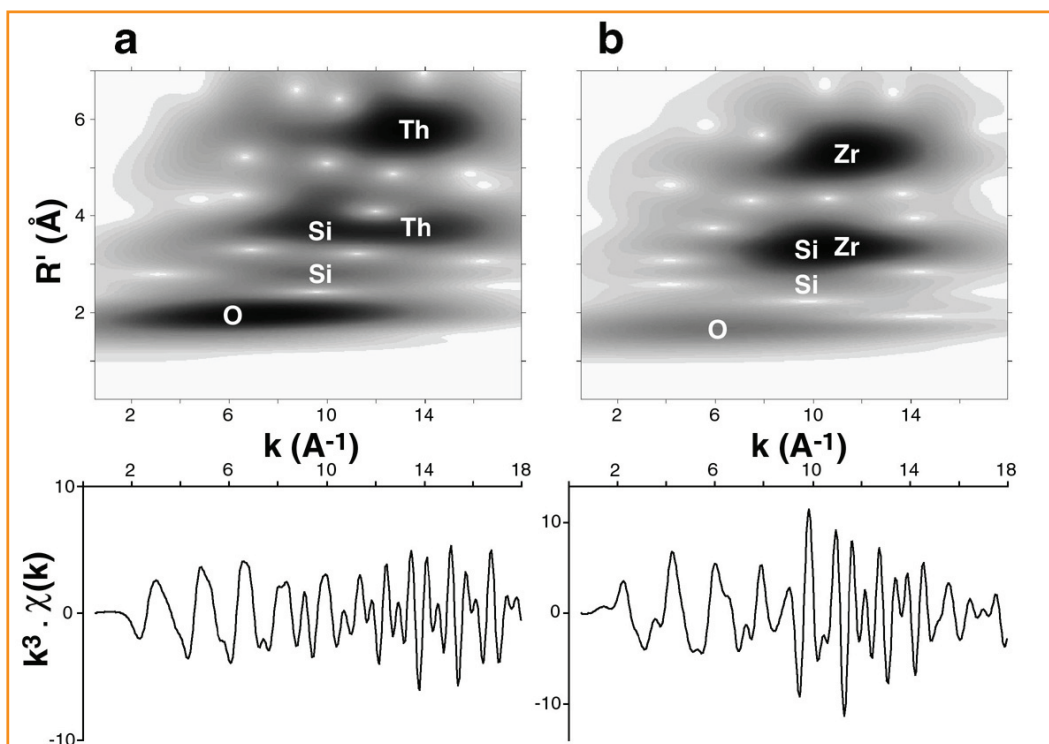
Exemple du Th dans ThSiO_4 (structure connue...)



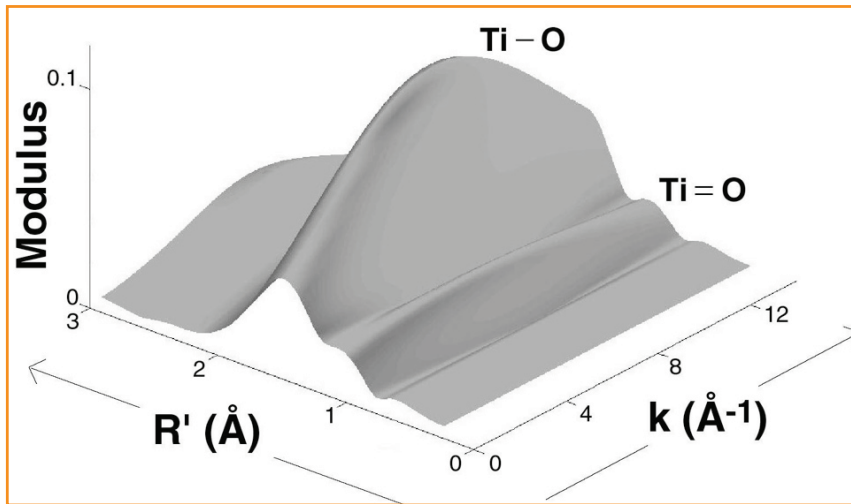
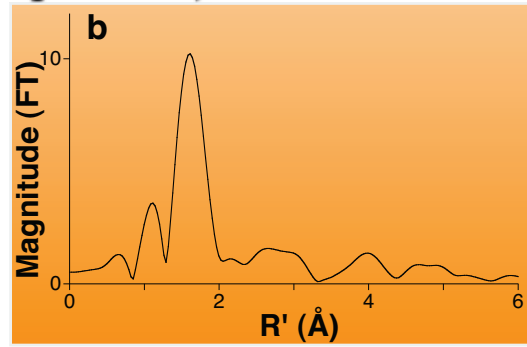
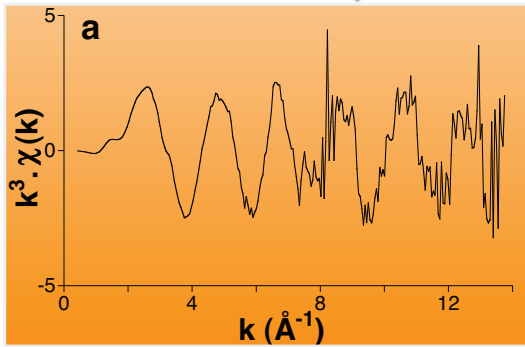
Module 3D...



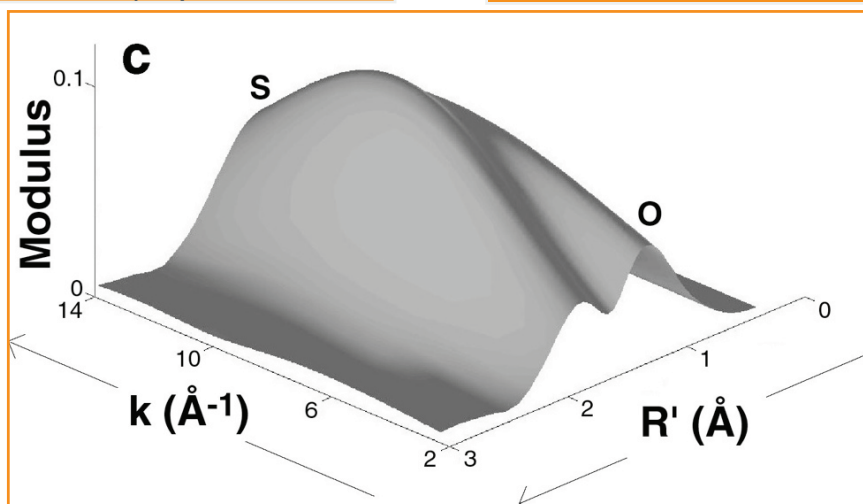
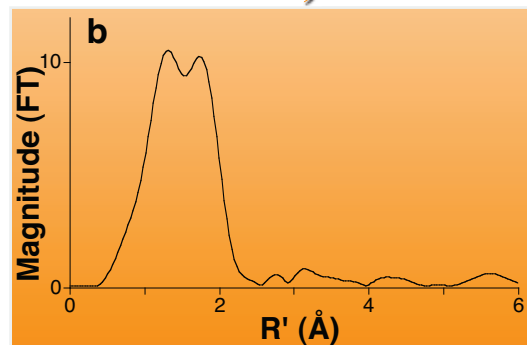
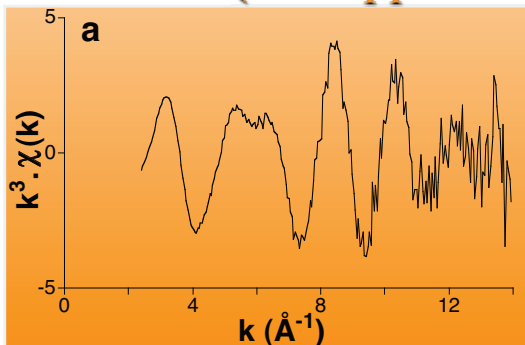
Comparaison :
Th dans ThSiO_4 vs. Zr dans ZrSiO_4
(deux isomorphes...)



Exemple du Ti dans un verre de $K_2TiSi_2O_7$ (structure complexe...)



Exemple du Mo dans un verre de $Na_2Si_3O_7$ (2000 ppm de Mo et 2 wt.% de S)



Exemple du Au dans une solution aqueuse chlorée (pH = 9.2 ; 0.01 M d'or)

