

Spectroscopie d'absorption X au voisinage des seuils. *une introduction sur les méthodes d'interprétation*

Delphine Cabaret

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie

Université Pierre et Marie Curie, case 115

4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05

Delphine.Cabaret@lmcp.jussieu.fr

15 mai 2003

1 Spectroscopie d'absorption des rayons X

1.1 Principe

Le principe d'une expérience d'absorption des rayons X est le même que celui d'un expérience dans le domaine optique : un échantillon est soumis à un faisceau de photons

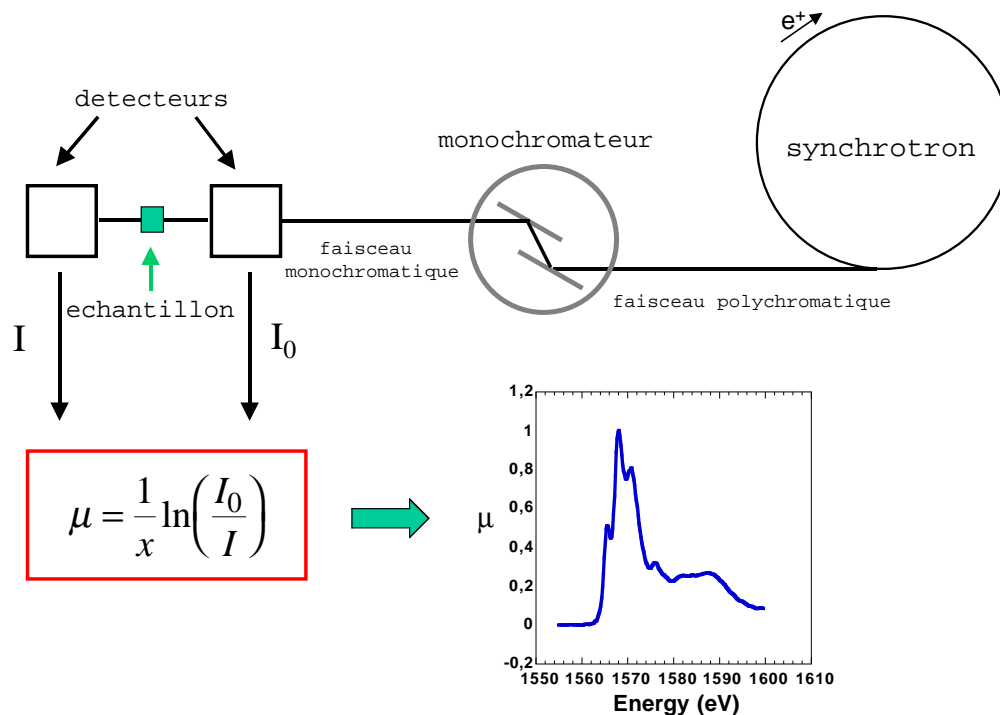


FIG. 1 – Schéma d'une expérience d'absorption des rayons X.

et on mesure le coefficient d'absorption μ du matériau. Les photons X sont produits

par un anneau synchrotron¹ et leur énergie est sélectionnée par un monochromateur (voir schéma sur la figure 1). Les photons X ont une énergie élevée (d’une centaine d’eV environ à quelques dizaines de milliers d’eV) comparée à celle des photons utilisés en absorption optique (de quelques centièmes d’eV à quelques eV). Dans le domaine des rayons X, comme celui de l’optique, le coefficient d’absorption μ est donné par la loi de Beer-Lambert :

$$\mu = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0}{I}, \quad (1)$$

où x est l’épaisseur de l’échantillon, I_0 est l’intensité du faisceau incident et I est l’intensité transmise après traversée de l’échantillon.

1.2 Qu’est ce qu’un spectre d’absorption X ?

Le spectre d’absorption des rayons X est la courbe donnant les variations du coefficient d’absorption en fonction de l’énergie des photons incidents. Le seuil d’absorption est le saut brutal du coefficient d’absorption. Il correspond à l’excitation d’un électron de cœur et est situé à l’énergie de liaison de l’électron de cœur. La figure 2 présente le cas d’un seuil K , qui correspond à l’excitation d’un électron $1s$ (voir tableau 1). Commentons l’allure

Seuil K :	Excitation d’un e^-	$1s$
Seuil L_1 :	$2s$
Seuil L_2 :	$2p_{1/2}$
Seuil L_3 :	$2p_{3/2}$
Seuil M_1 :	$3s$
Seuil M_2 :	$3p_{1/2}$
Seuil M_3 :	$3p_{3/2}$
Seuil M_4 :	$3d_{3/2}$
Seuil M_5 :	$3d_{5/2}$
etc.		

TAB. 1 – Liste des différents seuils d’absorption.

du spectre présenté sur la figure 2. Il s’agit du seuil K du fer dans un oxyde de fer.

(1) Tant que l’énergie des photons est très inférieure à l’énergie de liaison de l’électron $1s$ (notée E_b), l’absorption est due aux autres niveaux moins profonds de l’atome et aux autres atomes du matériau. Elle varie donc de façon monotone.

(2) Lorsque l’énergie des photons est suffisante pour exciter l’électron $1s$ de l’atome absorbant, mais reste légèrement plus petite que l’énergie de liaison E_b , des transitions électroniques vers les états liés inoccupés ont lieu. C’est ce qu’on appelle le **pré-seuil**. Lorsque l’énergie des photons atteint l’énergie de l’électron $1s$, celui-ci est éjecté, provoquant une variation brutale du coefficient d’absorption : c’est le **seuil**. On a l’habitude d’appeler l’électron éjecté, le photoélectron.

(3) Lorsque l’énergie des photons est supérieure à l’énergie de liaison de l’électron $1s$,

1. La spectroscopie d’absorption X est une technique relativement jeune puisque son développement est consécutif à celui des sources de rayonnement synchrotron, rayonnement électromagnétique continu de l’infra-rouge aux X durs, intense (plusieurs ordres de grandeur par rapport aux sources conventionnelles) et polarisé linéairement dans le plan de l’orbite.

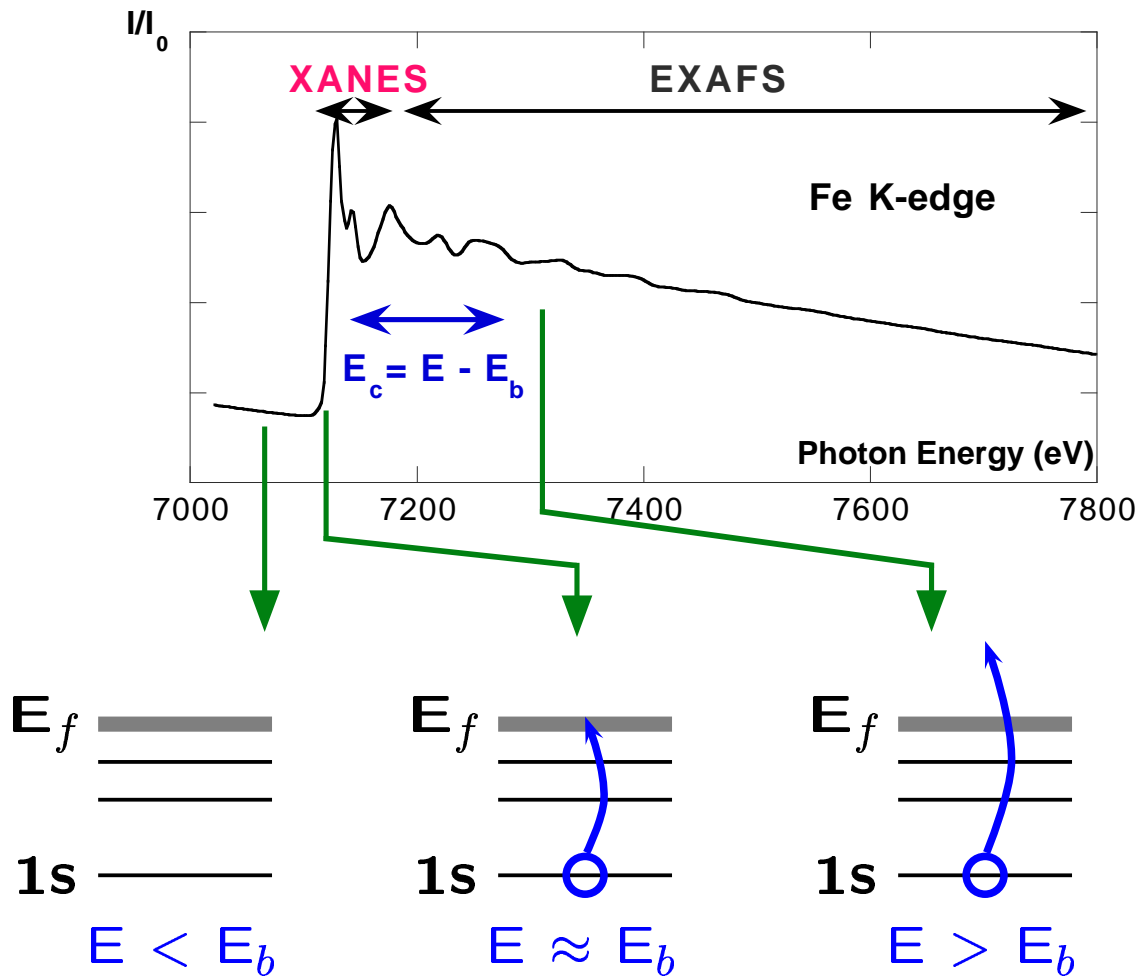


FIG. 2 – Processus d'absorption des rayons X. Exemple d'un seuil K.

l'électron est éjecté vers des états du continuum et l'on observe des variations d'intensité sur le spectre qui sont dues à des interférences entre la fonction d'onde du photoélectron et les fonctions d'ondes électroniques localisées sur les atomes environnants. En effet, lorsque l'onde du photoélectron se propage à travers le matériau (comme c'est le cas pour un seuil K), elle est diffusée élastiquement et de façon multiple par les potentiels des atomes environnants. Chacun de ces événements introduit pour cette onde un déphasage qui dépend de l'énergie. Des interférences constructives ou destructives peuvent alors se produire donnant naissance à des “bosses” ou des “creux” sur le spectre. Il est important de souligner que le caractère multiple de ces diffusions dépend de la valeur de l'énergie cinétique du photoélectron E_c .

- Pour de faibles valeurs de l'énergie cinétique (< 50 eV environ), le photoélectron est caractérisé par un long temps de vie, avec un libre parcours moyen de plusieurs dizaines d'angströms (voir figure 3). Dans ce cas, le photoélectron peut être diffusé de façon multiple par les atomes voisins et les atomes localisés à plusieurs angströms de l'atome absorbeur.

- Pour des valeurs élevées de l'énergie cinétique (> 50 eV environ), la durée de vie du photoélectron est faible et les processus de diffusion simple (ou rétrodiffusion) sont majoritaires.

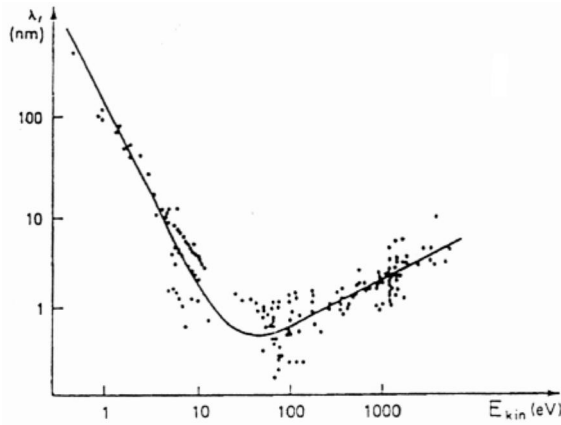


FIG. 3 – *Courbe universelle représentant le libre parcours moyen du photoélectron en fonction de son énergie cinétique[1].*

Du fait de l'existence de ces deux régimes de diffusion, on sépare habituellement le spectre en deux régions (voir figure 2) :

- la région **XANES**² (X-ray Absorption Near-Edge Structure), qui correspond à des valeurs de l'énergie cinétique inférieures à 50 eV environ et qui inclut le pré-seuil, le seuil et le régime de diffusion multiple,
- la région **EXAFS** qui correspond à des valeurs de l'énergie cinétique supérieures à 50 eV environ.

1.3 Transitions électroniques mises en jeu

Le processus de base de l'absorption des rayons X est l'excitation d'un électron de cœur d'un atome sélectionné par absorption d'un photon. L'intensité du coefficient d'absorption est donc liée à la probabilité de transition d'un électron dans son état fondamental, $|i\rangle$, d'énergie E_i , vers un état final excité, $|f\rangle$, d'énergie E_f , via un opérateur H_{int} qui décrit l'interaction rayonnement-matière. Cette probabilité de transition, notée $\Gamma_{i \rightarrow f}$, n'est autre que la règle d'or de Fermi

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H_{int} | i \rangle|^2 \delta(E_f - \hbar\omega - E_i), \quad (2)$$

où $\hbar\omega$ désigne l'énergie des photons incidents. Si on exprime le champ électromagnétique, dans une gauge de Coulomb, comme une onde plane, le développement au premier ordre de l'Hamiltonien H_{int} donne différentes contributions correspondant aux interactions de type dipolaires électriques, quadripolaires électriques et dipolaires magnétiques. Les interactions quadripolaires électriques et dipolaires magnétiques sont moins intenses (de plusieurs ordres de grandeur) que les interactions dipolaires électriques [2, 3].

Ainsi, les transitions électroniques créées lors d'un processus d'absorption des rayons X sont – majoritairement – gouvernées par la règle de sélection dipolaire électrique : $\delta\ell = \pm 1$.

2. Dans la littérature, la région proche du seuil est parfois appelée NEXAFS, pour Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure.

1.4 Intérêts de la spectroscopie d'absorption X

Le premier grand intérêt de la spectroscopie d'absorption des rayons X est sa **sélectivité chimique**. Cette sélectivité est due au fait que l'énergie d'un seuil est propre à un élément chimique et que l'écart en énergie des seuils de deux éléments différents est en général suffisamment grand pour que les seuils ne se superposent pas³. Par exemple, le seuil K de l'aluminium est à 1559 eV alors que le seuil K du silicium (voisin de l'aluminium sur le tableau périodique) est 1839 eV. En sélectionnant le domaine d'énergie des photons, on peut enregistrer, pour un composé contenant à la fois de l'aluminium et du silicium (par exemple, des minéraux ou des verres alumino-silicatés), l'absorption spécifique de l'aluminium ou l'absorption spécifique du silicium.

Le deuxième grand intérêt de la spectroscopie d'absorption des rayons X est sa **sélectivité orbitale**. Cette sélectivité est due au fait que les électrons de cœur ont des énergies de liaison différentes les unes des autres. Le seuil K du nickel est à 8330 eV alors que les seuils $L_{2,3}$ du nickel sont à bien plus basse énergie (850-870 eV). La sélection du domaine d'énergie des photons permet donc aussi de sélectionner l'orbitale de l'électron de cœur. De cette orbitale de cœur dépend l'état excité. En effet, la transition principale est de nature dipolaire électrique et elle est régie par la règle de sélection $\delta\ell = \pm 1$: la transition se produit des niveaux $1s$ vers les niveaux de symétrie p pour les seuils K alors que la transition est de $2p$ vers des états de symétrie s ou d dans le cas des seuils $L_{2,3}$. Les niveaux vides sondés ne sont donc pas les mêmes selon les seuils d'absorption et on peut ainsi, en choisissant un type de seuil, sélectionner ce que l'on souhaite caractériser. Puisque la spectroscopie d'absorption X permet de sonder les états vides d'un atome donné et de symétrie donnée, elle renseigne sur la **structure électronique** du matériau étudié. L'interprétation des spectres peut donc conduire à des informations sur la nature des liaisons chimiques, sur l'hybridation entre différentes orbitales ou sur les effets du trou de cœur.

Le troisième atout majeur de la spectroscopie d'absorption des rayons X est qu'il s'agit d'une **sonde structurale** qui ne nécessite pas d'ordre à longue distance. Il s'agit donc d'une technique de choix pour accéder à la structure locale et à moyenne distance⁴ de matériaux amorphes. La région EXAFS donne des informations structurales plus quantitatives que la région XANES. Elle renseigne sur le nombre et la nature des premiers voisins et sur les distances interatomiques. En revanche, elle ne donne pas d'information quant à la symétrie locale du site de l'atome absorbeur. La région XANES, du fait que le volume exploré est plus grand que dans la région EXAFS (voir figure 3), est *a priori* susceptible de fournir plus d'informations structurales que l'EXAFS. Elle renseigne sur l'ordre local, en termes de coordinence et de symétrie, ainsi que l'organisation à moyenne distance. Cela dit, cette richesse peut aussi être une limite, l'exploitation du spectre étant beaucoup moins évidente que dans la région EXAFS. Ceci explique pourquoi nous avons choisi de nous focaliser sur le XANES et ses outils d'interprétation, dans les différents cours de cette école relatifs à l'absorption des rayons X.

3. Les énergies de liaison des différents niveaux électroniques sont pour tous les éléments dans leur état standard dans la Ref.[4].

4. On entend par moyenne distance, l'organisation géométrique des atomes qui se situent au-delà de la première couche de coordination de l'atome absorbeur.

Il est important de noter à ce stade que, structure électronique et symétrie autour de l'atome absorbeur étant très corrélées, il est parfois délicat d'identifier les effets de l'une ou l'autre sur le spectre XANES. C'est en particulier le cas pour les seuils K de la plupart des éléments du tableau périodique ou les seuils L des éléments lourds (éléments $5d$ et $4f$). Les seuils L des éléments du groupe $3d$ ou $4d$ ou les seuils M des terres rares sont moins sensibles au changement de l'arrangement des atomes autour de l'atome absorbeur que les seuils K (et L dans le cas des $4f$) : ils sont donc un outil précieux pour extraire des informations sur la structure électronique de l'atome cible [5].

Dans la suite, nous allons nous intéresser aux outils, empiriques ou théoriques, qui permettent d'extraire des informations structurales et électroniques des spectres XANES, en gardant bien en mémoire que la spectroscopie XANES constitue une sonde chimiquement sélective des états vides de la matière. Avant de donner un aperçu des différentes méthodes d'interprétation du XANES, j'aimerais apporter quelques compléments d'information sur l'un des aspects expérimentaux de la spectroscopie d'absorption des rayons X : la détection.

1.5 Quelques mots sur la détection...

Il existe d'autres modes de détection que le mode transmission, que l'on a évoqué dans la section 1.1. En fait, le système de détection dépend à la fois de la gamme d'énergie explorée et de la concentration en atomes absorbants dans le matériau [5].

- Le **mode transmission** est le mode standard des X durs ($\hbar\omega > 3$ keV). L'échantillon est placé entre deux chambres à ionisation qui permettent de mesurer l'intensité du faisceau incident et celle du faisceau transmis.
- Dans le domaine des X mous ou tendres ($\hbar\omega < 3$ keV), le mode de transmission est souvent inadapté car il nécessite de travailler avec des échantillons hyper-fins ($\approx 0,1$ à $2 \mu\text{m}$). Une alternative à ce problème est de tirer profit des processus de désexcitation du trou profond créé lors de l'absorption du photon. Ces processus produisent des électrons Auger et des électrons secondaires créés par cascade, des photons et des ions. La **détection des électrons**, ou mode TEY (Total Electron Yield), peut se faire soit à l'aide d'un multiplicateur d'électrons type channeltron, soit par mesure directe du courant émis sur l'échantillon. Le coefficient d'absorption est proportionnel au rapport de l'intensité du faisceau incident (en général obtenue par mesure du courant photoélectrique émis par une feuille métallique mince placée avant l'échantillon) et de l'intensité des électrons produits par désexcitation. Ce mode de détection est sensible à l'état de surface de l'échantillon car la profondeur d'échappement des électrons varie, selon l'énergie, de quelques angströms à quelques centaines d'angströms. Outre son usage dans les X mous, il peut être utilisé dans les X durs pour des films minces déposés sur un substrat trop épais pour une détection en transmission.
- Enfin quelle que soit la gamme d'énergie, la mesure des photons de **fluorescence**, produits par désexcitation radiative du trou profond, permet d'accéder au coefficient d'absorption de systèmes dilués. Il s'agit là encore d'une mesure proportionnelle à l'absorption. L'intensité I est obtenue soit en utilisant un détecteur solide de

fluorescence résolu en énergie (il ne mesure que la fluorescence de l'atome cible), soit un photomultiplicateur sans discrimination en énergie (la fluorescence de tous les éléments excités est collectée). La profondeur sondée dépend de la profondeur d'échappement des photons, qui, elle-même, dépend de l'énergie ($\approx 1\mu\text{m}$ par keV).

2 Interprétation des spectres XANES : approche phénoménologique

Dans cette section, nous allons présenter un certain nombre d'exemples d'interprétation du XANES par une approche empirique, basée essentiellement sur la comparaison de spectres entre eux.

2.1 Exemple 1 : Seuil K du métal divalent dans les chromites

Les chromites sont des minéraux de structure spinelle. Leur formule chimique est $A\text{Cr}_2\text{O}_4$, où le métal divalent A est dans un site tétraédrique (i.e. entouré de quatre atomes d'oxygène). La figure 4 représente le spectre XANES enregistré au seuil K du

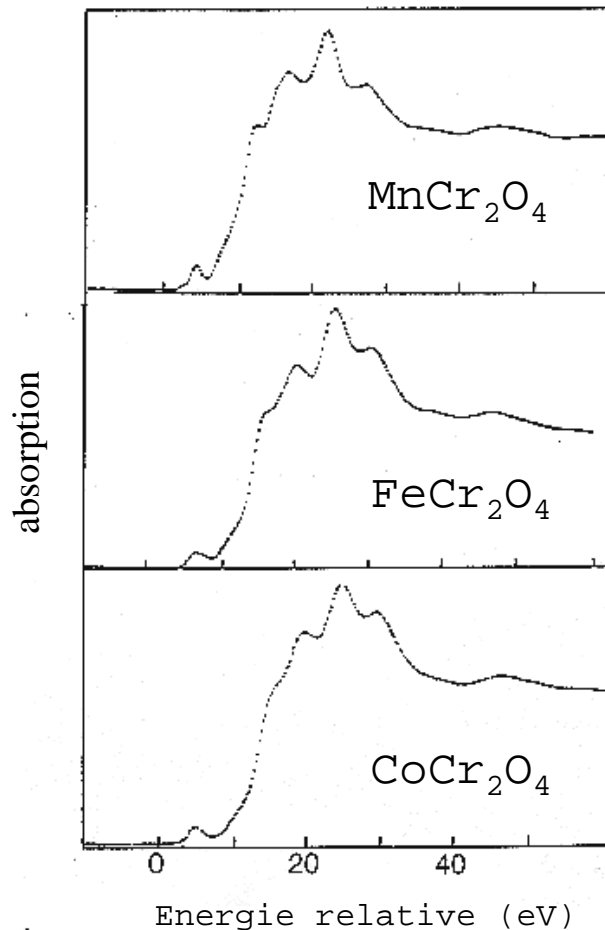


FIG. 4 - Spectres XANES enregistrés au seuil K du métal divalent dans $A\text{Cr}_2\text{O}_4$, où $A=\text{Mn}$ (haut), $A=\text{Fe}$ (milieu), $A=\text{Co}$ (bas). Les spectres ont été recalés en énergie en fonction de leur énergie de seuil d'absorption. Figures extraites de Ref.[6].

métal divalent pour trois spinelles différents: MnCr_2O_4 , FeCr_2O_4 et CoCr_2O_4 [6]. Les trois spectres ont tous la même allure : mêmes résonances avec des intensités relatives

et des positions relatives très semblables. L'allure de ce spectre serait donc la signature d'un environnement donné, celui du site tétraédrique, occupé par un élément de transition divalent, dans la structure spinelle.

2.2 Exemple 2 : Seuil K de l'aluminium dans différents minéraux

La figure 5 présente des spectres XANES enregistrés au seuil K de l'aluminium sur la ligne SA32 de l'anneau Super-ACO du LURE (Orsay) [7]. Les minéraux choisis ici sont caractérisés par différentes coordinence de l'aluminium :

- la berlinite et l'albite où l'aluminium est en coordinence 4.
- le diaspore et la kaolinite où l'aluminium est en coordinence 6.
- la sillimanite où l'aluminium est dans deux sites de coordinence différente, 4 et 6.

Quand l'aluminium est en coordinence 4, dans un seul site ou dans plusieurs sites dis-

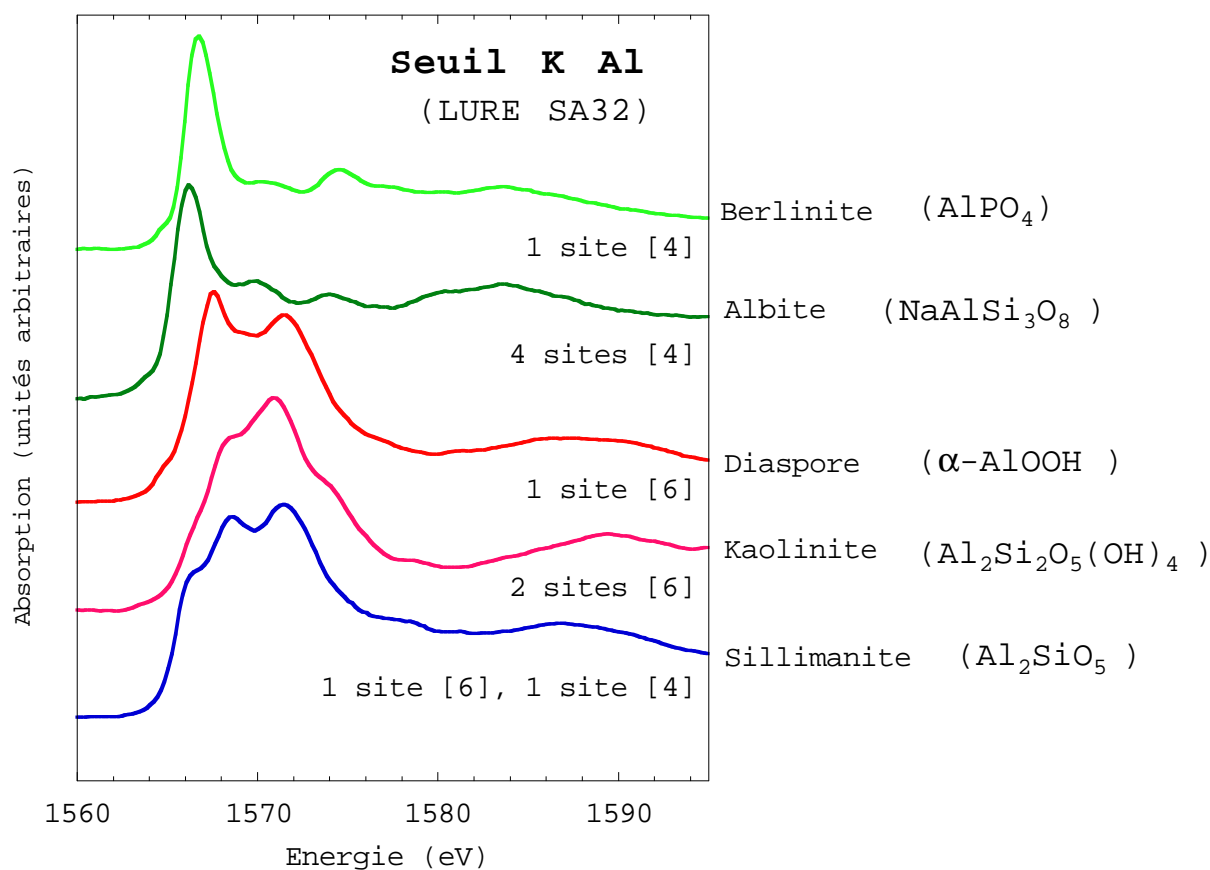


FIG. 5 – Spectres XANES au seuil K de l'aluminium dans différents composés modèles de la minéralogie. Spectres extraits de Ref.[7].

tincts, le spectre XANES est caractérisé par un pic intense, appelé raie blanche, suivi de résonances de plus faible intensité. Quand l'aluminium est en coordinence 6, on ne retrouve plus cette raie blanche, caractéristique de l'aluminium tétra-coordonné. Le spectre du diaspore est caractérisé par deux pics intenses, le premier étant situé à une énergie plus élevée que la raie blanche des composés $^{[4]}\text{Al}$. Le spectre de la kaolinite est caractérisé par trois pics principaux, le premier étant également situé à plus haute énergie que la raie

blanche des composés où l'aluminium est tétracoordonné. Ce décalage en énergie d'environ 1 à 2 eV entre les composés tétra-coordonnés et octa-coordonnés a été observé dans beaucoup de composés de référence et semble pouvoir être considéré comme une signature de la coordinence de l'aluminium. Dans le cas de la sillimanite, l'aluminium est à la fois en coordinence 4 et en coordinence 6. Le seuil est caractérisé par trois résonances principales, dont la première est située à une énergie correspondant à la position de la raie blanche des minéraux contenant seulement de l' ^{4}Al .

Cet exemple montre que le spectre peut être vu comme une "empreinte digitale" de la coordinence de l'élément sondé. Cette méthode *fingerprint* est largement utilisée pour identifier la coordinence des cations dans des matériaux, cristallisés ou amorphes, dont on cherche à déterminer la structure. Dans l'exemple suivant, on applique cette méthode dans le cas d'un verre.

2.3 Exemple 3: Seuil $L_{2,3}$ du zirconium dans un verre boro-silicaté multi-oxydes

L'objectif de cette étude est la détermination de la coordinence du zirconium dans un verre boro-silicaté à plusieurs oxydes, dont la teneur en zirconium n'excède 1,1 mol%. Pour accéder à la coordinence, E. Pelegrin, auteur de cette étude [8], a enregistré les seuils $L_{2,3}$ du zirconium, dans différents composés de référence, d'une part, où la coordinence du zirconium est bien connue, et dans le verre boro-silicaté, d'autre part. Les transitions électroniques sont du type $2p^64d^0 \rightarrow 2p^54d^1$. Les spectres sont présentés sur la figure 6. Par simple comparaison des spectres entre eux, on s'aperçoit que le zirconium dans le

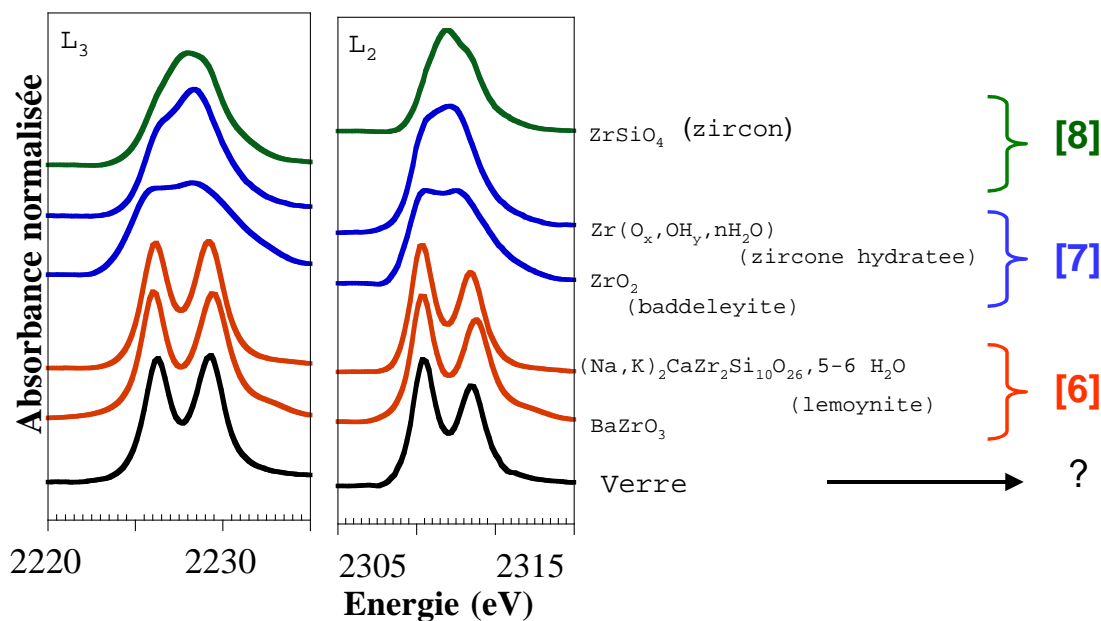


FIG. 6 – Seuils $L_{2,3}$ du zirconium dans des références cristallines et dans un verre boro-silicaté, dans lequel on cherche la coordinence du zirconium. Mesures collectées au LURE, sur la ligne SA32 de Super-ACO. Spectres extraits de Ref.[8].

verre ne peut être qu'en coordinence 6, comme dans la lemoynite et dans $BaZrO_3$.

2.4 Exemple 4 : Pré-seuil K du fer dans des oxydes

Dans cet exemple, on s'intéresse à l'influence de la symétrie au seuil K des éléments de transition. Pour cela, notre attention se porte sur la région du pré-seuil. L'exemple choisi est celui du seuil K du fer ferreux octa-coordonné ($^{6}\text{Fe}^{2+}$), dans des oxydes où la symétrie du site du fer varie d'un composé à l'autre.

- Dans la sidérite, le groupe ponctuel de symétrie du site du fer est C_{3i} (il contient donc un axe d'ordre trois et l'inversion).
- Dans la fayalite, le groupe ponctuel est C_i , il ne contient que l'inversion.
- Dans l'hypersthène, le site du fer est très distordu, il ne comprend aucun élément de symétrie.

On remarque que le pré-seuil de l'hypersthène, où il n'y a pas de symétrie, est très intense

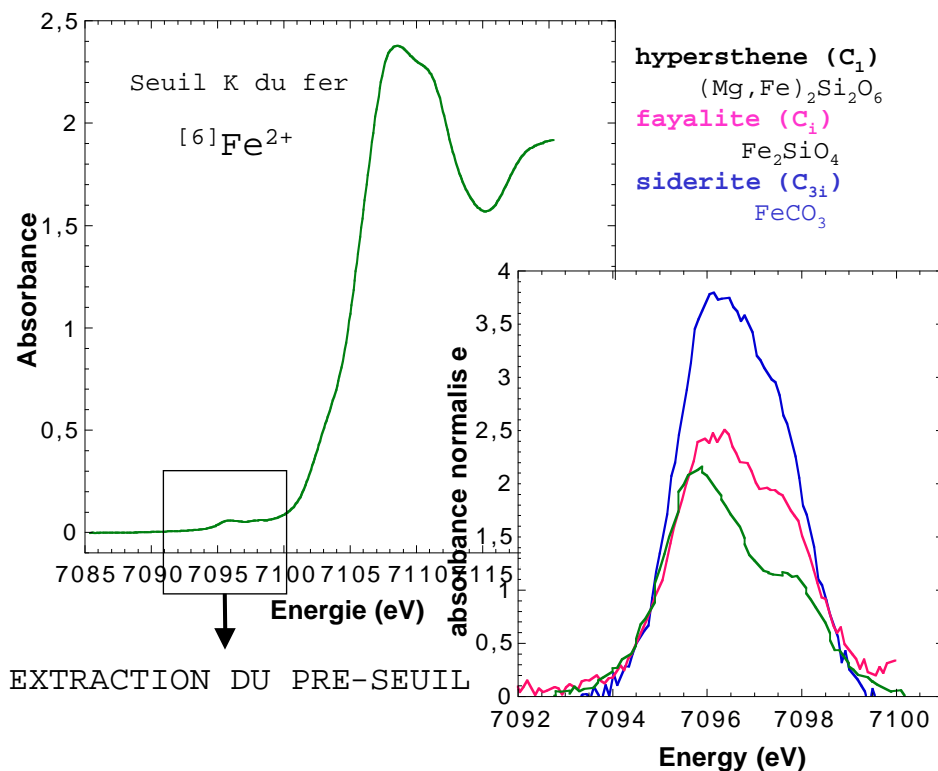


FIG. 7 – Seuil K du $^{6}\text{Fe}^{2+}$ dans la sidérite à gauche, dont on extrait le pré-seuil. Comparaison entre trois pré-seuils K du $^{6}\text{Fe}^{2+}$ à droite (de bas en haut sidérite, fayalite, hypersthène). Spectres extraits de Ref.[9].

comparé au pré-seuil des composés, où le site du fer contient l'inversion. Ceci est un fait assez général. Quand le site de l'atome absorbant est centrosymétrique (groupes O_h , D_{4h} , C_{3i} , C_i , ...), le pré-seuil est peu intense. Quand le site de l'atome absorbant n'est pas centrosymétrique (groupes ponctuels T_d , C_{4v} , D_{2d} , ...), on observe un pré-seuil intense.

Cet outil est utilisé en chimie moléculaire pour prédire la symétrie des sites des éléments sondés (voir Ref.[5]).

2.5 Exemple 5 : Seuil $L_{2,3}$ du fer dans des oxydes

Cette fois-ci, on ne s'intéresse plus à la symétrie du site du fer, mais à son état de valence. Pour cela, on ne mesure pas les seuils K , mais les seuils $L_{2,3}$, correspondant à des transitions $2p^63d^n \rightarrow 2p^53d^{n+1}$. L'échantillon est un assemblage de pérovskite $\text{Mg}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{SiO}_3$ et de magnésiwüstite $\text{Mg}_{0.83}\text{Fe}_{0.17}\text{O}$ [10]. Le fer est donc très dilué dans le matériau. Vu qu'il s'agit d'un assemblage de phase nanométrique, les seuils d'absorption ne sont pas enregistrés sur anneau synchrotron, mais à l'aide d'un microscope électronique à transmission équipé d'un spectromètre, qui permet de mesurer les pertes d'énergie des électrons. On ne parle plus de XANES, évidemment, mais d'ELNES, dont l'allure est très comparable au XANES. Grâce à la résolution spatiale nanométrique du microscope, il est possible d'identifier les deux phases de l'échantillon, en mesurant leurs spectres ELNES. Pour déterminer la valence du fer dans les deux phases de l'échantillon, on se sert de

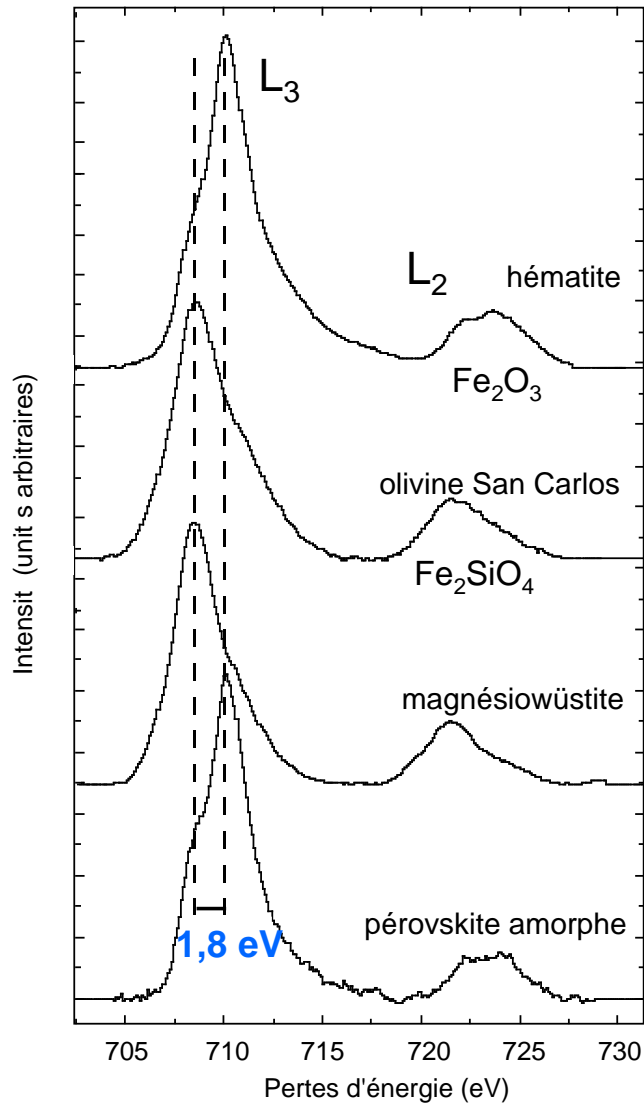


FIG. 8 – Spectres ELNES au seuil K du fer, dans deux composés de référence en haut (l'hématite pour Fe^{3+} et l'olivine pour Fe^{2+}) et pour deux composés dont on cherche la valence du fer en bas (la magnésiwüstite et une pérovskite amorphe). Figure extraite de Ref.[10].

spectres ELNES de référence, celui de l'hématite où le fer est trivalent et celui de l'olivine où le fer est divalent. En comparant ces deux spectres, on remarque que le maximum du seuil L_3 est décalé de 1,8 eV entre les deux références. Il s'agit donc d'une signature

de la valence du fer. On peut donc en déduire que dans la magnésio-wüstite, le fer est majoritairement $2+$, alors que dans la perovskite, le fer est majoritairement $3+$ ⁵.

2.6 Résumé

On vient de voir que, par une simple approche phénoménologique du XANES, on peut obtenir des informations sur la coordinence, sur l'arrangement des atomes à moyenne distance, la symétrie du site de l'atome absorbeur (avec le pré-seuil), et estimer dans une certaine mesure le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Cependant, les informations contenues dans un spectre XANES sont très riches et ne se limitent pas à celle que nous venons de mettre en évidence. Donc, pour aller plus loin dans l'interprétation, il est nécessaire d'envisager des méthodes d'analyse plus sophistiquées, en ayant recours à des calculs. Voyons maintenant quels sont les différents modèles qui permettent de modéliser le XANES.

3 Modélisation des spectres XANES

3.1 Section efficace d'absorption

L'absorption de la lumière est un phénomène d'interaction rayonnement-matière. L'hamiltonien d'interaction dans l'**approximation dipolaire électrique**⁶ s'écrit $\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r}$, où $\hat{\epsilon}$ est le vecteur polarisation du faisceau incident⁷ et \mathbf{r} est la variable d'espace. La transition de l'état initial $|i\rangle$, d'énergie E_i , vers l'état final $|f\rangle$, d'énergie E_f de l'atome est représentée par l'élément de matrice $\langle f | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | i \rangle$ et l'intensité de la transition est donnée par le carré du module de cet élément de matrice (voir règle d'or de Fermi dans la section 1.3). La section efficace à $0K$ est la moyenne des intensités des transitions entre les états initiaux $|i\rangle$ de même énergie et tous les états finals $|f\rangle$ de l'atome :

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2 \alpha_0 \hbar \omega \sum_{i,f} |\langle f | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | i \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - E_f + E_i) \frac{1}{d_i}. \quad (3)$$

La fonction Dirac assure la conservation de l'énergie et indique les énergies $\hbar\omega$ auxquelles on y lie les transitions, d_i est la dégénérescence de l'état $|i\rangle$, et α_0 est la constante de structure fine.

Un calcul de spectre d'absorption X demande donc de calculer l'élément de matrice $\langle f | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | i \rangle$, élevé au carré pour chaque point en énergie. La difficulté réside donc dans la

5. Avec cette méthode, on peut estimer le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ avec une incertitude de 10%.

6. Dans ce cours d'introduction, on se limite à l'approximation dipolaire électrique, les transitions électroniques impliquées dans le processus d'absorption X étant principalement gouvernées par la règle de sélection dipolaire électrique. Dans le cours d'Yves JOLY sur les méthodes de calcul dans l'espace réel, vous pourrez trouver la formulation de l'opérateur quadripolaire électrique, qui fait intervenir le vecteur d'onde du faisceau incident, noté \mathbf{k} , et de l'opérateur magnétique.

7. La polarisation du faisceau peut être linéaire ou circulaire. On peut exploiter la dépendance angulaire du XANES en travaillant sur des monocristaux bien orientés. On parle alors de dichroïsme naturel linéaire ou circulaire dans le domaine des rayons X (XNLD pour X-ray Natural Linear Dichroism [11, 12, 13] et XNCD pour X-ray Natural Circular Dichroism [14, 15]). Lorsque l'on travaille en polarisation circulaire sous champ magnétique, on réalise des expériences de dichroïsme circulaire magnétique dans le domaine des rayons X (XMCD pour X-ray Magnetic Circular Dichroism). Des exemples de XMCD seront donnés dans le cours de Marie-Anne ARRIO.

détermination des états initiaux et finals, que l'on obtient en résolvant l'équation de schrödinger $H\psi = E\psi$.

Il existe plusieurs théories pour calculer la fonction d'onde des états initiaux et finals. On les sépare en deux groupes : les théories monoélectroniques et les théories multiélectroniques.

Le choix de la méthode dépend uniquement de la **nature de l'état final**. S'il s'agit d'un état délocalisé, les interactions multiélectroniques sont faibles et peuvent être modélisées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (voir cours d'Annick Gourso). Si la fonction d'onde du photoélectron est très localisée sur l'atome absorbeur, les interactions électron-électron sont fortes et un modèle monoélectronique est alors inadapté. Dans ce cas, on utilise la théorie des multiplets. Toutes ces méthodes feront l'objet de trois cours distincts et détaillés (un sur les multiplets et deux sur les théories monoélectroniques).

3.2 Théorie des multiplets

Lorsque les états finals sont localisés, on utilise, pour modéliser l'absorption des rayons X au voisinage des seuils, la théorie des multiplets en champ cristallin[16, 17]. Cette théorie relève de la physique atomique. Elle est très bien adaptée au calcul des seuils $L_{2,3}$ des éléments de transition et des seuils $M_{4,5}$ des terres rares. Dans ce modèle, pour calculer les états initiaux et les états finals, on prend en compte toutes les interactions multiélectroniques. Il s'agit de calculs paramétrés, où les paramètres sont par exemple, le champ cristallin, les intégrales de Slater. Pour effectuer un calcul multiplet, on n'a pas besoin de connaître la structure cristallographique du composé étudié. Le point de départ du calcul est un ion de valence supposée connue et dans une symétrie donnée.

La théorie des multiplets est détaillée dans le cours de Marie-Anne ARRIO, où vous trouverez également des exemples d'application.

3.3 Les méthodes monoélectroniques

Lorsque les états finals sont délocalisés, comme c'est le cas pour les seuils K , on utilise des théories monoélectroniques, qui relèvent cette fois-ci de la physique des solides. Il s'agit de théories *ab initio*, dans le sens où l'ingrédient de départ est la structure du matériau (maille cristalline dans le cas des cristaux, ou modèle structural, obtenu par exemple par dynamique moléculaire, dans le cas des amorphes). Il n'y a donc pas de paramètres ajustables comme dans la théorie des multiplets. Les théories monoélectroniques se placent dans le cadre de la fonctionnelle de la densité pour décrire les interactions d'échange et de corrélations électroniques.

Dans les théories monoélectroniques, le calcul de l'état initial ne pose pas de problème majeur. L'état initial est très localisé sur l'atome absorbeur, il s'agit d'un état atomique. Il suffit alors de résoudre l'équation de schrödinger pour un potentiel sphérique. Toute la difficulté du calcul de la section efficace d'absorption (Eq. 3) réside dans la détermination de l'état final, qui est solution de l'équation de schrödinger d'un électron évoluant dans un potentiel effectif moyen. Lors du processus d'absorption, un trou a été créé. L'état final est donc un état excité. Le potentiel correspondant est alors différent de l'état fondamental⁸.

8. L'influence du trou de cœur est importante dans le cas des éléments légers ($Z < 20$). Nous en verrons quelques exemples dans les cours suivants. Nous verrons également des cas où les effets du trou profond

La création du trou de cœur provoque une relaxation des orbitales situées à plus haute énergie que l'état initial. Cette relaxation est accompagnée d'un écrantage plus ou moins marqué du trou profond par les électrons de valence. La densité de charge autour du noyau de l'atome absorbeur est donc modifiée par la présence du trou. Dans les méthodes qu'on utilise pour calculer le XANES, on a recours à différents modèles pour rendre compte de ces effets du trou de cœur.

Dans les méthodes existantes, on distingue celles qui travaillent dans l'espace réel de celles qui travaillent dans l'espace réciproque⁹.

- Dans les méthodes de l'espace réel, on considère un amas d'atomes (ou cluster) au centre duquel on place l'atome absorbeur. On peut alors faire varier la taille du cluster afin de mettre en évidence la contribution des différentes couches atomiques sur le spectre XANES. La théorie de l'espace réel qui rend bien compte des diffusions multiples du photoélectron sur les atomes environnants est la **théorie de la diffusion multiple**. Sa formulation fait appel en général aux fonctions de Green. La théorie de la diffusion multiple nécessite une forme particulière du potentiel effectif dans lequel évolue le photoélectron : la forme "muffin-tin"¹⁰. L'approximation "muffin-tin" du potentiel n'est pas adaptée à tous les matériaux. Elle peut donc constituer un facteur très limitant de la théorie de la diffusion multiple. Depuis 25 ans, beaucoup d'efforts ont été fournis pour dépasser cette limitation. Une solution récente a été mise au point par Yves JOLY. Il s'agit de la **méthode des différences finies**. Le volume du cluster est alors discretisé et on résout numériquement, point par point, l'équation de Schrödinger, s'affranchissant ainsi de toute géométrie spécifique du potentiel. Tout ceci sera repris en détail dans le cours d'Yves JOLY.

- Dans les méthodes de l'espace réciproque, on exploite la périodicité du cristal. Il s'agit en général de logiciels de calculs de structure de bandes, dont les applications sont multiples. Avant de calculer le spectre d'absorption, ses logiciels procèdent à un calcul auto-cohérent de la densité de charge, donc du potentiel. Dans les logiciels récents, l'approximation "muffin-tin" est évitée. C'est le cas notamment du logiciel Wien97 qui utilise la méthode Full-potential Linearized Augmented Plane Wave (FLAPW) [18]. Les méthodes de l'espace réciproque ne calculent pas toujours explicitement la section efficace d'absorption. Dans de nombreuses applications, on se contente en général de comparer les spectres XANES à des calculs de densité d'états vides. Nous développerons, dans mon deuxième cours, les différentes utilisations des méthodes de l'espace réciproque pour interpréter le XANES.

3.4 Développements récents au-delà de la DFT

Dans les méthodes monoélectroniques, que nous avons évoquées plus haut, le trou de cœur est traité de façon statique. Il existe des modèles théoriques qui vont au delà de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Il s'agit notamment de l'approximation GW , où G est la fonction de Green monoélectronique, qui décrit la propagation d'un électron dans

sont négligeables.

9. Traditionnellement, les méthodes utilisées dans la communauté de l'absorption X sont celles de l'espace réel. Cette préférence semble cependant évoluer.

10. Dans l'approximation "muffin-tin", on définit une sphère autour de chaque atome. Les sphères sont disjointes ou jointives. Le potentiel est à symétrie sphérique dans les sphères et constant entre les sphères (voir cours d'Yves JOLY pour plus de détails).

le système, et où W représente l'interaction écrantée [19]. Certaines méthodes récentes vont encore plus loin que l'approximation GW (déjà complexe) : elles utilisent l'équation de Bethe-Salpeter, non monoélectronique, qui permet de traiter le trou de façon dynamique [20]. Dans ces approches (GW et Bethe-Salpeter), les interactions électron-trou sont décrites d'une façon très différente de celle adoptée dans les méthodes habituelles (citées dans le paragraphe précédent). Ces modèles récents sont bien adaptés au calcul des états excités. Ils présentent l'avantage de mieux décrire leurs énergies de bande que la DFT.

Ces modèles ont été largement appliqués au calcul des phénomènes d'absorption [21, 22, 23, 24, 25, 26] ou de diffusion inélastique [27, 28] par des **électrons de valence**.

Dans le cas des **spectroscopies de cœur**, on citera le travail remarquable de E.L. Shirley, qui a mis au point une méthode incorporant les interactions entre le photoélectron et le trou de cœur dans l'équation de Bethe-Salpeter, et qui l'a appliquée au calcul du XANES [29]. On citera également les calculs de XANES très récents effectués dans l'approximation GW par J.A. Soininen et E.L. Shirley [30].

Références

- [1] M.P. Seah and W.A. Deuch. *Surf. Interf. Anal.*, 1:2, 1979.
- [2] Ch. Brouder. Angular dependence of x-ray absorption spectra. *J. Phys.:Condens. Matter*, 2:701–738, 1990.
- [3] Ch. Cartier dit Moulin. *Magnetism and Synchrotron Radiation*, chapter Interaction of X-rays with matter: X-ray absorption spectroscopy, pages 1–18. Lecture Notes. les éditions de physique, 1997. Mittelwihir 1996.
- [4] X-ray data booklet. center for x-ray optics and advanced light source. Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, CA 94720, 2001. Compiled and Edited by A.C. Thomson and D. Vaughan.
- [5] V. Briois. *Structure électronique des solides*, chapter Sonder les états vides: le XANES, pages 89–119. Institut des matériaux Jean Rouxel, 1999. Ecole thématique, 27/10/99 au 01/10/99, Piriac sur Mer.
- [6] G. Calas, A. manceau, and J. Petiau. *Synchrotron Radiation in Mineralogy*, chapter Crystal chemistry of transition elements in minerals through X-ray absorption spectroscopy. Theophrastus Publishing, Athens, 1988.
- [7] Ph. Ildefonse, D. Cabaret, Ph. Sainctavit, G. Calas, A.-M. Flank, and P. Lagarde. Aluminium X-ray absorption near edge structure in model compounds and Earth's surface minerals. *Phys. Chem. Minerals*, 25:112–121, 1998.
- [8] E. Pelegrin. *Etude comparée de la structure locale des produits d'altération du verre SON68 et de gels naturels*. PhD thesis, Université Paris 7, 2000.
- [9] L. Galois and G. Calas. High-resolution XANES spectra of iron in minerals and glasses: structural information from the pre-edge region. *Chemical Geology*, Sous presse, 2001.
- [10] A. Gloter, F. Guyot, I. Martinez, and Ch. Colliex. Electron energy-loss spectroscopy of silicate perovskite-magnesiowüstite high-pressure assemblages. *Amer. Mineral.*, 85:1452, 2000.
- [11] C. Levelut, Ph. Sainctavit, A. Ramos, and J. Petiau. Linear x-ray dichroism of cadmium sulphide with wurtzite and zincblende structures. *J. Phys.: Condens. Matter*, 7:2353–2367, 1995.
- [12] D. Cabaret, Y. Joly, H. Renevier, and C.R. Natoli. Pre-edge structure analysis of Ti K-edge polarized x-ray absorption spectra in TiO_2 by full potential XANES calculations. In *Proc. of XAFS-X Conference, Chicago (août 1998)*, volume 6 of *J. Synchotron Rad.*, pages 258–260, 1999.
- [13] D. Cabaret, Ch. Brouder, M.-A. Arrio, Ph. Sainctavit, A. Rogalev, and J. Goulon. Natural linear dichroism in pyrite (FeS_2): experiments and calculations. In *Proc. of XAFS-XI Conference, Aki, Japon (juillet 2000)*, volume 8 of *J. Synchotron Rad.*, pages 460–462, 2001.

- [14] J. Goulon, Ch. Goulon-Ginet, A. Rogalev, and V. Gotte. X-ray natural circular dichroism in a uniaxial gyrotropic single crystal of LiIO_3 . *J. Chem. Phys.*, 108:6394–6403, 1998.
- [15] J. Goulon, Ch. Goulon-Ginet, A. Rogalev, G. Benayoun, Ch. Brouder, and C.R. Natoli. X-ray natural circular dichroism and chiral-EXAFS in gyrotropic crystals. *J. Synchrotron Rad.*, 7:182–188, 2000.
- [16] R.D. Cowan. *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. University of California Press, Berkeley, 1981.
- [17] M.-A. Arrio. *Dichroïsme circulaire magnétique d'aimants à base moléculaire par absorption des rayons X*. PhD thesis, Université Paris-Sud, 1995.
- [18] K. Schwarz, P. Blaha, and J. Luitz. *A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties*. Techn. Universität Wien, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Getreidemarkt 9/156, A-1060 Wien/Austria. ISBN 3-9501031-0-4.
- [19] V.I. Anisimov, editor. *Strong coulomb correlations in electronic structure calculations. Beyond the local density approximation*, volume 1 of *Advances in condensed matter science*. Gordon and Breach Science Publishers, 2000.
- [20] A.L. Fetter and J.D. Walecka. *Quantum Theory of Many-Particle Systems*. Mc Graw Hill, Boston, Burr Ridge, Dubuque, Madison, New York, San Francisco, St Louis, 1971. Épuisé.
- [21] L.X. Benedict, E.L. Shirley, and R.B. Bohn. Theory of optical absorption in diamond, Si, Ge, and GaAs. *Phys. Rev. B*, 57:R9385–R9387, 1998.
- [22] L.X. Benedict, E.L. Shirley, and R.B. Bohn. Optical absorption of insulators and the electron-hole interaction: An ab initio calculation. *Phys. Rev. Lett.*, 80:4514–4517, 1998.
- [23] L.X. Benedict and E.L. Shirley. Ab initio calculation of $\epsilon_2(\omega)$ including the electron-hole interaction: Application to GaN and CaF_2 . *Phys. Rev. B*, 59:5441–5451, 1999.
- [24] M. Rohlfing and S.G. Louie. Excitonic effects and the optical absorption spectrum of hydrogenated Si clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 80:3320–3323, 1998.
- [25] M. Rohlfing and S.G. Louie. Electron-hole excitations in semiconductors and insulators. *Phys. Rev. Lett.*, 81:2312–2315, 1998.
- [26] S. Albrecht, L. Reining, R. Del Sole, and G. Onida. Ab initio calculation of excitonic effects in the optical spectra of semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 80:4510–4513, 1998.
- [27] W.A. Caliebe, J.A. Soininen, E.L. Shirley, C.-C. Kao, and K. Hämäläinen. Dynamic structure factor of diamond and LiF measured using inelastic x-ray scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 84:3907–3910, 2000.

- [28] L.X. Benedict and E.L. Shirley. Effects of electron-hole interaction on the dynamic structure factor: Application to nonresonant inelastic x-ray scattering. *Phys. Rev. B*, 61:16423–16429, 2000.
- [29] E.L. Shirley. Ab initio inclusion of electron-hole attraction: Application to X-ray absorption and resonant inelastic X-ray scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 80:794–797, 1998.
- [30] J.A. Soininen and E.L. Shirley. Scheme to calculate core hole-electron interactions in solids. *Phys. Rev. B*, 64:165112:1–5, 2001.