



Décrypter l'environnement chimique du scandium en couplant spectroscopie d'absorption des rayons X et calculs *ab initio*

Le scandium (Sc) est un élément chimique rare encore mal connu. Néanmoins, ses propriétés uniques sont exploitées dans des applications de haute technologie telles que les piles à combustible ou les alliages de haute performance. La demande est grandissante et il est classé par l'Union européenne parmi les matériaux critiques. Récemment, des chercheurs de l'IMPMC et de la source de rayonnement synchrotron SOLEIL ont acquis une série de spectres d'absorption X de composés de Sc de référence qu'ils ont modélisés à l'aide de calculs *ab initio*. Les spectres ont ainsi pu être interprétés en termes d'environnement chimique du Sc, offrant une base indispensable pour l'étude spectroscopique de composés de Sc. Cette étape constitue un préalable au traçage des processus concentrant le Sc dans le milieu naturel et à la compréhension de l'origine des propriétés de nouveaux matériaux. Ce travail débloque ainsi un verrou majeur pour l'évaluation des ressources futures en Sc et le développement d'applications innovantes basées sur cet élément.

La détermination de la forme chimique du Sc dans les matériaux se base sur un nombre restreint de méthodes spectroscopiques. Du fait de sa sélectivité chimique, de sa sensibilité et de la possibilité de résolution spatiale, la spectroscopie d'absorption X offre des avantages indéniables pour l'étude du Sc dans les milieux complexes dans lesquels cet élément chimique est peu concentré, tels que les environnements naturels ou les matériaux faiblement dopés. Cependant, l'interprétation des résultats obtenus dépend de la possibilité de modéliser l'environnement chimique du Sc à partir de ces données spectroscopiques.

Dans cette optique, une série de spectres d'absorption X de référence pour le Sc a été acquise pour des matériaux dans lesquels son environnement structural et chimique est bien caractérisé. Des calculs *ab initio* ont ensuite été menés pour interpréter l'origine des signatures spectrales observées. La validité de l'approche est démontrée par la reproduction fidèle des spectres expérimentaux. Une deuxième étape a consisté à projeter la densité d'états électroniques des matériaux de référence sur le Sc et ses atomes voisins. De cette manière, il est possible d'interpréter la position et l'intensité des structures d'absorption en matière d'environnement chimique du Sc, apportant des informations telles que le degré de symétrie des atomes autour du Sc ou la nature des interactions électroniques avec les atomes voisins. Cette étude révèle la spécificité des spectres du Sc³⁺ par rapport à ceux des métaux ayant la même configuration électronique tels que le titane au degré d'oxydation 4.

La modélisation concluante de ces spectres offre un socle théorique essentiel pour de

prochains calculs de spectres d'absorption X du Sc dans des systèmes moins bien contraints, comme dans des contextes géologiques. De plus, l'interprétation de ces spectres *via* les densités d'états électroniques calculées permet d'associer certaines caractéristiques spectrales à des informations précises sur l'environnement chimique local du Sc dans le composé étudié qui peuvent être ensuite associées aux propriétés conférées par le Sc au matériau. En contexte géologique, les spectres d'absorption X d'échantillons naturels sont un outil puissant pour suivre les variations d'environnement chimique du Sc et en déduire les mécanismes de piégeage et de concentration sous-jacents. Pour cela, il faut néanmoins être capable d'interpréter les structures présentes sur ces spectres, une avancée en partie permise par cette étude.

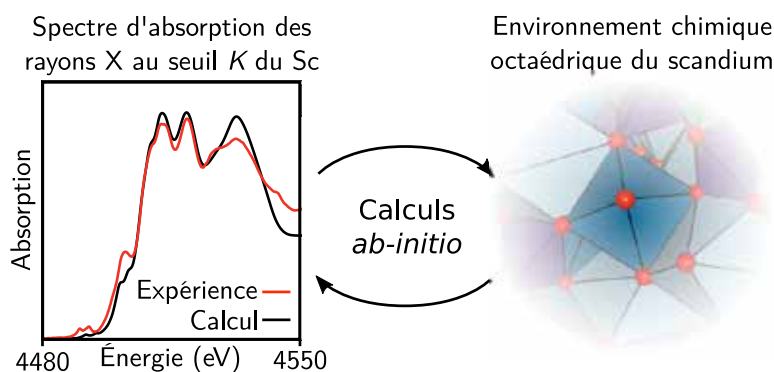


Figure 1

Les premiers calculs ab initio des spectres d'absorption X au seuil du Sc ont permis d'identifier l'environnement chimique du Sc dans des composés de référence, un premier pas dans l'exploration de la physico-chimie de cet élément énigmatique.

Ces travaux constituent une base pour l'étude de composés de Sc par spectroscopie d'absorption X, un outil unique et indispensable pour décrypter l'environnement chimique de cet élément énigmatique. Les prolongements de cette étude devraient par exemple permettre de mieux comprendre les processus physico-chimiques pouvant aboutir à des gisements de Sc ou l'origine des propriétés offertes par le Sc pour des applications technologiques nouvelles.

Référence

"Influence of crystallographic environment on scandium K-edge X-ray absorption near-edge structure spectra"
Mathieu Chassé, Amélie Juhin, Delphine Cabaret, Steven Delhommaye, Delphine Vantelon and Georges Calas
Physical Chemistry Chemical Physics, 20, 23903-23912 (2018)

Contacts

mathieu.chasse@normalesup.org
georges.calas@upmc.fr