



Experiment title: Spectroscopie XANES Haute Résolution et Diffusion Inélastique X Résonante : application à l'étude de la sphère d'hydratation du Cuivre(II) en solution aqueuse

Experiment number:
30.02.814
BLC 3217

Beamline: BM30B	Date of experiment: from: 01/03/2007 to: 06/03/2007 from: 12/06/2007 to: 19/06/2007	Date of report: 12/09/2007
Shifts: 36	Local contact(s): Jean-Louis Hazemann	<i>Received at ESRF:</i>

Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists):

Proux Olivier^{*1}, **Testemale Denis**^{*2}, **Hazemann Jean-Louis**^{*2}, **Da Silva Cécile**^{,*2} **Joly Yves**², **Rose Jérôme**^{*3}, **Chaurand Perrine**³, **Geantet Christophe**^{*4}, **Afanasiev Pavel**^{*4}, **Shukla Abhay**⁵

1 Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique, UMR CNRS - Université Joseph Fourier, Saint-Martin-D'Hères. 2 Institut Néel, UPR CNRS, Grenoble. 3 Géosciences de l'environnement – CEREGE UMR CNRS-Université Paul Cézanne, Aix en Provence. 4 Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), UMR CNRS - Université Lyon 1, Villeurbanne. 5 Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux condensés, UMR CNRS - Université Paris 6 et 7 - IPGP, Paris.

Contexte de l'étude

Les avancées techniques récentes réalisées sur la ligne CRG-FAME dans le domaine du système de détection permettent maintenant des mesures d'absorption X beaucoup plus précises, avec une résolution des structures de seuil du XANES beaucoup plus fine que ce que l'on pouvait obtenir en transmission ou avec le détecteur Canberra [1]. Une conséquence directe du développement d'un système de détection avec une résolution de l'ordre de l'eV est la possibilité de pouvoir faire, outre des mesures XANES haute résolution, des expériences de Diffusion Inélastique X Résonante (RIXS), ou également des mesures de Fluorescence X. Afin de préparer au mieux l'expérience sur le cuivre (proposal 30.02.814) en solution aqueuse ($E_K=8.979\text{keV}$, $E_{K\alpha1}=8.0478\text{keV}$), nous avons choisi de tester le dispositif au seuil K du nickel ($E_K=8.333\text{keV}$, $E_{K\beta1}=8.264\text{keV}$). Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un cristal analyseur Si(444) de 0,1m de diamètre et de 0,5m de rayon de courbure.

Expériences préliminaires au seuil K du Nickel

Raies de fluorescence $K\beta$

Ayant déjà testé les potentialités qu'apportent les cristaux analyseurs et le dispositif pour les orienter en terme de résolution en énergie et de précision dans la mesure d'un spectre d'émission, nous avons voulu continuer le commissioning en testant la reproductibilité des mesures des spectres d'émission, *i.e.* la possibilité de comparer de manière absolue des spectres d'émission d'échantillons différents. Le but principal de ce type de mesures sur plusieurs échantillons est de voir si, en fonction de la nature du ligand et donc de l'hybridation des couches électroniques supérieures, des différences significatives sur la position et les intensités des pics de fluorescence apparaissent. Cela permettra ensuite d'interpréter les spectres d'espèces pour lesquelles des doutes persistent sur leur spéciation.

Pour s'affranchir de tout décalage expérimental en énergie, tous les spectres ont été recalés en analysant à chaque fois le pic élastique à 8,24keV. Les corrections n'ont jamais dépassé l'eV. La résolution expérimentale totale a été mesurée à 2,5eV.

Ces tests ont été faits sur différents composés de nickel sur les raies d'émission $K\beta$, correspondant au processus de relaxation 3p vers 1s ($K\beta_{1,3}$) pour les métaux de transition. Cette émission radiative créant un trou au niveau des 3p, un processus de couplage peut avoir lieu entre les électrons de cette couche et ceux de la couche 3d partiellement remplie. La désexcitation correspondante peut donner lieu, si les spins des deux électrons en jeu sont parallèles, à l'émission principale $K\beta_{1,3}$ (spin down) ou si les spins sont anti-parallèles à une émission satellite $K\beta'$ (spin up).

Dans la littérature, des travaux ont montré la sensibilité de ces raies de fluorescence à l'état d'oxydation et l'environnement chimique de l'atome excité pour les métaux de transition du Titane au Cobalt [2, 3]. Pour le nickel (Ni: $[Ar] 4s^2 3d^8$, Ni^{2+} : $[Ar] 4s^2 3d^6$), les travaux de De Groot *et al.* [4] et de Shoji *et al.* [5] portent principalement sur les composés divalents NiF_2 , $NiCl_2$ et $NiBr_2$ [4,5], deux oxydes NiO et $NiSO_4$ ayant été également analysés [5].

Un spectre d'émission typique est présenté figure 1 (gauche). La raie principale ($K\beta_{1,3}$) présente un épaulement à basse énergie ($K\beta'$, figure 1 droite). Un troisième pic satellite ($K\beta_{2,5}$) extrêmement peu intense est également discernable du fond continu (figure 1 en insertion); son intensité varie légèrement en fonction des composés. Ce pic est attribué à une transition entre le niveau de valence et le niveau de coeur 1s [5,6], sa position fluctue donc en fonction de l'énergie incidente (transfert de charge), son intensité fluctue également en raison de phénomène résonnant, ce qui rend son interprétation relativement complexe.

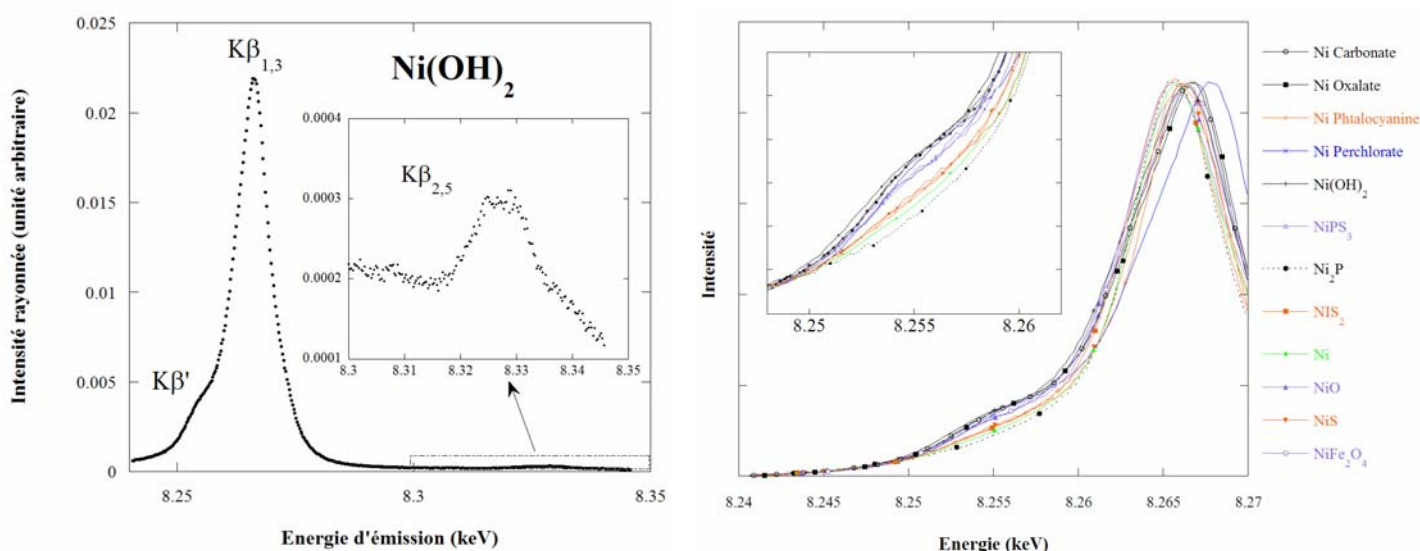


Figure 1: Raies d'émission $K\beta$ de l'Hydroxyde de Nickel, $Ni(OH)_2$ (gauche) et superposition du pic principal $K\beta_{1,3}$ et de l'épaulement $K\beta'$ pour l'ensemble des composés de nickel étudiés- Energie d'excitation: 8,5 keV

Des différences sont notables sur les pics $K\beta_{2,5}$ (figure 2). Ces pics sont décalées vers les basses énergies par rapport au Ni métal, les profils obtenus pouvant être regroupés en différentes familles. Le décalage est plus important pour les oxydes que pour le nitrure étudié (4 N dans un même plan autour du Ni) et que pour les sulfures et les phosphures.

La position de la raie principale ($K\beta_{1,3} + K\beta'$) fluctue également. Si l'on se réfère au Ni métal, cette fluctuation est de l'ordre de -0,2eV pour Ni_2P , de +1eV pour $NiMo_4$ (figure 3). Ce décalage est notable mais demeure inférieur à celui observé au Cr pour la même raie [3], les décalages variant alors de -0,7eV à 1,9eV. Globalement, les phosphures et les sulfures présentent une raie $K\beta_{1,3}$ à une plus basse énergie que les oxydes.

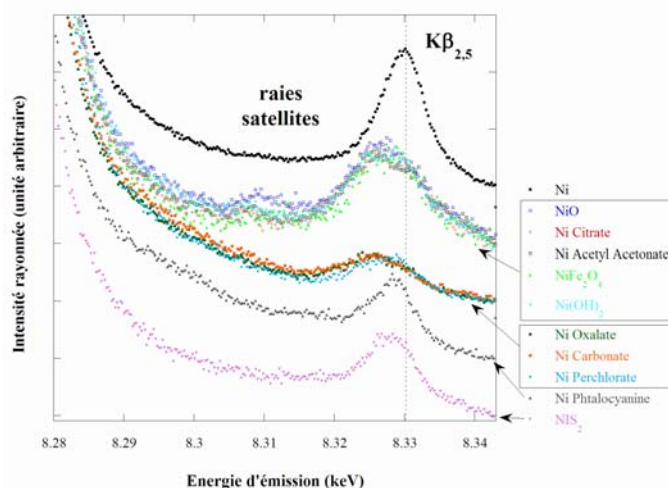


Figure 2: Raies d'émission $K\beta_{2,5}$ pour une sélection des composés de nickel étudiés- Energie d'excitation: 8,5 keV

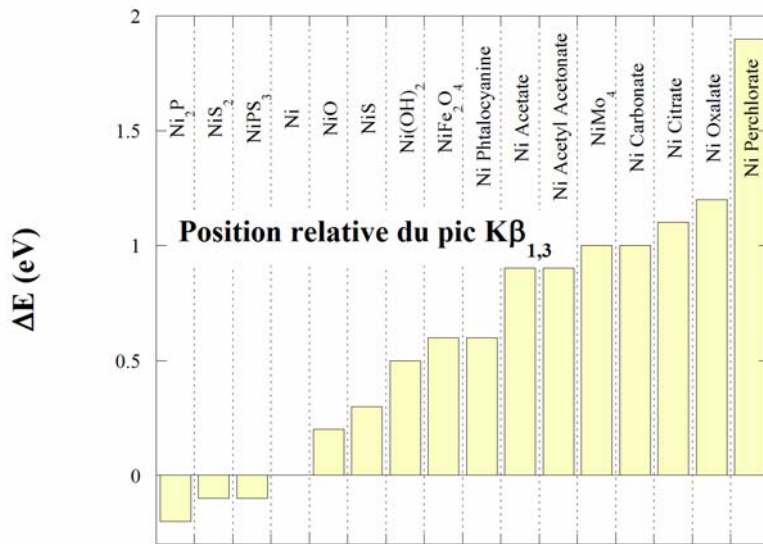


Figure 3: Position relative de la raie d'émission $K\beta_{1,3}$ de différents composés par rapport au Nickel métal

Nous avons déconvolué le pic principal en différentes composantes. L'aire de chaque pic représente directement la probabilité de l'émission de fluorescence considérée et donc de la transition électronique associée. L'utilisation de 3 composantes (utilisées par Gamblin et Urch [2] et correspondant à $K\beta_{1,3}$, $K\beta_{\text{shoulder}}$ et $K\beta'$) comme il a été vu pour les divalents [4,5] ne semble pas absolument nécessaire d'un point de vue purement mathématique. La qualité de l'ajustement n'est pas fondamentalement améliorée lorsque l'on augmente le nombre de composantes. Pour pouvoir estimer l'influence du traitement des données, l'ajustement de chaque pic a été fait en utilisant deux puis trois composantes, représentées par des fonctions Pearson VII, en laissant libre au maximum les paramètres. Deux exemples de déconvolution avec trois composantes sont donnés figure 4. Pour pouvoir comparer avec la littérature, nous avons calculé l'aire relative \mathfrak{R} du pic $K\beta'$ par rapport à l'aire totale dans les deux hypothèses: ces résultats sont regroupés dans la table 1.

Les résultats obtenus dans les deux cas sont globalement similaires (et permettent ainsi d'estimer une barre d'erreur sur cette valeur de l'ordre de 2%) si ce n'est pour les cinq composés présentant des décalage importants de la position de la raie $K\beta_{1,3}$ où les valeurs trouvées avec deux composantes sont largement plus importante que celles trouvées avec trois. Etant donné l'incertitude sur l'estimation de l'intensité relative des pics, il apparaît clairement que la distinction du type de ligand entourant le nickel ne sera pas aussi simple par ce biais. Par exemple, visuellement les raies de fluorescence du NiS et NiS₂ semblent similaires: cette similitude ne se traduit pas a priori dans la quantification effectuée avec deux ou trois composantes.

L'ensemble des mesures et des déconvolutions semble logique si l'on compare l'intensité relative moyenne \mathfrak{R} que l'on obtient au Nickel avec celles déterminées pour d'autres éléments de transition (table 2): l'intensité relative augmente de 13 (Ti^{2+}) à 36 (Mn^{2+}) et rediminue ensuite à $\sim 8/15$ (Ni^{2+}). Les valeurs de \mathfrak{R} trouvées pour le Ni sont donc très nettement plus petite que pour ces autres éléments, de même que le décalage entre les pics $K\beta_{1,3}$ et $K\beta'$, de l'ordre de 10eV pour le nickel; de l'ordre de 12-13 eV pour les mêmes autres éléments, atteignant même 15,6eV pour le Fe(III) [2].

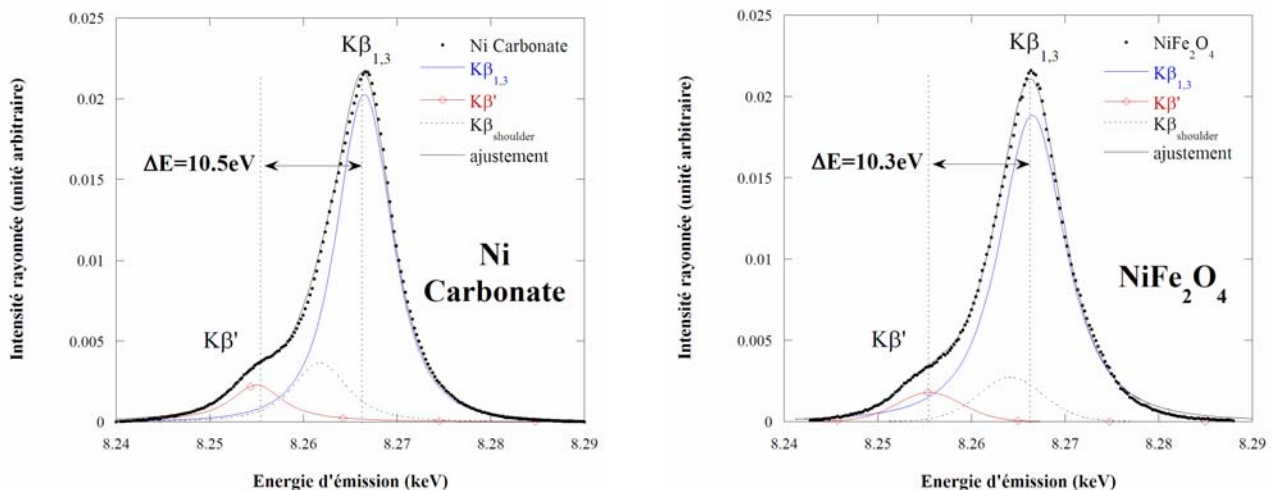


Figure 4: Exemples de déconvolution des raies de fluorescence principales pour Ni Carbonate et NiFe_2O_4

Composé	$\Delta E[K\beta_{1,3}] / \text{Ni métal}$ (eV) (fig. 2)	$\mathcal{R} = I(K\beta') / \sum I(K\beta) \text{ (%)}$	
		2 composantes	3 composantes
Ni ₂ P	-0.2	6.8	9.9
NiS ₂	-0.1	8.3	8.1
NiPS ₃	-0.1	6.8	5.9
Ni	-	6.0	7.1
NiO	0.2	6.2	6.5
NiS	0.3	10.0	12.1
Ni(OH) ₂	0.5	8.4	6.0
NiFe ₂ O ₄	0.6	6.6	6.8
Ni Phtalocyanine	0.6	21.7	8.5
Ni Acetate	0.9	13.3	7.2
Ni Acetyle Acetonate	0.9	12.9	6.5
NiMo ₄	1	13.7	8.7
Ni Carbonate	1	12.2	9.5
Ni Citrate	1.1	15.2	7.1
Ni Oxalate	1.2	13.5	9.7
Ni Perchlorate	1.9	16.2	10.4

Table 1: grandeurs tirées des déconvolutions du pic principal.

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
13	17	32	36	31	24	8/15

Table 2: Valeur de l'aire relative du pic K β' de composés divalents, Ti à Co [2] et Ni

Mesures XANES haute résolution

En complément, des mesures XANES haute résolution ont été réalisées sur les échantillons de référence, en utilisant donc qu'une fraction du rayonnement de fluorescence si l'on compare aux mesures "classiques" en fluorescence (mode Partial Fluorescence Yield, PFY) l'analyseur étant centré sur la raie de fluorescence K $\beta_{1,3}$ du nickel. A titre d'exemple, voici les spectres obtenus pour NiPS₃ dont la structure est présentée figure 5. Deux échantillons ont été analysés, le premier cristallisé (synthétisé à haute température), le second amorphe (préparé par voie de chimie douce). De plus, les mesures sont comparées avec celles obtenues classiquement en transmission (HasyLab X1).

Pour les deux échantillons, les mesures en PFY mettent en évidence clairement la présence d'un pré-seuil, présent seulement à l'état d'épaulement dans une mesure classique (figure 6).

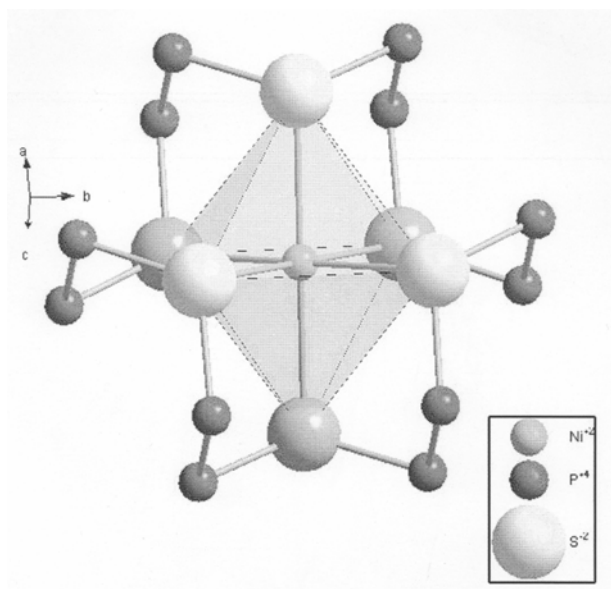


Figure 5: structure du NiPS₃ cristallisé (gauche)

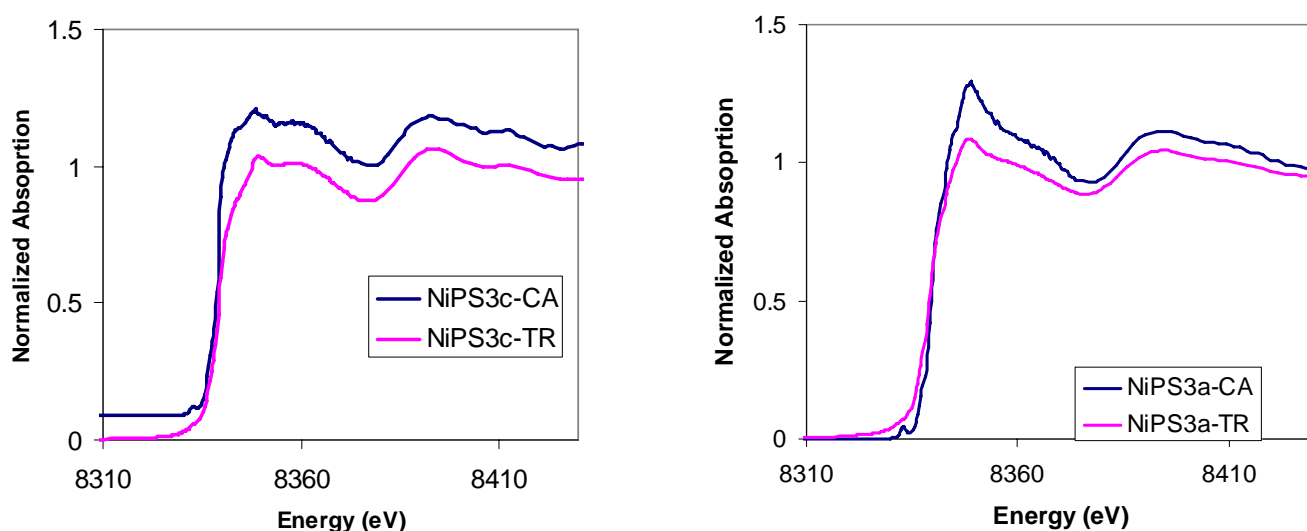


Figure 6: XANES haute résolution (en bleu, CA cristaux analyseurs) et XANES "classique" (en rouge, TR transmission) obtenus pour les échantillons de NiPS₃ cristallisé (NiPS₃c à gauche) et amorphe (NiPS₃a à droite)

Etude de la sphère d'hydratation du Cuivre(II)

Contexte scientifique de l'étude

Le Cuivre joue un rôle très important dans de nombreux processus biologiques, voir essentiel pour certains organismes qui l'incorporent dans de nombreuses enzymes [7]. Dans le domaine des sciences de l'environnement et de la terre, de nombreuses études portent par exemple sur les processus de solubilisation du cuivre présents dans des sols pollués [8], sur la spéciation du cuivre incorporé dans des inclusions fluides [9] ou de sa spéciation en conditions supercritiques [10]. Paradoxalement, la structure du complexe le plus simple, le Cuivre(II) en solution aqueuse, demeure mal connu et est sujet à controverse.

La vision « classique » du Cuivre(II) en solution est une structure octaédrique distordue de type Jahn-Teller, où le cation de cuivre est entouré de 6 molécules d'eau (4 H₂O équatoriaux à 1.99Å, 2 H₂O axiaux à 2.29Å) [11]. En 2001, Pasquarello *et al.* [12] ont proposé, en couplant diffraction de neutrons, XANES et dynamique moléculaire, une structure penta-coordinée au cuivre, conséquence directe selon les auteurs de sa structure électronique 3d⁹. Selon ce modèle, chaque atome de cuivre est alors entouré de 5 molécules d'eau équidistantes (à 1.96 Å). En 2002, Benfatto *et al.* [13] proposent une structure penta-coordinée distordue à partir de calculs XANES et EXAFS (4 H₂O équatoriaux à 1.956Å, 1 H₂O axial à 2.36Å). Enfin, en 2006, Chaboy *et al.* [14] montrent qu'il n'est pas réellement possible de trancher sans ambiguïté entre les différents modèles à partir de simulations XANES et que les simulations EXAFS nécessitent de prendre en considération 2 canaux de désexcitation pour le cuivre, 3d⁹ et 3d¹⁰.

Détails expérimentaux

L'expérience a été menée au seuil K du cuivre ($E_{\text{seuil-K}}=8979\text{eV}$) en utilisant le montage expérimental précédemment utilisé et validé. Deux échantillons ont été analysés: 1) la solution aqueuse de Cu ($[\text{Cu}]_m=0,5$) et 2) une pastille de sulfate de cuivre penta-hydraté en référence. Le choix de cette référence a été dictée par le fait que le cuivre est, dans cette structure, entouré de 6 atomes de cuivre, 4 à courte distance et de 2 à longue distance (figure 7).

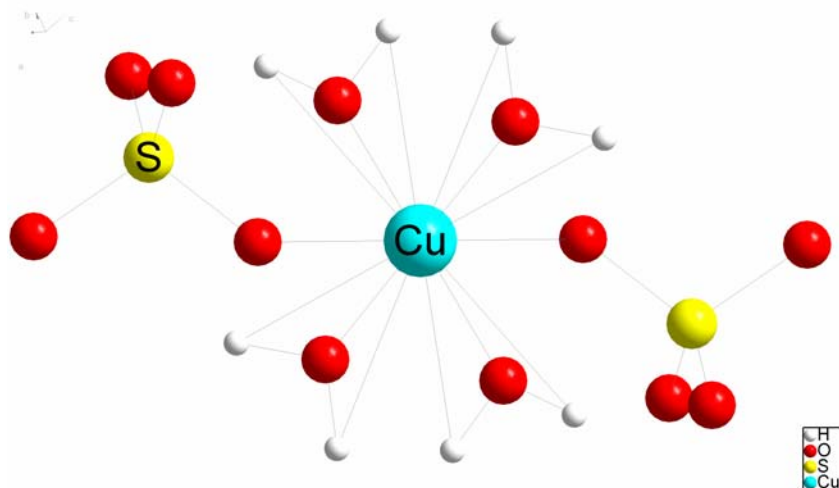


Figure 7: ordre local autour des atomes de cuivre dans le sulfate de cuivre penta-hydraté ($\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$) [15]. Chaque atome de cuivre est entouré de 4 O (du groupement H_2O) à $1,975\text{\AA}$ et 2 O (du groupement SO_4) à $2,386\text{\AA}$

Résultats

Les résultats obtenus pour les deux échantillons sont regroupés figure 8 (XANES Haute Résolution) et figure 9 (RIXS). En ce qui concerne le XANES, la principale différence entre les deux structures est la présence d'un pic assez large centré aux alentours de 8981eV pour $\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$. A l'inverse, le pré-pic à 8978eV (attribuable à une transition $1s$ vers $3d$) est remarquablement similaire pour les deux structures, de même que la raie blanche et l'épaule qui suit. L'analyse RIXS de ces composés permet de préciser à quelle énergie de transition correspond le pic à 8981eV .

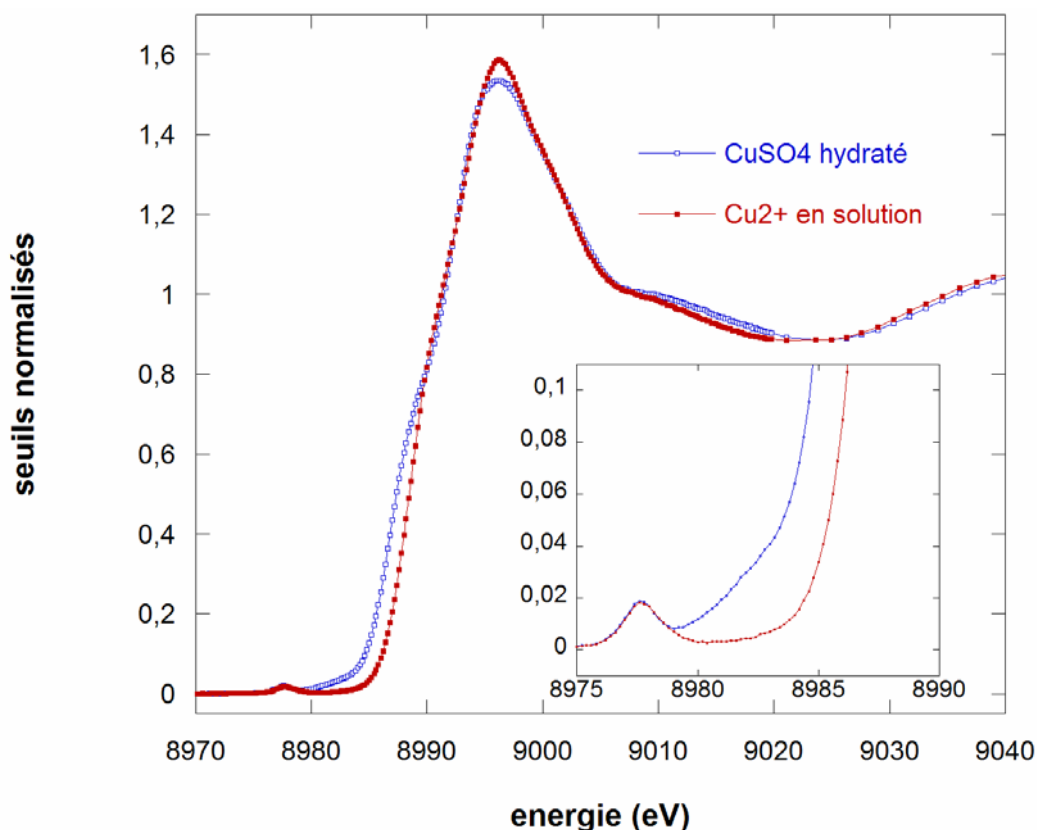


Figure 8: spectres XANES Haute Résolution obtenu les deux composés.

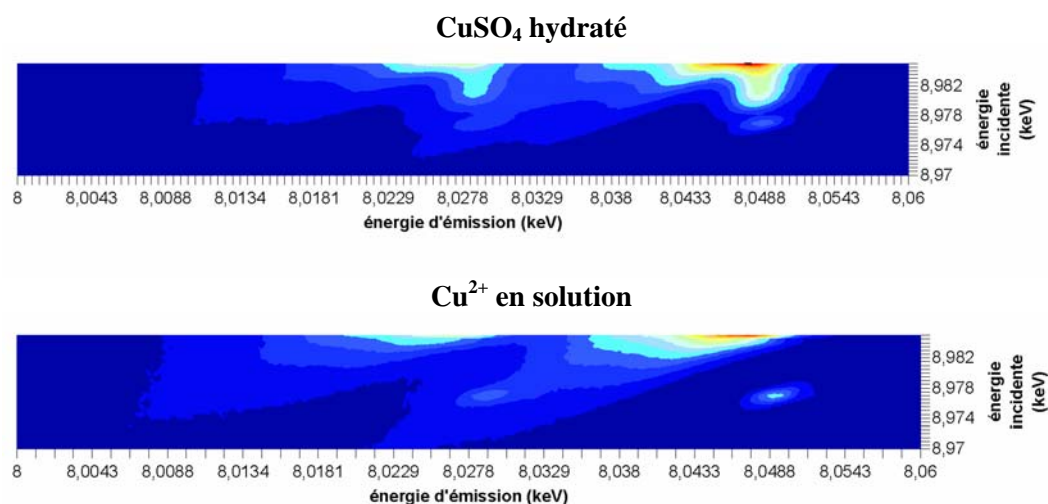


Figure 9: figures RIXS pour les deux composés (détails de la zone correspondant au pré-seuil).

Conclusions

Les résultats obtenus lors de ces deux séries d'expériences ont permis de voir que le spectromètre permettait des analyses précises des spectres d'émission. D'un point de vue scientifique les apports sont les suivants:

- raie d'émission $K\beta$ du nickel: différences en fonction de la nature des ligands (principalement en ce qui concerne la position de la raie principale $K\beta_{1,3}$) mais beaucoup moins marquées que pour d'autres éléments étudiés, très vraisemblablement dû à la structure électronique même du nickel,
- mesures XANES haute résolution concluante au seuil K du nickel,
- mesures EXAFS possibles au seuil K du nickel en mode "haute résolution" mais on se confronte alors à un problème de statistique de mesure, l'intensité de la raie $K\beta$ étant beaucoup plus faible que les $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$,
- résultats très encourageants en ce qui concerne l'expérience sur le cuivre: des différences existent entre les deux structures à la base très proches, des calculs théoriques sont maintenant nécessaires pour aller plus loin.

Références

- [1] Hazemann J.-L. *et al.* "High Energy-Resolution Spectroscopy on an X-ray Absorption Beamline", *to be published*
- [2] Gamblin S. D., Urch D. S., "Metal $K\beta$ X-ray emission spectra of first row transition metal compounds", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **113** (2001) 179–192
- [3] Torres Deluigi M. *et al.*, "Dependence with the oxidation state of X-ray transition energies, intensities and natural line widths of $CrK\beta$ spectra", *Chemical Physics* **325** (2006) 477–484
- [4] De Groot F. M. F., Fontaine A., Kao C. C., Krisch M., "Charge transfer multiplet calculations of the K beta X-ray emission spectra of divalent nickel compounds", *J. Phys.: Condens. Matter* **6** (1994) 6875–6884
- [5] Shoji H. *et al.*, "Resonant inelastic x-ray scattering in Ni compounds", *Jap. J. of Applied Physics Part 1* **38** (1999) 592–595
- [6] Takata Y., Iwazumi T. and Kosugi N., "Resonant X-ray emission spectra of $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ at the Ni K-edge", *J. Synchrotron Rad.* **8** (2001), 404–406
- [7] D'Angelo P. *et al.*, "X-ray absorption investigation of a unique protein domain able to bind both Cu(I) and Cu(II) at adjacent sites of the N-terminus of Haemophilus ducreyi Cu,Zn superoxide dismutase", *Biochemistry* **44** (2005) 13144–13150
- [8] Kirpichtchikova T. *et al.*, Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modelling", *Geochim. Cosmochim. Acta* **70** (2006) 2163–2190
- [9] Philippot P. and Cauzid J., "Contrasting Cu-complexing behaviour in vapour and liquid fluid inclusions from the Yankee Lode deposit, Mole Granite, Australia", *Geochim. Cosmochim. Acta* (2006) (abstract)
- [10] Brugger J. *et al.*, "An XAS study of the structure and thermodynamics of Cu(I) chloride complexes in brines up to high temperature (400°C, 600 bars)", *Geochim. Cosmochim. Acta* (2007) accepté
- [11] Beagley B. *et al.*, "A computational and experimental study on the Jahn-Teller effect in the hydrated copper (II) ion. Comparisons with hydrated nickel (II) ions in aqueous solution and solid Tutton's salts", *J. Phys. Cond. Mat.* **1** (1989) 2395–2408
- [12] Pasquarello A. *et al.*, "First Solvation Shell of the Cu(II) Aqua Ion: Evidence for Fivefold Coordination", *Science* **291** (2001) 856–859
- [13] Benfatto M. *et al.*, "Evidence of distorted fivefold coordination of the Cu^{2+} aqua ion from an x-ray-absorption spectroscopy quantitative analysis", *Phys. Rev B* **65** (2002) 174205
- [14] Chaboy J. *et al.*, "The hydration of Cu^{2+} : can the Jahn-Teller effect be detected in liquid solution?", *J. Chem Phys.* **124** (2006) 064509
- [15] Bacon, G.E.; Titterton, D.H., "Neutron diffraction studies of $CuSO_4 (H_2O)_5$ und $Cu SO_4 (D_2O)_5$ ", *Zeitschrift fuer Kristallographie* (1975) 141, 330–341