

Théorie des spectroscopies d'absorption X et de perte d'énergie d'électrons : extension multicanal de la méthode de diffusion multiple

Peter Krüger

- X-ray absorption spectroscopy, core-hole effects, multichannel multiple scattering -

Cadre

Collaboration avec C. R. Natoli (LNF-INFN Frascati, Italie).
Contrat Européen Light Source Theory Network.

Contexte

La spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS) et la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS) sont des techniques puissantes pour la caractérisation chimique et structurale des matériaux. La structure fine des spectres près d'un seuil d'absorption reflète les propriétés structurales et électroniques du système autour des atomes d'un élément chimique choisi. La modélisation des spectres nécessite le calcul précis de la structure électronique du matériau en présence d'un trou électronique dans une couche profonde de l'atome absorbeur. Pour certains seuils d'absorption, notamment les seuils L_{2,3} des éléments de transition, les effets de trou sont importants et ne peuvent être reproduits par les méthodes de calcul habituelles. En effet, la présence du trou génère de fortes corrélations électroniques dans l'état final, dites de type « multiplets atomiques ». Le mouvement du trou et l'électron excité sont alors fortement couplés. Dans ces cas, les méthodes de calcul standard, qui reposent sur l'approximation de particules indépendantes, décrivent très mal l'état final du système et donnent des spectres en mauvais accord avec l'expérience.

Objectif

Une des méthodes les plus utilisées pour le calcul des spectres XAS/EELS est la diffusion multiple qui décrit la propagation de la fonction d'onde de l'électron excité. Dans sa version standard la diffusion multiple est une théorie mono-électronique. Pour tenir compte des corrélations de type multiplets atomiques, nous avons généralisé la diffusion multiple à des fonctions d'onde de plusieurs électrons couplés, c.a.d. à une version multicanal. Jusqu'à présent nous avons implémenté la méthode multicanal avec une fonction d'onde de type particule-trou et nous l'avons appliquée aux seuils L_{2,3} des éléments du début de la période IV (K, Ca, Ti). Dans ces cas, les méthodes de calcul standard (c.a.d. mono-électroniques) ne parviennent pas à reproduire la structure fine des spectres, et le rapport des intensités entre les raies L₂ et L₃ est surestimé d'un facteur deux.

Résultats

Nous avons réalisé la première implémentation d'une théorie de diffusion multiple multicanal grâce à deux innovations théoriques principales. (1) La matrice de diffusion multicanal est calculée par une méthode variationnelle ce qui permet de tenir compte de façon exacte du couplage multiplet entre l'électron excité et le trou. (2) Par une technique de partition le calcul de diffusion multiple extra-atomique est séparé le plus possible du calcul corrélé intra-atomique. Ainsi un calcul multicanal est, numériquement, à peine plus lourd qu'un calcul de diffusion multiple standard. Un code de calcul numérique a été développé avec une partie intra-atomique complètement nouvelle et une partie extra-atomique qui est basée sur le code de diffusion multiple de C. R. Natoli (mono-électronique).

Nous avons appliqué cette méthode aux seuils L_{2,3} des éléments de la période IV pour différents composés solides. Ici nous présentons les résultats obtenus pour les spectres Ti L_{2,3} du titanate de strontium SrTiO₃ et des deux principaux polymorphes du dioxyde de titane TiO₂ (rutil et anatase) dont les structures

sont présentées dans la figure ci-contre. Dans les trois composés, le titane a une coordination octaédrique (TiO₆), mais les couches de coordination plus éloignées sont très différentes. Les différences structurales sont reflétées dans les spectres par des différences d'intensités et des éclatements de pics (C, D). Cette sensibilité structurale des spectres est couramment exploitée pour la caractérisation de ces matériaux. Sur la figure nous avons comparé les spectres calculés par diffusion multiple standard (courbes IPA en vert et bleu) et multicanal (courbes MC en rouge) donc respectivement sans et avec couplage multiplet. On voit que le couplage multiplet a un effet très important sur les spectres et que la méthode multicanal donne des spectres en excellent accord avec l'expérience (courbes EXP en noir).

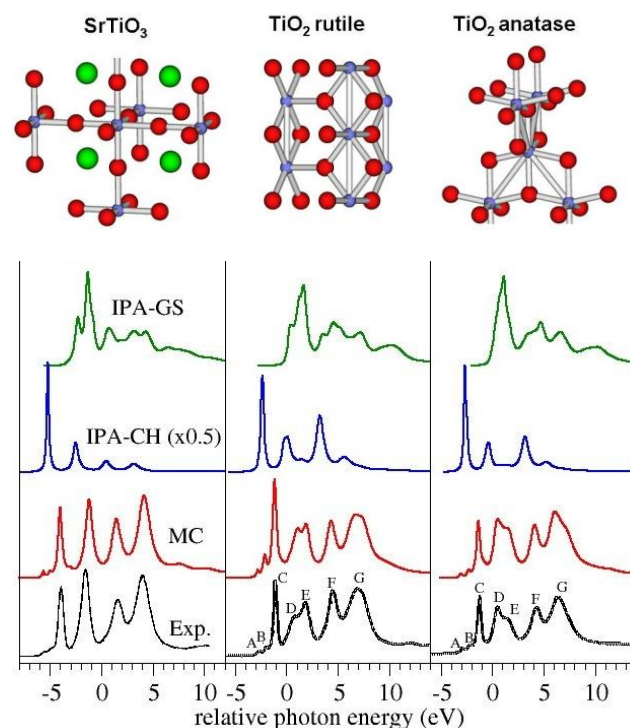


Figure : En haut : structures atomiques de SrTiO₃ et de TiO₂ (Ti bleu, O rouge, Sr vert). En bas : spectres d'absorption aux seuils Ti-L_{2,3}. Expérience en noir, calcul standard (IPA=approximation de particules indépendantes) sans (vert) et avec (bleu) potentiel du trou. Calcul par la nouvelle méthode multicanal (MC) en rouge.

Une nouvelle méthode de calcul pour les spectres d'absorption de rayons X ou de perte d'énergie d'électrons a été développée pour les seuils L_{2,3}. Le couplage de type multiplet entre l'électron excité et le trou peut être pris en compte précisément. De très bon résultats ont été obtenus pour les éléments de début de période IV (K, Ca, Ti, V).

Production

- 3 publications, 5 conférences invitées.

- **Référence la plus significative :**

P. Krüger, Multichannel multiple scattering calculation of L₂-L₃ edge spectra of TiO₂ and SrTiO₃: Importance of multiplet coupling and band structure, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 085121.
(doi: [10.1103/PhysRevB.81.125121](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.125121))