

# Spectroscopie XANES

## Les méthodes de simulation *ab initio* utilisant des conditions aux limites périodiques

Delphine CABARET  
delphine.cabaret@lmcp.jussieu.fr

SESTEA, novembre 2004

Pendant de nombreuses années, les scientifiques qui s'intéressaient à la structure électronique des solides se sont focalisés sur les structures cristallines parfaites. Le fait de considérer un cristal parfait a permis l'utilisation de conditions aux limites périodiques dans de nombreuses méthodes monoélectroniques de calcul de structure de bandes (méthodes dites *ab initio*). Parmi ces méthodes, beaucoup font appel à la théorie de la fonctionnelle de la densité dans l'approximation de la densité locale. C'est le cas des méthodes linéarisées telles que LMTO (Linearized Muffin-Tin Orbitals) et LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), de la théorie KKR (Korringa-Kohn-Rostoker), des méthodes du type LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) ou encore des méthodes en pseudopotentiels.

Toutes ces techniques monoélectroniques sont encore peu utilisées pour modéliser les spectres d'absorption des rayons X au voisinage des seuils. Les méthodes de calcul qui prédominent dans la communauté de l'absorption des rayons X sont, en effet, basées sur la théorie de la diffusion multiple dans l'espace réel, comme le logiciel Feff [4]. Néanmoins, les méthodes de l'espace réciproque ont des potentialités énormes et permettent d'extraire des spectres XANES, au moins autant d'informations que la théorie de la diffusion multiple totale. Leur utilisation limitée vient probablement du fait qu'elles sont plus difficiles à mettre en œuvre que la diffusion multiple. Il s'agit, en effet, de logiciels complexes, conçus initialement par et pour les physiciens du solide. L'utilisation de ces logiciels demande de tester un nombre fini de paramètres, comme le nombre de fonctions de base ou le nombre de points  $\mathbf{k}$ , dans le but d'obtenir une énergie totale et une densité de charge bien convergées. La tendance actuelle montre toutefois que ces logiciels ont des domaines d'application de plus en plus étendus, notamment au niveau de l'interprétation de spectroscopies variées, comme la RMN, la RPE, l'infrarouge, sans oublier la spectroscopie XANES.

L'avantage majeur de ces méthodes *ab initio* est que le potentiel  $y$  est calculé de façon autocohérente sans avoir recours à l'approximation *muffin-tin*.

Le cours qui suit est divisé en six sections. Dans la section 1, nous poserons les bases de la DFT (théorèmes de Hohenberg et Kohn, équations de Kohn et Sham, approximations de la densité locale et du gradient généralisé). Puis, nous montrerons en quoi consiste un

cycle d'autocohérence du calcul de la densité électronique du système considéré. Enfin, nous présenterons très brièvement un certain nombre de codes de calculs de structure électronique cités dans la littérature récente.

Ensuite, dans la section 2, nous verrons une première approche pour l'interprétation du XANES, qui consiste à calculer les densités d'états vides locales et partielles du système dans son état fondamental. Trois exemples illustreront cette approche.

Dans la section 3, nous expliquerons comment il est possible de prendre en compte, dans une approche utilisant des conditions aux limites périodiques, les effets dus au trou de cœur qui se crée lors du processus d'absorption des rayons X.

Dans la section 4, nous détaillerons le principe du calcul de XANES dans l'un des codes évoqués dans la section 1. Il s'agit d'un programme en ondes planes basé sur le formalisme des pseudopotentiels.

La section 5 est dédiée aux applications de la méthode présentée dans la section 4. Premièrement, nous mettrons en évidence les effets du trou de cœur et de taille de cellule dans le cas du quartz  $\alpha$  au seuil  $K$  du silicium. Deuxièmement, nous étudierons l'environnement du chrome dans le rubis par des simulations de spectres XANES effectuées au seuil  $K$  du chrome. Nous mettrons l'accent sur l'importance de l'autocohérence du potentiel pour permettre la validation d'un modèle structural donné. Troisièmement, nous testerons des structures de la myoglobine monoxydée (MbCO) extraites de la PDB (Protein Data Bank) par des simulations de spectres XANES réalisées au seuil  $K$  du fer. Enfin, nous analyserons les transitions électroniques mises en jeu dans la région du pré-seuil  $K$  du titane dans le rutile. Ce dernier exemple illustrera les limites de l'utilisation d'une théorie DFT-LDA pour la modélisation des interactions électron-trou de cœur.

Dans la dernière section, nous établirons le lien qui existe entre les densités d'états partielles et la section efficace d'absorption. Nous comparerons ensuite des calculs de densité d'états incluant le trou de cœur et des calculs de section efficace d'absorption. Nous montrerons que les densités d'états vides partielles, contrairement à la densité d'états totale du système, ne constituent pas des grandeurs *universelles* dans le sens où elles dépendent fortement de la méthode de calcul utilisée.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Potentiel autocohérent et méthodes de calcul de structure électronique</b>	<b>4</b>
1.1	Théorie de la fonctionnelle de la densité dans l'approximation de la densité locale . . . . .	4
1.1.1	Théorèmes de Hohenberg et Kohn . . . . .	5
1.1.2	L'idée de Kohn et Sham . . . . .	6
1.1.3	Équations de Kohn et Sham . . . . .	7
1.1.4	Approximation de la densité locale . . . . .	8
1.1.5	Approximation du gradient généralisé . . . . .	9
1.2	Procédure d'autocohérence du calcul du potentiel . . . . .	10
1.3	Les codes de calcul . . . . .	11
<b>2</b>	<b>Première approche: Calculs de densités d'états vides</b>	<b>14</b>
2.1	Densité d'états . . . . .	14
2.2	Quelques exemples de calculs de DOS comparés à des spectres XANES . . .	16
<b>3</b>	<b>Les effets du trou de cœur dans une approche utilisant des conditions aux limites périodiques</b>	<b>20</b>
<b>4</b>	<b>Calcul du XANES par une méthode de pseudopotentiels</b>	<b>21</b>
4.1	Qu'est-ce qu'un pseudopotentiel? . . . . .	22
4.2	La méthode PAW . . . . .	22
4.3	La méthode récursive de Haydock, Heine et Kelly . . . . .	24
4.4	Les paramètres de convergence d'un calcul de spectre XANES . . . . .	26
<b>5</b>	<b>Applications</b>	<b>28</b>
5.1	Effets du trou de cœur et effet de taille de cellule au seuil $K$ du silicium dans le quartz $\alpha$ . . . . .	28
5.2	Environnement du chrome dans le rubis . . . . .	28
5.2.1	Structure du corindon . . . . .	29
5.2.2	Expériences au seuil $K$ du chrome . . . . .	30
5.2.3	Modélisation des spectres expérimentaux . . . . .	30
5.3	Fixation du CO dans la myoglobine . . . . .	33
5.3.1	Cadre de l'étude . . . . .	33
5.3.2	Structure de la carboxymyoglobine . . . . .	33
5.3.3	Expériences au seuil $K$ du fer . . . . .	35
5.3.4	Modélisation des spectres expérimentaux . . . . .	35
5.4	Préseuil $K$ du titane dans le rutile. . . . .	38
<b>6</b>	<b>DOS <i>vs</i> XANES</b>	<b>41</b>
6.1	Factorisation de la section efficace d'absorption en un terme de structure électronique et un terme atomique . . . . .	41
6.2	Dépendance en énergie des éléments de matrice radiaux . . . . .	45
<b>7</b>	<b>Conclusion</b>	<b>48</b>

# 1 Potentiel autocohérent et méthodes de calcul de structure électronique

Expliquer les principes de base de la DFT en quelques pages ne pose *a priori* aucune difficulté, tant la littérature est nombreuse sur le sujet. Néanmoins, l'excès de documents peut aussi s'avérer problématique. Aussi ai-je dû limiter mes sources pour la rédaction de cette section aux références suivantes : les ouvrages de Parr et Yang [41] et de Singh [50], l'article de revue de Callaway et March [12] et l'article de Hadjisavvas et Theophilou [23]. Je remercie par ailleurs mes collègues Christian Brouder, Matteo Calandra, Francesco Mauri, Michele Lazzeri et Philippe Sainctavit pour les discussions constructives que nous avons eu ensemble lors de la conception de la partie théorique de ce cours.

Avant toute chose, il est utile de noter que les méthodes de calcul de structure électronique se placent dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Cette approximation suppose que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, compte tenu de la différence de masse entre les noyaux et les électrons.

## 1.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité dans l'approximation de la densité locale

Formuler une théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) comme une théorie exacte pour des systèmes à  $N$  particules, tel fut l'objectif de Hohenberg et Kohn en 1964 [28]. La détermination des propriétés électroniques d'un système à  $N$  électrons revient en principe à la détermination de la fonction d'onde  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ , où  $\mathbf{r}_i$  représente la position de chaque électron  $i$ . La fonction d'onde  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  est solution de l'équation de Schrödinger électronique :

$$H\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

où l'hamiltonien  $H$  du système d'électrons (masse  $m_e$  et charge  $e$ ) en interaction dans un potentiel externe  $V^{ext}(\mathbf{r})$ , les noyaux étant considérés comme fixes, est la somme de trois termes :

$$H = \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2}_T + \underbrace{\sum_i^N v(\mathbf{r}_i)}_{V^{ext}(\mathbf{r})} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{V^{ee}} \quad (2)$$

Dans l'équation (2),  $T$  désigne l'énergie cinétique du système et  $V^{ee}$ , le potentiel d'interaction entre les électrons. Le potentiel externe,  $V_{ext}(\mathbf{r})$  est dans le cas présent le potentiel d'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux (repérés par un indice  $\alpha$ ) :

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}}.$$

La résolution de l'équation (1) devient très vite complexe en raison du terme d'interaction entre les électrons,  $V^{ee}$ . La DFT constitue donc, en quelque sorte, une alternative à ce problème.

### 1.1.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT repose sur le double théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [28], qui s'applique à tout système de  $N$  électrons interagissant dans un potentiel externe  $V^{ext}(\mathbf{r})$  et dont l'état fondamental (appelé  $GS$  pour *ground-state*) est non dégénéré.

**Théorème 1 :** la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  du système dans son état fondamental non dégénéré,

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \Psi_{GS}^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi_{GS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (3)$$

détermine de manière unique le potentiel externe  $V^{ext}(\mathbf{r})$ .

Dans le terme “unique” nous devons comprendre “unique à une constante additive près”. En effet, la fonction d'onde  $GS$  du système<sup>1</sup>, et par conséquent la densité de charge, ne sont pas modifiées si une constante est ajoutée au potentiel externe (voir p. 145 de la référence [12]).

D'après ce théorème, la variable de base du problème n'est plus nécessairement la fonction d'onde; la variable de base est désormais la densité électronique. Ceci conduit à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn.

**Théorème 2 :** il existe une fonctionnelle universelle de la densité,  $F[\rho]$ , indépendante du potentiel externe  $V^{ext}(\mathbf{r})$ , qui s'écrit :

$$F[\rho] \equiv \langle \Psi_{GS}^{[\rho]} | T + V^{ee} | \Psi_{GS}^{[\rho]} \rangle = T[\rho] + V^{ee}[\rho], \quad (4)$$

où  $T[\rho]$  et  $V^{ee}[\rho]$  sont respectivement les fonctionnelles de la densité relatives à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité, qui s'écrit :

$$E \equiv E[\rho] = F[\rho] + \int d\mathbf{r} V^{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}), \quad (5)$$

et dont les propriétés sont :

a) La valeur minimale de  $E[\rho]$ , où  $\rho(\mathbf{r})$  est normalisée par

$$\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N,$$

est obtenue pour la densité électronique de l'état fondamental (Eq. 3). En d'autres termes, la vraie densité électronique de l'état fondamental est celle qui minimise  $F[\rho]$ .

Cette propriété est aussi connue sous le nom de principe variationnel de Hohenberg et Kohn. Le fait que l'énergie totale est variationnelle constitue la clé de l'utilité de la DFT.

---

1. La fonction d'onde  $GS$  du système doit être normalisée dans l'équation (3).

b) La valeur minimale de la fonctionnelle ainsi obtenue est l'énergie totale de l'état fondamental du système.

Remarque : Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ont été énoncés pour des systèmes non polarisés en spin, mais leur extension à des systèmes polarisés en spin est immédiate :  $E$  et les propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités de spin *down* et spin *up* :

$$E \equiv E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}].$$

Par ces théorèmes, Hohenberg et Kohn déplacent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique (Eq. 1). La DFT nous dit que, si l'on connaît la forme de la fonctionnelle, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle  $F[\rho]$ . En particulier, nous n'avons pas d'expression analytique pour  $T[\rho]$ , la fonctionnelle de la densité de l'énergie cinétique du système des  $N$  électrons en interaction.

### 1.1.2 L'idée de Kohn et Sham

En s'appuyant sur le fait que les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont valides quel que soit le système, Kohn et Sham ont eu l'idée, en 1965 [33], de considérer un système *fictif* de  $N$  électrons indépendants ( $V^{ee} = 0$ ), dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les  $N$  orbitales  $\psi_i$  des électrons, et dont la densité électronique est la même que celle du *vrai* système d'électrons en interaction.

La densité électronique s'exprime alors en fonction des orbitales  $\psi_i$  :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (6)$$

L'intérêt de l'introduction de ce système fictif est que l'on peut désormais exprimer la fonctionnelle de l'énergie cinétique<sup>2</sup> en fonction des orbitales  $\psi_i$  :

$$T_s[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \Delta \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (7)$$

A partir de la densité (Eq. 6), on peut définir la fonctionnelle relative à l'énergie coulombienne (ou énergie de Hartree) :

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (8)$$

Le lien avec le système en interaction se fait en définissant une énergie d'échange et de corrélation par

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V^{ee}[\rho] - E_H[\rho]. \quad (9)$$

---

2. L'indice  $s$  fait référence à *single particle*.

On notera que cette énergie d'échange et corrélation contient la partie de l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction, que l'on avait négligé en considérant le système fictif d'électrons indépendants.

Avec cette définition de l'énergie d'échange et corrélation, le théorème de Hohenberg et Kohn dit que l'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V^{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (10)$$

où la densité électronique est définie par l'équation (6).

### 1.1.3 Équations de Kohn et Sham

Pour mener à bien le calcul de la minimisation de l'énergie totale, telle qu'elle est définie dans l'équation (10), Kohn et Sham ont appliqué le principe variationnel, non pas par rapport à  $\rho(\mathbf{r})$ , mais par rapport aux orbitales. Pourtant, les orbitales ne peuvent pas varier arbitrairement car elles doivent être orthonormales (car sinon la densité et l'énergie cinétique n'auraient pas la même forme). Il faut donc contraindre

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{ij}. \quad (11)$$

On définit alors la fonctionnelle

$$\Omega = E[\rho] - \sum_{ij} \epsilon_{ij} \int \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r},$$

où les coefficients  $\epsilon_{ij}$  sont des multiplicateurs de Lagrange. Le minimum de  $E(\rho)$  avec les contraintes (Eq. 11) est ensuite donné par la solution de

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V^{eff} \right) \psi_i = \sum_j \epsilon_{ij} \psi_j, \quad (12)$$

avec

$$V^{eff}(\mathbf{r}) = V^{ext}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (13)$$

Comme le potentiel  $V^{eff}(\mathbf{r})$ , appelé aussi potentiel de Kohn-Sham, est réel (c'est la dérivée fonctionnelle d'une énergie par une densité, qui sont tous deux réels), le hamiltonien effectif de l'équation (12) est hermitique. Donc la matrice  $\epsilon_{ij}$  est hermitique et on peut la diagonaliser. C'est ainsi que l'on obtient les fameuses équations de Kohn-Sham :

$$\boxed{\left( -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V^{eff} \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i.} \quad (14)$$

Dans les codes de calcul de structures électroniques reposant sur la DFT, la minimisation de l'énergie totale du système se fait donc en résolvant de façon autocohérente les équations de Kohn-Sham (Eq. 14). Ce sont des équations de type Schrödinger, dont les solutions sont des orbitales monoélectroniques. Après résolution des équations (14), l'énergie totale du système dans son état fondamental est donnée par (voir p. 158 de [12]) :

$$E_{GS} = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] - \int \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r}.$$

La DFT est une théorie exacte dans la mesure où la densité qui minimise l'énergie totale (Eq. 10) est aussi la densité du système de  $N$  électrons en interaction [23]. Mais bien qu'exacte, à ce stade cette théorie est inutile car on ne sait pas exprimer le potentiel d'échange et de corrélation qui apparaît dans l'équation (13) sous la forme :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (15)$$

#### 1.1.4 Approximation de la densité locale

L'approximation de la densité locale (connue sous le nom de LDA) permet de *transformer* la DFT, théorie à  $N$  corps exacte et inutile, en une théorie approchée mais très utile (et très utilisée). La LDA est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$  (Eq. 9 et Eq. 13) :

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r}, \quad (16)$$

où  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  désigne l'énergie d'échange et de corrélation<sup>3</sup> pour une particule d'un gaz homogène d'électrons, de densité  $\rho$ . Le potentiel d'échange et de corrélation correspondant (Eq. 15) devient :

$$V_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho}.$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (17)$$

La résolution autocohérente des équations (17) est souvent connue dans la littérature sous le nom de méthode LDA.

La fonction  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho).$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac (voir modèle de Thomas-Fermi-Dirac p. 109 de [41]) :

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{1/3} \quad (18)$$

Des valeurs précises de  $\varepsilon_c(\rho)$  sont disponibles par les calculs de Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [13]. Ces valeurs ont été interpolées pour avoir une forme analytique de  $\varepsilon_c(\rho)$  (voir la discussion de l'annexe E de [41]). Il existe ainsi différentes paramétrisations, numériques ou analytiques, de  $\varepsilon_c(\rho)$ . L'une d'elle est plus connue des utilisateurs de programmes de diffusion multiple, il s'agit de la fonctionnelle d'échange et de corrélation de Hedin et Lundqvist (1971) [27].

---

<sup>3</sup>.  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  n'est plus vraiment une fonctionnelle de la densité, mais simplement une fonction de la densité locale.

Utiliser l'approximation de la densité locale (Eq. 16) pour une molécule ou un solide revient à supposer que l'on peut obtenir l'énergie d'échange et de corrélation pour un système inhomogène en appliquant les résultats d'un gaz homogène d'électrons à des portions infinitésimales de la distribution électronique inhomogène, ayant chacune  $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$  électrons, puis à sommer sur tout l'espace les contributions individuelles  $\varepsilon_c(\rho)\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ . On peut appliquer la LDA à des systèmes dont la densité électronique ne varie pas trop mais, en réalité, il est difficile de justifier formellement son utilisation pour des systèmes très inhomogènes, telles que les molécules. L'impact de la LDA en physique des solides est resté limité jusqu'à la fin des années 1970, quand les travaux de Zunger et Freeman (1977) [59, 57, 58, 56] et ceux de Moruzzi *et al.* (1978) [37] ont montré la faisabilité de cette approche dans la détermination des propriétés des solides et ce avec une bonne précision.

**N.B.:** Bien avant la méthode LDA, Slater (1951) [51] proposa la méthode  $X\alpha$  comme une simplification de la méthode Hartree-Fock, en invoquant le modèle du gaz homogène d'électrons. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V^{ext}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{x\alpha}(\mathbf{r}) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i, \quad (19)$$

avec le potentiel local  $X\alpha$

$$V_{x\alpha}(\mathbf{r}) = -\frac{3}{2}\alpha \left( \frac{3}{\pi}\rho(\mathbf{r}) \right)^{1/3}. \quad (20)$$

Dans l'équation (20),  $\alpha$  désigne un paramètre initialement égal à 1, qui a par la suite été évalué de façon autocohérente pour tous les atomes neutres (Schwarz, 1972 [48]). Kohn et Sham ont réalisé que l'équation  $X\alpha$  était équivalente à leur approximation de la densité locale, si la corrélation était ignorée et si  $\alpha=2/3$ . La méthode  $X\alpha$  peut donc être vue comme un formalisme de fonctionnelle de la densité, qui néglige la corrélation et qui utilise l'expression suivante pour l'énergie d'échange :

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8}\alpha \left( \frac{3}{4} \right)^{1/3} \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r}. \quad (21)$$

La dérivée fonctionnelle de (21) donne le potentiel de l'équation (20).

### 1.1.5 Approximation du gradient généralisé

Pour aller au-delà de la LDA, on peut considérer un terme d'échange et de corrélation prenant en compte le gradient de la densité en  $\mathbf{r}$ . C'est ce qu'on appelle l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation ou GGA). La fonctionnelle d'échange et de corrélation s'exprime alors à partir d'une fonction  $f_{xc}$  qui dépend et de la densité en  $\mathbf{r}$ , et du gradient de la densité en  $\mathbf{r}$  :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) f_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})).$$

A nouveau, comme pour la LDA, il existe différentes paramétrisations de la GGA [43, 42]. Il faut cependant noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite.

## 1.2 Procédure d'autocoherence du calcul du potentiel

Le calcul d'un potentiel autocohérent, ou d'une densité électronique autocohérente, consiste en fait à résoudre les équations de Kohn et Sham de façon autocohérente (*Self-consistent field*). La procédure habituelle est décrite sur le schéma de la figure 1.

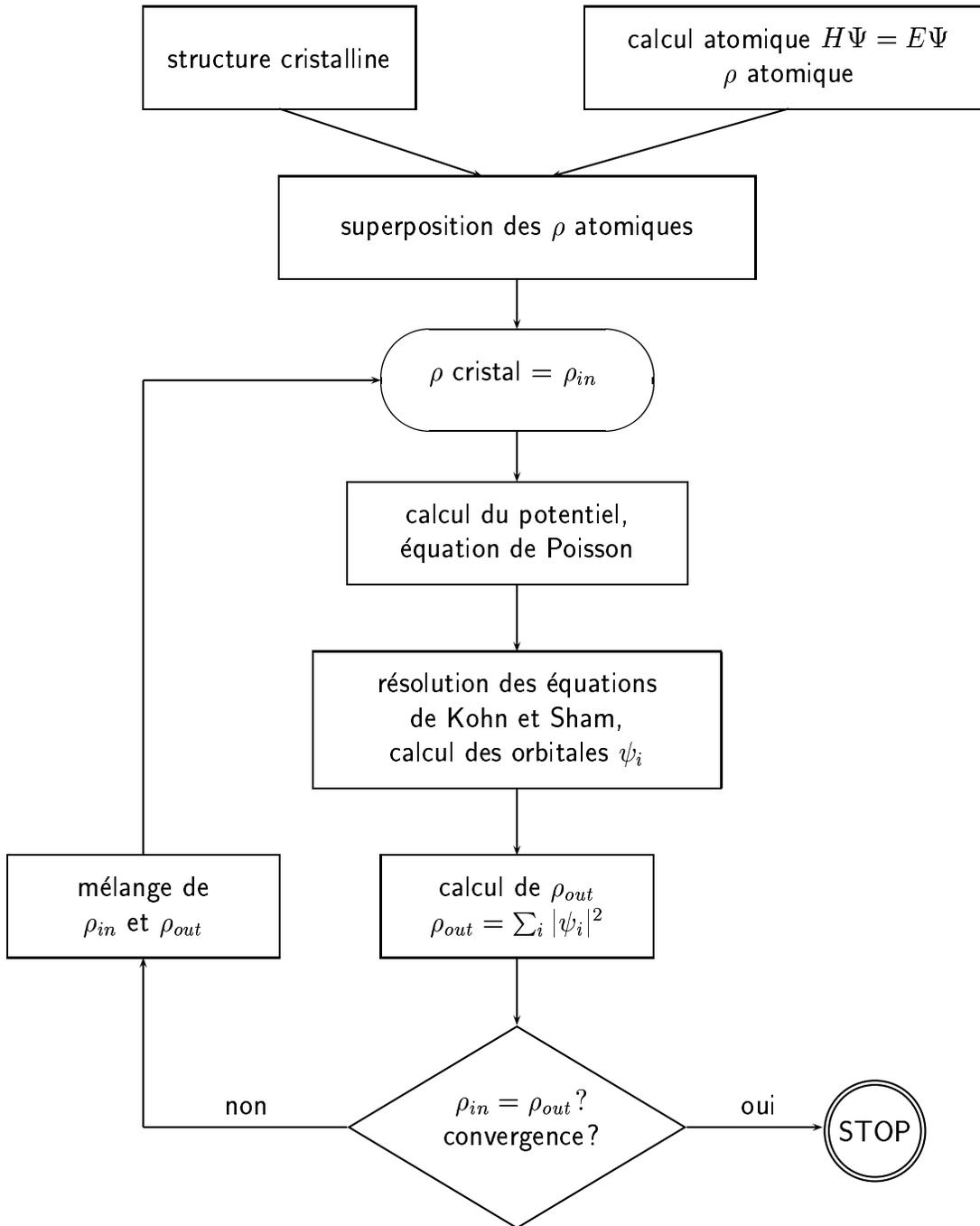


FIG. 1 – Schéma général de la procédure d'autocoherence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.

Le point de départ du calcul est une structure cristalline, ou plus généralement des positions atomiques dans une cellule donnée (on peut donc traiter une structure désordonnée

si l'on a des positions atomiques). Pour chaque type d'atome du système étudié, on calcule une densité de charge par un calcul atomique<sup>4</sup>. Ensuite, compte tenu de la positions des atomes dans le système, on superpose les densités de charge atomiques, ce qui conduit à une densité du cristal qu'on appelle  $\rho_{in}$ , qui devient le point de départ du cycle d'autocohérence.

Le cycle d'autocohérence se déroule alors comme suit. A partir de  $\rho_{in}$ , on calcule un potentiel en résolvant numériquement l'équation de Poisson. Ce potentiel est ensuite utilisé dans les équations de Kohn-Sham (Eq. 14), que l'on résout par une technique de diagonalisation de système d'équations aux valeurs propres. Les vecteurs propres ainsi obtenus sont les fameuses orbitales  $\psi_i$  de Kohn et Sham, à partir desquelles on détermine une nouvelle densité électronique  $\rho_{out}$  (Eq. 6). On compare ensuite  $\rho_{out}$  à  $\rho_{in}$ . Si elles sont différentes (ce qui est *a priori* le cas à l'issue de la première itération), on détermine un nouveau  $\rho_{in}$  en mélangeant  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  et on recommence le cycle. Le moyen le plus simple d'effectuer ce mélange est de calculer

$$\rho_{in}^{n+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^n + \alpha\rho_{out}^n,$$

où l'exposant fait référence au numéro de l'itération et où  $\alpha$  est un paramètre de mélange, qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence. La procédure à de fait convergé quand  $\rho_{out}$  est égal à  $\rho_{in}$ . La densité de charge ainsi obtenue correspond au minimum de l'énergie totale du système.

**NB :** Lorsqu'on dit que le potentiel n'est pas autocohérent, cela signifie que l'on s'arrête à la première itération.

### 1.3 Les codes de calcul

Les méthodes de calcul de structure électronique, sur lesquels reposent les codes qu'on utilise, sont classées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel et surtout pour les orbitales de Kohn et Sham. En d'autres termes, la différence fondamentale entre les codes DFT est la base sur laquelle on développe les orbitales de Kohn et Sham :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda} c_{i\lambda}\Phi_{\lambda}(\mathbf{r}). \quad (22)$$

Evidemment, le choix de la représentation se fait de façon à minimiser le coût du calcul (en termes d'effort de programmation et de temps de calcul), tout en cherchant à maintenir une précision suffisante. Il est certainement possible d'éviter l'utilisation explicite d'une base pour la construction des orbitales de Kohn et Sham, par exemple en résolvant numériquement les équations différentielles (Eq. 14) sur une grille de points (par exemple, la méthode des différences finies utilisées dans le programme FDMNES d'Yves Joly). Cependant, la majorité des méthodes proposées pour les solides ont recours au développement des orbitales de Kohn et Sham sur une base spécifique.

Il est important de noter que le résultat d'un calcul DFT doit être indépendant de la méthode utilisée, donc de la base utilisée. Beaucoup de codes utilisent une base d'ondes

---

4. Ce calcul atomique n'est rien d'autre que la résolution autocohérente de l'équation de Schrödinger ou de Dirac pour l'atome isolé. Le programme de Desclaux (méthode Hartree-Fock-Slater) est à la base de nombreux codes atomiques [17].

planes. Les ondes planes forment une base complète et simple, ce qui signifie, au moins en principe, que l'on peut obtenir une précision arbitraire en augmentant le nombre d'ondes planes dans la base et, surtout, que l'on peut contrôler la convergence du calcul en variant l'énergie de coupure des ondes planes (*cutoff*). Pourtant, les ondes planes sont mal adaptées à la résolution directe des équations de Kohn et Sham, parce que le potentiel et donc les fonctions d'ondes varient rapidement près des noyaux atomiques. De cet inconvénient sont nés les pseudopotentiels, dont nous reparlerons plus en détail dans la section 4.1. Ainsi les méthodes d'ondes planes sont pour la plupart des techniques de pseudopotentiels. Pour s'affranchir du problème de la région du noyau, des méthodes utilisant des bases mixtes ont également été mises au point. Il s'agit notamment de la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), qui, comme dans le cas de la diffusion multiple, sépare l'espace en deux zones distinctes : la région des sphères atomiques (mais, attention, les sphères sont disjointes, voire jointives, mais ne se recouvrent aucunement) et la région interstitielle. Une base d'ondes planes est utilisée dans la région interstitielle et des combinaisons linéaires de produits de fonctions d'onde radiales et d'harmoniques sphériques servent de base dans la région des sphères atomiques. Dans la méthode LMTO (Linearized Muffin-tin Orbitals), où l'espace est *rempli* de sphères, atomiques ou vides, ce qui évite de prendre en compte la zone interstitielle, la base utilisée est similaire à celle de la région des sphères atomiques de la méthode LAPW. C'est aussi le cas dans la région des sphères *muffin-tin* de la théorie de la diffusion multiple, aussi connue sous le nom de théorie KKR (Korringa-Kohn-Rostoker). En revanche, dans la région interstitielle, où le potentiel est constant<sup>5</sup>, les vecteurs de base sont des combinaisons linéaires de fonctions de Bessel et de Neumann multipliées par des harmoniques sphériques (voir cours Philippe Sainctavit). Par ailleurs, il existe de nombreuses méthodes dont la base est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (méthodes LCAO), qui peuvent être des orbitales de Slater, des gaussiennes, etc. Le tableau 1 donne une liste, non exhaustive, de codes de calcul DFT disponibles et de la base qu'ils utilisent. Le point commun de tous ces codes est qu'ils utilisent des conditions aux limites périodiques. Cela signifie que le système étudié est considéré comme infini et que plusieurs étapes du calcul du cycle d'autocohérence sont réalisées dans l'espace réciproque, comme le montre le schéma de la figure 2. Le réseau réciproque est construit à partir de la structure du système étudié dans

---

5. Attention, dans le cas présent, il ne s'agit pas d'une méthode dite *full potential*. En effet, rien de convainquant n'a été publié sur la théorie de la diffusion multiple utilisant un potentiel complet, malgré les efforts menés. Ceci explique pourquoi les solutions actuelles s'orientent de façon assez radicale vers d'autres méthodes telles que les pseudopotentiels et LAPW.

TAB. 1 – Exemples de codes de calcul full potential utilisant des conditions aux limites périodiques.

Méthode et base	Nom du code	URL et distribution
PSEUDOPOTENTIELS ondes planes	ABINIT	<a href="http://www.abinit.org">www.abinit.org</a> licence publique GNU
	CASTEP <i>CAmbridge Serial Total Energy Package</i>	<a href="http://www.castep.org">www.castep.org</a> licence commerciale (Accelrys)
	CPMD <i>Car-Parrinello Molecular Dynamics</i>	<a href="http://www.cpmc.org">www.cpmc.org</a> licence gratuite après inscription
	PARATEC <i>PARAllel Total Energy Code</i>	<a href="http://www.nersc.gov/projects/paratec">www.nersc.gov/projects/paratec</a> via des collaborations ou en s'adressant à <a href="mailto:DBRaczkowski@lbl.gov">DBRaczkowski@lbl.gov</a>
	PWscf <i>Plane-Wave self-consistent field</i>	<a href="http://www.pwscf.org/home.htm">www.pwscf.org/home.htm</a> licence publique GNU
	VASP <i>Vienna Ab-initio Package Simulation</i>	<a href="http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp">cms.mpi.univie.ac.at/vasp</a> licence commerciale
FP-LAPW ondes planes augmentées	Wien2k	<a href="http://www.wien2k.at">www.wien2k.at</a> licence commerciale
LCAO orbitales localisées gaussiennes Slater-like	SIESTA <i>Spanish Initiative for Electronic Simulations of Thousand of Atoms</i>	<a href="http://ww.uam.es/departamentos/ciencias/fismateriac/siesta/">ww.uam.es/departamentos/ciencias/ fismateriac/siesta/</a> licence gratuite après inscription
	CRYSTAL	<a href="http://www.crystal.unito.it">www.crystal.unito.it</a> licence commerciale
	ADF-BAND <i>Amsterdam Density Functional package</i>	<a href="http://www.scm.com">www.scm.com</a> licence commerciale

le réseau direct<sup>6</sup>. Puis on détermine la première zone de Brillouin<sup>7</sup>, dont on effectue un

6. En cristallographie, un réseau dans l'espace objet, appelé réseau direct, est construit sur la base  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ , définissant la maille cristalline. Les vecteurs  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  et  $\vec{c}^*$ , définis par

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{a} \cdot \vec{a}^* = \varsigma \\ \vec{b} \cdot \vec{a}^* = 0 \\ \vec{c} \cdot \vec{a}^* = 0 \end{array} \right. \quad \text{et par permutation} \quad \left\{ \begin{array}{l} \vec{a} \cdot \vec{b}^* = 0 \\ \vec{b} \cdot \vec{b}^* = \varsigma \\ \vec{c} \cdot \vec{b}^* = 0 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \vec{a} \cdot \vec{c}^* = 0 \\ \vec{b} \cdot \vec{c}^* = 0 \\ \vec{c} \cdot \vec{c}^* = \varsigma \end{array} \right.$$

forment une base d'un espace dit espace image ou espace réciproque, également appelé espace des  $k$ . Le réseau construit sur ces vecteurs est appelé réseau réciproque.

Les relations de définition des vecteurs du réseau réciproque sont équivalentes à

maillage. La résolution de l'équation de Poisson et des équations de Kohn et Sham sont alors menées dans l'espace réciproque au travers d'une boucle sur tous les points  $\mathbf{k}$  de la première zone de Brillouin. Cette façon de procéder est très efficace du fait de l'existence du théorème de Bloch<sup>8</sup>, d'une part, et des routines de transformées de Fourier rapides (FFT pour Fast Fourier Transform), d'autre part. Les routines FFT permettent en effet de passer rapidement d'une représentation dans l'espace réel (d'une fonction d'onde, par exemple) à une représentation dans l'espace des  $\mathbf{k}$ .

Parmi les codes cités dans le tableau 1, deux relèvent de la chimie théorique : **CRYSTAL** et **ADF-BAND**. Dans le domaine de la chimie théorique, il existe de nombreux codes de calculs, dont certains reposent sur les méthodes de type Hartree-Fock et d'autres sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Souvent les codes de chimie théorique n'utilisent pas de conditions aux limites périodiques, vus qu'ils ont été conçus pour décrire les propriétés des molécules. Parmi les approches de cluster, on citera le code **Gaussian** ([www.gaussian.com](http://www.gaussian.com)) et le code **ADF** (dont la version *solide périodique* a été citée dans le tableau 1).

Il est actuellement possible de calculer la section efficace d'absorption des rayons X dans deux des programmes cités : **Wien2k** et **PARATEC**.

## 2 Première approche : Calculs de densités d'états vides

Comme la règle de sélection dipolaire électrique ( $\Delta\ell = \pm 1$ ) gouverne les transitions électroniques en spectroscopie d'absorption des rayons X, un spectre XANES enregistré, par exemple, au seuil  $K$  d'un élément donné reflète la densité d'états  $p$  vides projetée sur le site de cet élément quand il y a un trou sur sa couche  $1s$ . Ainsi comme première approche, on peut comparer les spectres expérimentaux, à des densités d'états vides, locales et partielles (appelées indifféremment DOS, LDOS, PDOS ou LPDOS), calculées par des méthodes *ab initio*.

### 2.1 Densité d'états

La densité d'états d'un solide peut être définie comme un nombre d'états par unité d'énergie, comme la distribution des états électroniques du système en fonction de l'énergie.

---


$$\vec{a}^* = \zeta \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V}, \quad \text{et par permutation circulaire} \quad \vec{b}^* = \zeta \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V}, \quad \vec{c}^* = \zeta \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V},$$

où  $V$  désigne le volume de la maille dans l'espace direct (il est défini par le produit mixte des trois vecteurs de base  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ ). Pour les physiciens du solide, les vecteurs de base du réseau réciproque sont égaux à ceux définis par les cristallographes à un facteur  $2\pi$  près, si bien que  $\zeta = 2\pi$  pour les physiciens du solide et  $\zeta = 1$  pour les cristallographes.

7. Une zone de Brillouin est une zone de l'espace réciproque sur laquelle tous les états propres du Hamiltonien décrivant le système peuvent être repérés de façon unique. La première zone de Brillouin est la zone centrée sur l'origine du réseau réciproque (appelée point  $\Gamma$ ). Géométriquement, elle est définie comme la maille – unitaire – de Wigner-Seitz du réseau réciproque. Il s'agit donc de la région de l'espace réciproque, dont tous les points sont plus proches de  $\Gamma$  que de n'importe quel autre nœud du réseau réciproque.

8. Le théorème de Bloch stipule qu'un état propre peut toujours être représenté par une fonction périodique, de même périodicité que le réseau direct, multipliée par une onde plane. Cette fonction périodique est appelée fonction de Bloch.

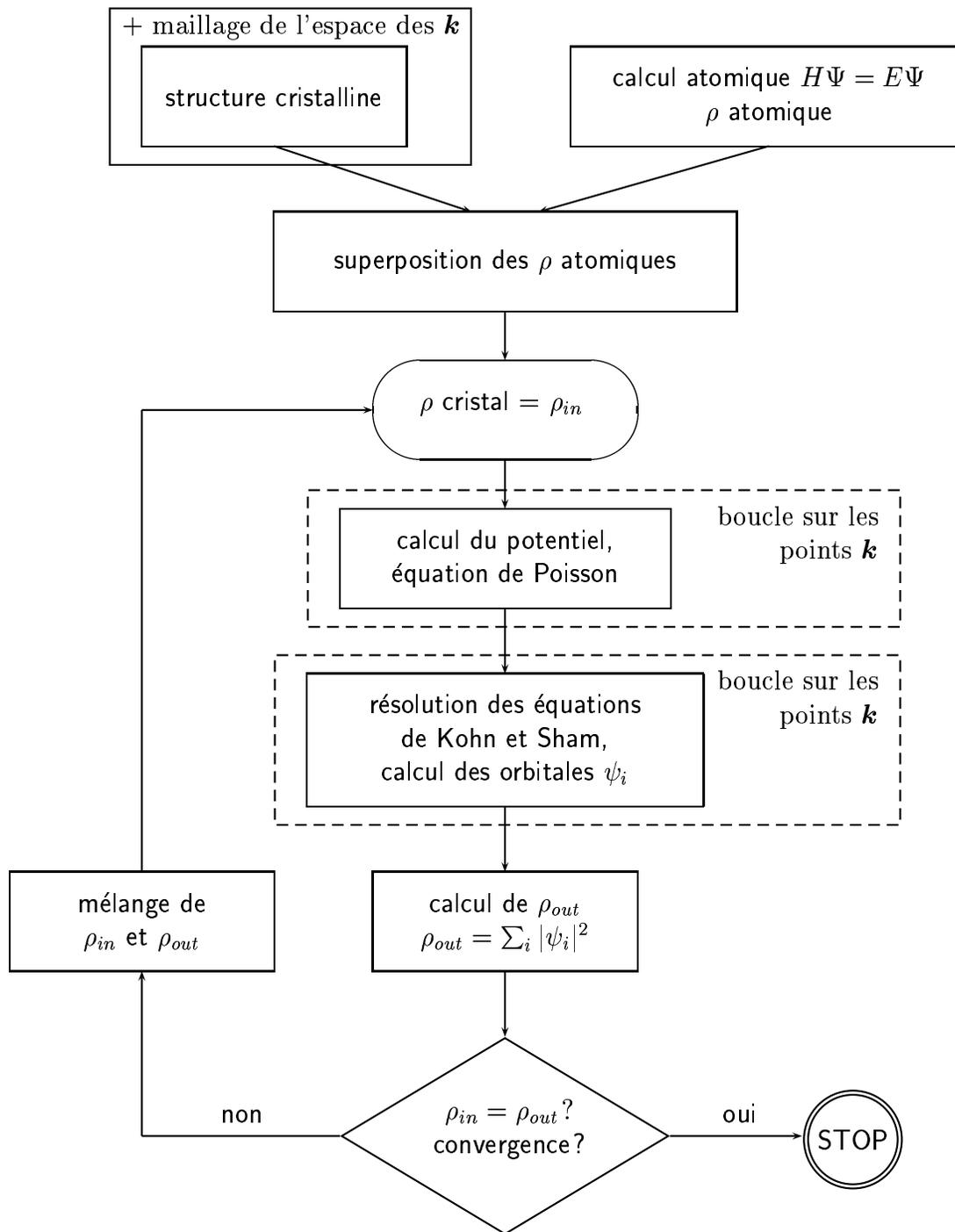


FIG. 2 – Procédure d'autocohérence du calcul de la densité de charge pour des codes de calcul utilisant des conditions aux limites périodiques.

Dans un système périodique, les niveaux d'énergie d'un électron sont décrits en termes de fonctions continues  $\epsilon_{n,\mathbf{k}}$  (ou  $\epsilon_n(\mathbf{k})$ ) qui ont la périodicité du réseau réciproque. Ces fonctions  $\epsilon_n(\mathbf{k})$  définissent la structure de bande du solide étudié. L'entier  $n$  est un indice discret, appelé indice de bande, et  $\mathbf{k}$  est une variable continue de l'espace des  $k$  (espace réciproque), limitée à la première zone de Brillouin. La densité d'états totale d'un solide

est directement liée à sa structure de bande du solide. Elle est définie par

$$n(E) = \sum_n \int_{BZ} \frac{d^3k}{4\pi^3} \delta(E - \epsilon_n(\mathbf{k})), \quad (23)$$

où  $BZ$  désigne le volume de la première zone de Brillouin. Pour obtenir des densités d'états locales et partielles, on projette la densité d'états totale (Eq.23) sur une certaine orbitale d'un atome donné. Nous reviendrons plus en détail sur le calcul des densités d'états locales et partielles dans la section 6.1.

## 2.2 Quelques exemples de calculs de DOS comparés à des spectres XANES

**Exemple 1 :** Seuils  $K$  du cuivre et du sélénium, seuil  $L_1$  de l'indium dans  $\text{CuInSe}_2$ , DOS calculées pour l'état fondamental [7].

Bacewicz *et al.*, auteurs de cette étude, s'intéressent à la structure électronique de semi-conducteurs ternaires à base de cuivre de structure chalcopyrite<sup>9</sup>. Dans Ref.[7], ils présentent une étude complète des états inoccupés du composé  $\text{CuInSe}_2$ . Dans le cadre de ce cours, nous nous limitons aux seuils  $K$  du cuivre et du sélénium et au seuil  $L_1$  de l'indium. Dans l'approximation dipolaire électrique les états vides sondés à ces seuils sont les états  $p$  vides du cuivre, du sélénium et de l'indium. Pour comprendre les informations contenues dans les spectres XANES expérimentaux, les auteurs ont effectué des calculs de densité d'états  $p$  vides localisées sur ces trois éléments, avec la méthode LMTO<sup>10</sup> telle qu'elle est implémentée dans le code TB-LMTO-ASA d'Andersen *et al.* [3]. Les effets dus au trou de cœur n'ont pas été pris en compte dans ces calculs. La figure 3 compare les résultats expérimentaux<sup>11</sup> aux LDOS, qui sont présentées sous la forme de données brutes ou convoluées par une gaussienne dans la demi-largeur à mi-hauteur a été fixée en fonction de la durée de vie du trou profond pour chacun des seuils<sup>12</sup>. L'accord entre les spectres expérimentaux et les courbes convoluées est relativement bon pour les seuils  $L_1$  de l'indium et  $K$  du sélénium. Les principales structures, notées A, B et C sont reproduites. Grâce à ces calculs, on peut interpréter les spectres en terme d'hybridation des orbitales entre atomes voisins. Par exemple, le pic B, pic le plus intense aussi bien au seuil  $L_1$  de l'indium qu'au seuil  $K$  du sélénium, est la signature d'une hybridation entre les orbitales  $p$  de l'indium et les orbitales  $p$  du sélénium<sup>13</sup>.

En revanche, les calculs LMTO ne reproduisent pas correctement les structures du seuil  $K$  du cuivre. Le premier pic calculé est à trop haute énergie par rapport au

---

9. La structure cristallographique des chalcopyrites  $A^I-B^{III}-X_2^{VI}$  est quadratique et admet pour groupe d'espace  $D_{2d}^{12}$ , la maille unitaire contient huit atomes. On pourra trouver une étude détaillée, par spectroscopie d'absorption des rayons X, des chalcopyrites  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuInSe}_2$ , ainsi que de la blende  $\text{ZnS}$ , dans la thèse de Ph. Saintavrit [47].

10. Dans cet exemple, la méthode LMTO n'est pas *non muffin-tin*. La version *full potential* de la méthode LMTO est plus récente que cette étude.

11. Pour les détails expérimentaux, se référer à l'article [7].

12. Les paramètres d'élargissement sont de 1,65 eV pour la LDOS du cuivre, 2,25 eV pour la LDOS du sélénium et de 2,7 eV pour l'indium.

13. Dans la structure chalcopyrite, l'indium est tétra-coordonné à quatre atomes de sélénium.

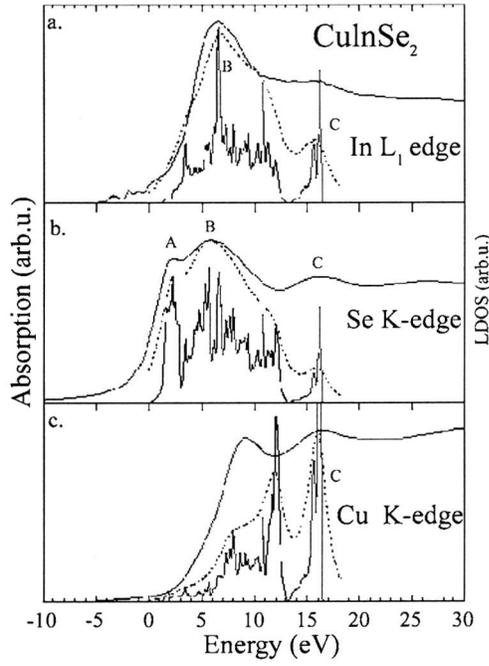


FIG. 3 – XANES au seuil  $L_1$  de l’indium (a), aux seuils  $K$  du sélénium (b) et du cuivre (c) dans  $\text{CuInSe}_2$ . Comparaison entre spectres expérimentaux et LDOS calculées avec TB-LMTO-ASA pour l’état fondamental (courbes continues : données brutes, courbes pointillées : LDOS convoluées par une gaussienne. Figure extraite de Ref.[7].

spectre expérimental. Les auteurs attribuent ce désaccord au fait que les effets du trou profond ont été négligés, montrant ainsi que ces effets sont beaucoup plus importants au seuil  $K$  du cuivre qu’aux seuils  $K$  du sélénium et  $L_1$  de l’indium. Les auteurs justifient cette hypothèse par des calculs complémentaires de diffusion multiple, dans lesquels il est beaucoup plus facile de prendre en compte les effets du trou profond que dans le logiciel TB-LMTO-ASA.

Au-delà de 12 eV, on remarque sur les trois calculs que le saut au seuil n’est plus reproduit, les courbes théoriques “s’effondrent”. Ceci est un problème habituel des méthodes linéarisées comme la méthode LMTO. Le nombre de fonctions de base est insuffisant pour décrire les états vides à trop haute énergie. De plus l’énergie de linéarisation, qui se situe habituellement proche du niveau de Fermi, est trop faible pour permettre une description correcte des états vides à plus haute énergie.

**Exemple 2 :** Mesures en polarisation au seuil  $K$  du titane dans le rutile ( $\text{TiO}_2$ ), DOS calculées pour l’état fondamental [29, 11].

Dans cet exemple, on s’intéresse cette fois-ci à des mesures en polarisation effectuées au seuil  $K$  du titane dans le rutile. Le groupe ponctuel du rutile est  $D_{4h}$  (ou  $\frac{4}{m}mm$ ). Il s’agit donc d’un composé dichroïque [9]. L’axe optique est l’axe de plus haute symétrie du cristal, c’est-à-dire l’axe d’ordre 4 (noté  $A_4$ ) qui est parallèle à l’axe  $c$ . Par conséquent, la section efficace d’absorption, pour un vecteur polarisation  $\varepsilon$  faisant un angle  $\theta$  avec l’axe  $c$ , s’écrit comme une combinaison linéaire des deux contributions  $\sigma_{\parallel}$  et  $\sigma_{\perp}$ , correspondant respectivement à  $\varepsilon \parallel c$  et à  $\varepsilon \perp c$  [9]:

$$\sigma(\theta) = \cos^2(\theta)\sigma_{\parallel} + \sin^2(\theta)\sigma_{\perp}.$$

La figure 4a) représente les spectres XANES expérimentaux<sup>14</sup> pour les deux pola-

14. On pourra trouver tous les renseignements concernant l’enregistrement de ces spectres dans l’article

risations pré-citées, comparés à des calculs effectués en différences finies à l'aide du programme FDMNES<sup>15</sup>. Sur la figure 4b) sont tracées les DOS correspondantes, c'est-à-dire les densités d'états projetées sur les orbitales  $p_z$  et  $p_{x,y}$  du titane. En comparant, les spectres expérimentaux aux DOS, on s'aperçoit que la plupart des structures des spectres expérimentaux (les pics C et D pour  $\sigma_{\parallel}$  et les pics B, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> et D pour  $\sigma_{\perp}$ ) sont présentes sur les DOS, avec des positions en énergie et des intensités relatives bien reproduites. Ce bon accord entre XANES et DOS confirme le fait que les structures XANES sont principalement dues à des transitions dipolaires électriques. Ces calculs de DOS ont été effectués pour l'état fondamental (sans trou de cœur sur un des atomes de titane) à l'aide du programme Wien97, appelé désormais Wien2k. Les calculs montrent donc que les effets dus au trou profond

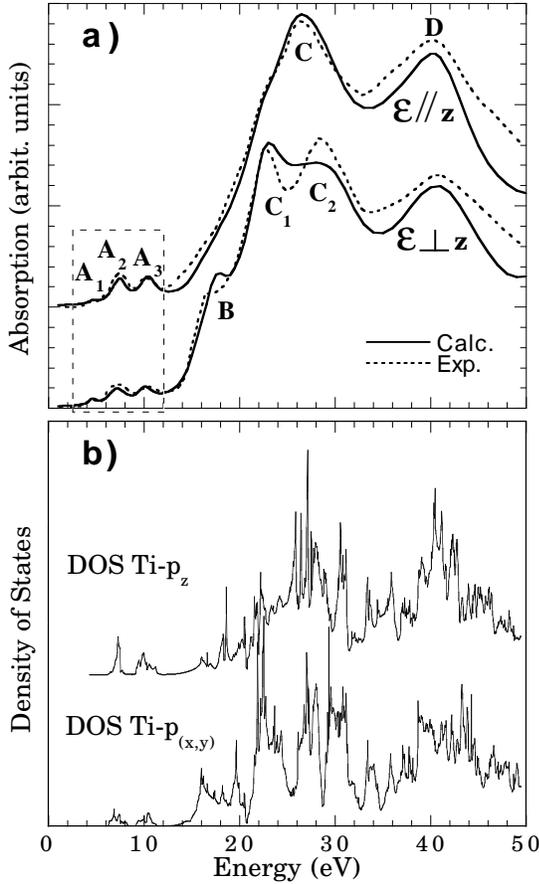


FIG. 4 – Seuil  $K$  du titane dans le rutile, mesures effectuées pour 2 directions de polarisation du faisceau de rayons  $X$ :  $\varepsilon \parallel A_4$  et  $\varepsilon \perp A_4$ . a) Spectres expérimentaux (pointillés) et calculés (lignes continues) effectués en différences finies (FDMNES) pour un cluster de 93 atomes (6,9 Å de rayon). b) DOS projetées sur les orbitales  $p_z$  et  $p_x-p_y$  du titane, calculées avec Wien97 (Full-potential LAPW). Figure extraite de Ref.[11].

n'ont pas beaucoup d'influence sur le XANES. En revanche, si on regarde la région du pré-seuil, on s'aperçoit que seules les structures A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub> sont reproduites sur les DOS. Les calculs de densité d'états  $p$  du titane,  $d$  du titane et  $p$  de l'oxygène montrent que l'origine de ces pics est un effet de bande, d'hybridation entre les orbitales  $p$  du titane absorbeur avec les états  $d$  ( $t_{2g}-e_g$ ) des atomes de titane voisins via les orbitales  $p$  de l'oxygène.

Maintenant, on peut se demander pourquoi le pic A<sub>1</sub> n'est pas reproduit. A partir de ces résultats de DOS, on peut émettre plusieurs hypothèses: *i*) le pic A<sub>1</sub>

de Poumellec *et al.* [46].

15. Voir le cours d'Yves Joly.

n'est pas reproduit car les effets dus au trou profond n'ont pas été pris en compte dans le calcul; *ii*) le pic  $A_1$  trouve son origine dans des transitions autres que dipolaires électriques; *iii*)  $A_1$  est peut-être dû à ces deux effets conjugués. Les calculs effectués avec le programme FDMNES ont permis de répondre à cette question. Ils ont montré que le pic  $A_1$  était un effet majoritairement quadripolaire électrique et que les transitions quadripolaires électriques ( $1s \rightarrow 3d$ ) dépendaient fortement des effets de relaxation dus au trou de cœur [29, 11].

### Exemple 3: Seuil $K$ du fer dans la pyrite ( $\text{FeS}_2$ )

Sur la figure 5, on compare le spectre XANES<sup>16</sup>, enregistré au seuil  $K$  du fer dans la pyrite<sup>17</sup>, avec la densité d'états  $p$  du fer, calculée pour l'état fondamental, avec le logiciel Wien97. Comme dans l'exemple précédent, toutes les structures du seuil (y compris le pré-seuil) sont reproduites dans la PDOS, mettant à nouveau en évidence la validité de l'approximation dipolaire électrique. Comme dans l'exemple précédent, ces calculs montrent que les effets du trou profond sont négligeables.

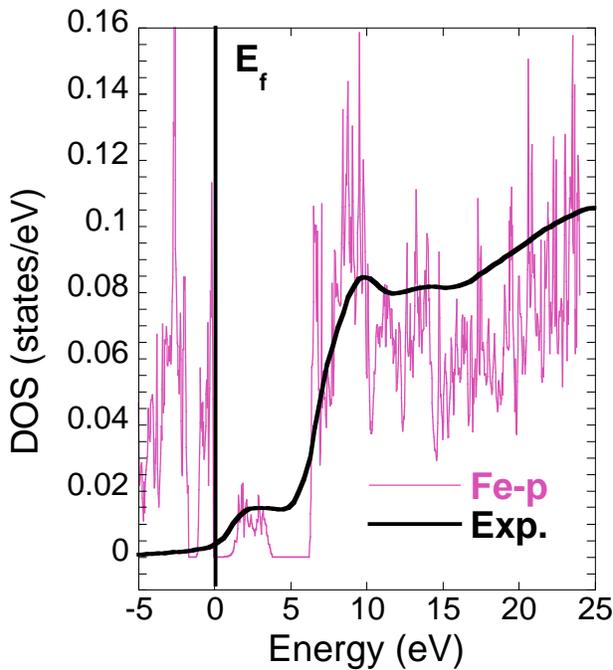


FIG. 5 – Seuil  $K$  du fer dans la pyrite. Comparaison entre le spectre XANES expérimental et la densité d'états  $p$  du fer pour l'état fondamental (calculée avec Wien97).

Que peut-on alors déduire de ces calculs? *i*) Les transitions dipolaires électriques résultent d'une hybridation entre les états  $p$  du fer absorbeur et les états  $d$  des atomes de fer voisins via les états  $p$  et  $s$  des atomes de soufre premiers et seconds voisins, caractérisant ainsi un certain ordre à moyenne distance. En effet, comme le site du fer dans la pyrite est centrosymétrique, l'hybridation  $p - d$  locale n'est pas possible. *ii*) Les transitions quadripolaires électriques sont un effet plus localisé et

16. On pourra trouver des informations sur ces expériences dans la Ref.[10].

17. La pyrite cristallise dans le système cubique et admet pour groupe d'espace  $Pa\bar{3} (T_h^6)$ . Le site du fer est un octaèdre légèrement distordu. La pyrite peut être vue comme une structure NaCl, dans laquelle le site du sodium serait occupé par le fer et le site du chlore, par une petite "haltère" constituée de deux atomes de soufre, le centre de gravité de "l'altère" étant localisé sur le site du chlore.

dépendent fortement des effets du trou profond. Elle peuvent cependant résulter en partie d'une hybridation entre les états  $d$  du fer absorbeur et les états  $p$  des atomes de fer voisins via les états  $p$  et  $s$  des atomes de soufre.

### 3 Les effets du trou de cœur dans une approche utilisant des conditions aux limites périodiques

Les premiers calculs de structure électronique ont été effectués sur des cristaux parfaits, conduisant à l'utilisation de conditions aux limites périodiques et donc de l'espace réciproque. Quand les physiciens du solide ont commencé à s'intéresser à des systèmes moins bien ordonnés (défauts ponctuels ou impuretés, étude de surface ou interface, etc.), ils n'ont pas pour autant abandonné les conditions aux limites périodiques. En effet, l'apériodicité du système traité peut être prise en compte par une approche de **super-cellule**. La figure 6 représente deux exemples de supercellules, l'une montre comment on peut traiter un défaut ponctuel, l'autre illustre l'adsorption d'un atome sur une surface. La supercellule doit être suffisamment grande pour que les interactions fictives introduites entre cellules voisines soient négligeables.

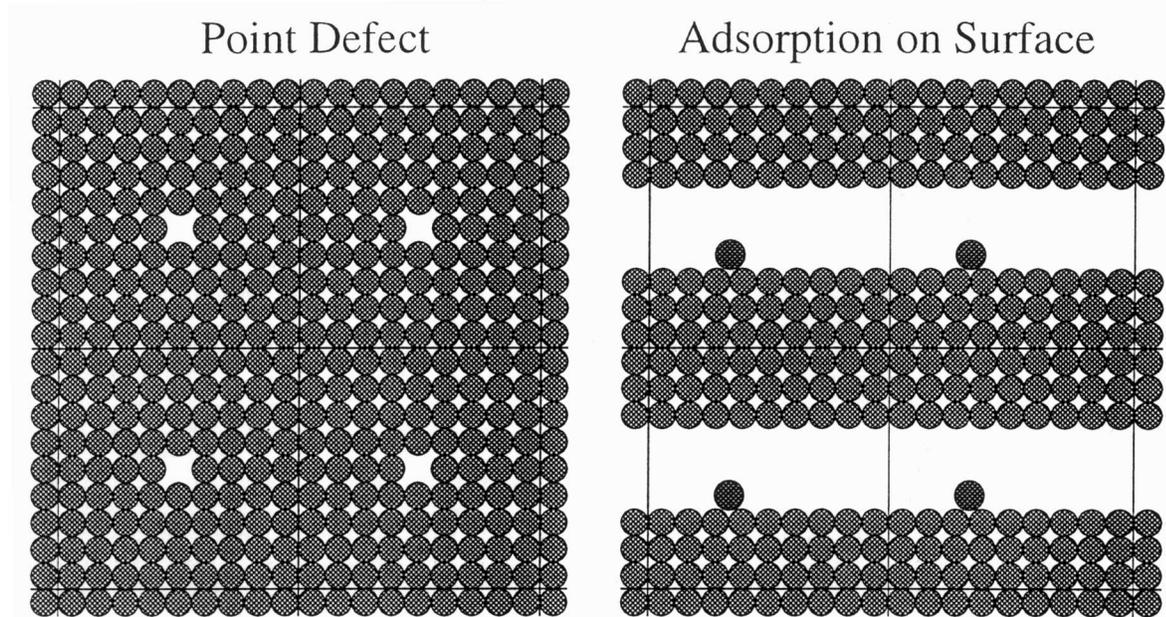


FIG. 6 – Exemples de supercellule modélisant l'apériodicité du système traité par des conditions aux limites périodiques. Figure extraite de la thèse de Ch. Pickard [44].

Pour modéliser l'absorption en utilisant des méthodes de l'espace réciproque, il faut, en toute rigueur, trouver un moyen de décrire les effets du trou profond. L'approche *supercellule* donne la possibilité de traiter ces effets de manière satisfaisante. L'atome absorbeur est tout simplement considéré comme une impureté de la supercellule<sup>18</sup>. Le calcul de la densité de charge atomique de l'atome absorbeur (voir schéma de la Fig. 2)

<sup>18</sup>. La présence d'une impureté dans la maille est souvent accompagnée d'une brisure de symétrie, ce qui accroît les temps de calcul.

est effectué à partir d'une configuration électronique on l'on a retiré un électron de cœur (un électron  $1s$  pour un seuil  $K$ , un électron  $2s$  pour un seuil  $L_1$ , etc.). La neutralité électronique de la supercellule est ensuite conservée par une charge négative de *background* complètement délocalisée.

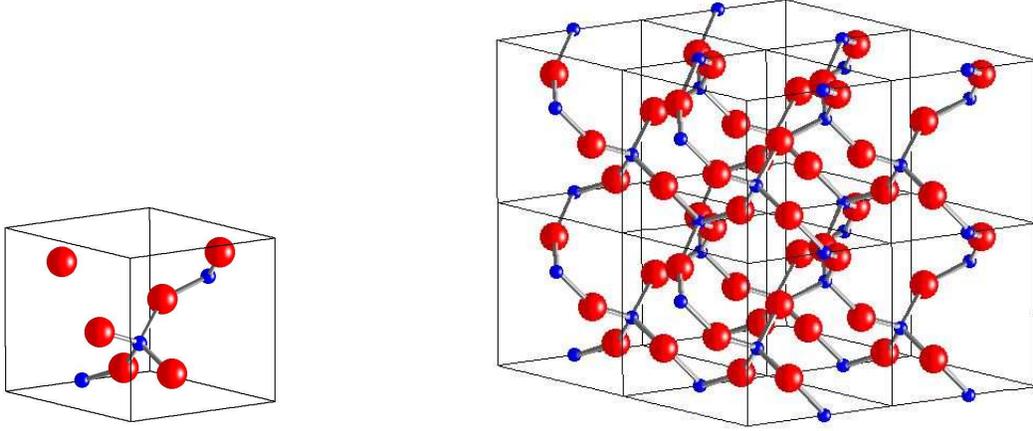


FIG. 7 – Gauche: maille unitaire du quartz  $\alpha$ . Droite: supercellule  $2 \times 2 \times 2$  de quartz.

La cellule de la figure 7 de gauche représente la maille unitaire du quartz  $\alpha$  ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>). Elle contient 3 atomes de silicium et 6 atomes d'oxygènes. La supercellule représentée sur la figure 7 de droite a été obtenue en multipliant les trois paramètres de maille par 2. Elle est donc composée de 8 mailles unitaires et contient 72 atomes. On parle alors de supercellule  $2 \times 2 \times 2$ . Typiquement, si l'on veut calculer le seuil  $K$  du silicium ou de l'oxygène dans le quartz, il faut une supercellule de cette taille, dans laquelle un seul des atomes de silicium ou d'oxygène est excité (voir section 5).

## 4 Calcul du XANES par une méthode de pseudopotentiels

Dans une approche monoélectronique, la section efficace d'absorption des rayons X s'exprime par la règle d'or de Fermi comme :

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2\alpha\hbar\omega \sum_f |\langle\psi_f|\mathcal{O}|\psi_i\rangle|^2\delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (24)$$

où  $\alpha$  est la constante de structure fine,  $\hbar\omega$  est l'énergie des photons incidents,  $\mathcal{O}$  est un opérateur de transition couplant l'état initial  $|\psi_i\rangle$  d'énergie  $E_i$  et les états finals  $|\psi_f\rangle$  d'énergie  $E_f$ . Dans le cas des seuils  $K$  (ou  $L_1$ ), toute la difficulté du calcul de  $\sigma(\omega)$  (Eq. 24) réside dans la détermination des états finals  $|\psi_f\rangle$ .

Nous avons choisi d'implémenter le calcul de  $\sigma(\omega)$  dans un code de structure électronique utilisant une base d'ondes planes et des pseudopotentiels. Dans un tel code, on ne calcule pas exactement  $|\psi_f\rangle$ , mais  $|\tilde{\psi}_f\rangle$ , qui est une version *pseudonisée* de la fonction d'onde  $|\psi_f\rangle$ .

Avant d'aller plus loin, il est important de comprendre ce qu'on entend par pseudopotentiel et par fonction d'onde *pseudonisée*. Ensuite nous verrons en quoi l'utilisation de pseudopotentiel est problématique pour le calcul de la section efficace, puis comment on

peut y remédier. Enfin, nous montrerons qu'il est possible de traiter dans un temps de calcul raisonnable de larges supercellules (100-300 atomes), via l'utilisation d'une méthode récursive permettant d'exprimer la section efficace sous la forme d'une fraction continue.

## 4.1 Qu'est-ce qu'un pseudopotentiel?

Les pseudopotentiels ont été créés en partant du constat que les fonctions d'onde ont des comportements très différents en fonction de la région dans laquelle on les considère : elles présentent des variations très rapides près du noyau alors qu'elles ont un comportement plus monotone plus loin de celui-ci. Par exemple, les fonctions d'onde atomiques  $3s$ , qui doivent être orthogonales aux fonctions d'onde  $1s$  et  $2s$ , ont une partie radiale qui présente deux nœuds. Elles oscillent donc beaucoup près du cœur. Pour bien décrire ces fonctions d'onde, un grand nombre d'ondes plane est nécessaire. Les pseudopotentiels sont utilisés pour contourner ce problème.

On sépare les électrons de l'atome en électrons de cœur et en électrons de valence. Les électrons de valence sont les électrons des couches les plus externes qui interviennent dans la liaison chimique. Les électrons de cœur sont les électrons des couches internes, plus proche du noyau et donc peu sensibles à l'environnement chimique de l'atome ; ils peuvent donc être considérés comme gelés. On a alors un ion rigide formé du noyau et des électrons de cœur, en interaction avec les électrons de valence.

En plus de cette séparation entre électrons de cœur et de valence, l'idée des pseudopotentiels est de construire des potentiels pour les électrons de valence de telle sorte que les pseudo-fonctions d'onde associées varient le moins possible dans la région de cœur. On parle alors de pseudisation de la fonction d'onde. La fonction d'onde non pseudo est appelée fonction d'onde *all electron*, pour la dissocier de la pseudo-fonction d'onde.

Les pseudopotentiels ont les caractéristiques suivantes :

- (i) Les valeurs propres de l'hamiltonien construit à partir des pseudopotentiels doivent être les mêmes que les valeurs propres de l'hamiltonien *all electron* (pour les énergies des états de valence).
- (ii) À l'extérieur de la région de cœur, les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde *all electron* coïncident.

Dans la suite, on désignera les grandeurs *pseudo* par un tilda (par exemple,  $|\tilde{\Psi}\rangle$  est une pseudo-fonction d'onde). Un exemple de pseudopotentiel et de pseudo-fonction d'onde est donné sur la figure 8.

Revenons maintenant à la section efficace d'absorption dont la grandeur importante est l'élément de matrice  $\langle\psi_f|\mathcal{O}|\psi_i\rangle$ . L'état initial,  $|\psi_i\rangle$ , est une fonction d'onde de cœur qui s'annule très vite lorsqu'on s'éloigne du noyau. Elle est donc non nulle là où on l'a fait une approximation en utilisant des pseudopotentiels. On comprend donc maintenant que les pseudopotentiels peuvent *a priori* poser un problème dans le calcul de spectres XANES.

## 4.2 La méthode PAW

La méthode PAW (*Projector Augmented Wave*), introduite par Peter Blöchl en 1994 [8], permet de reconstruire la fonction d'onde dite *all electron* en appliquant un opérateur linéaire  $\mathcal{T}$  à la pseudo-fonction d'onde :

$$|\psi_f\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\psi}_f\rangle. \quad (25)$$

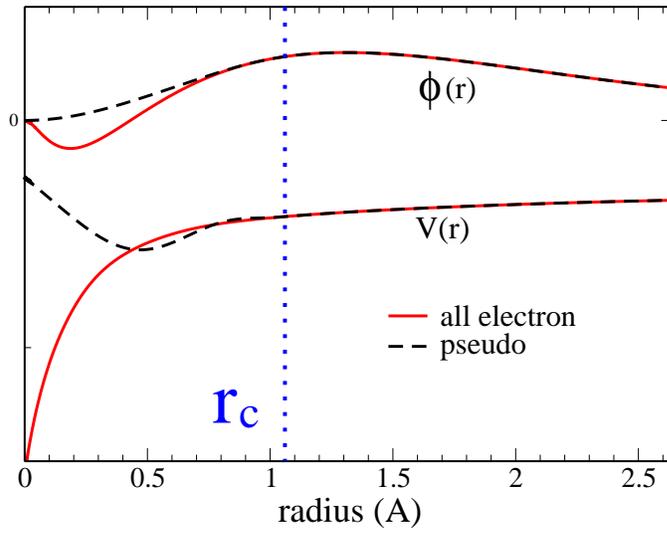


FIG. 8 – Pseudisation de l'orbitale atomique 3p du titane.

Cet opérateur linéaire diffère de l'identité par une somme de contributions locales centrées sur les sites atomiques  $\mathbf{R}$  qui n'agissent qu'à l'intérieur de régions d'augmentation que l'on note  $\Omega_{\mathbf{R}}$ . Ces régions d'augmentation sont des sphères centrées sur les sites atomiques; leurs rayons peuvent être choisis identiques aux rayons de coupure des pseudopotentiels. On écrit ainsi  $\mathcal{T}$  sous la forme :

$$\mathcal{T} = \mathbf{1} + \sum_{\mathbf{R},n} [|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle - |\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle] \langle \tilde{p}_{\mathbf{R},n}|, \quad (26)$$

où la fonction *all electron*  $|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle$  et la pseudo-fonction  $|\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle$  sont des fonctions d'ondes partielles<sup>19</sup> qui coïncident en dehors des régions  $\Omega_{\mathbf{R}}$ . La fonction  $\langle \tilde{p}_{\mathbf{R},n}|$  est appelée fonction de projection; elle doit être choisie de façon à satisfaire les deux conditions suivantes: (i) elle doit être nulle en dehors des régions d'augmentation, (ii) elle doit vérifier

$$\langle \tilde{p}_{\mathbf{R},n} | \tilde{\phi}_{\mathbf{R}',n'} \rangle = \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \delta_{nn'}. \quad (27)$$

L'indice  $n$  correspond en fait à trois indices: les nombres quantiques  $(\ell, m)$  et un nombre supplémentaire  $j$  utilisé s'il y a plus d'une fonction de projection  $\langle \tilde{p}_{\mathbf{R},n}|$  par canal  $(\ell, m)$ .

Les fonctions d'onde partielles  $|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle$  forment une base complète pour toute fonction d'onde *all electron* – autre que les fonctions d'onde de cœur – dans  $\Omega_{\mathbf{R}}$ . Par conséquent, les pseudo-fonctions d'onde partielles  $|\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle$  forment aussi une base complète pour toute pseudo-fonction d'onde  $|\tilde{\psi}\rangle$  dans  $\Omega_{\mathbf{R}}$ . Ainsi, quelle que soit la fonction  $|\chi_{\mathbf{R}}\rangle$  centrée sur le site atomique  $\mathbf{R}$  et nulle en dehors de  $\Omega_{\mathbf{R}}$ , les fonctions de projection  $|\tilde{p}_{\mathbf{R},n}\rangle$  et les pseudo-fonctions d'onde partielles  $|\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle$  vérifient :

$$\sum_n \langle \tilde{\psi} | \tilde{p}_{\mathbf{R},n} \rangle \langle \tilde{\phi}_{\mathbf{R},n} | \chi_{\mathbf{R}} \rangle = \langle \tilde{\psi} | \chi_{\mathbf{R}} \rangle. \quad (28)$$

Nous allons maintenant introduire ce formalisme dans l'expression de  $\sigma(\omega)$  (Eq. 24), plus précisément dans l'élément de matrice  $\langle \psi_f | \mathcal{O} | \psi_i \rangle$  :

$$\langle \psi_f | \mathcal{O} | \psi_i \rangle = \langle \tilde{\psi}_f | \mathcal{O} | \psi_i \rangle + \sum_{\mathbf{R},n} \langle \tilde{\psi}_f | \tilde{p}_{\mathbf{R},n} \rangle \langle \phi_{\mathbf{R},n} | \mathcal{O} | \psi_i \rangle - \sum_{\mathbf{R},n} \langle \tilde{\psi}_f | \tilde{p}_{\mathbf{R},n} \rangle \langle \tilde{\phi}_{\mathbf{R},n} | \mathcal{O} | \psi_i \rangle. \quad (29)$$

<sup>19</sup>. Les solutions de l'équation de Schrödinger radiale pour l'atome isolé constitue un choix naturel pour les fonctions d'onde partielles *all electron*  $|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle$ .

Dans l'équation (29), la fonction d'onde de l'état initial  $|\psi_i\rangle$  est localisée sur le site de l'atome absorbeur, que l'on note  $\mathbf{R}_0$ . Donc les sommes sur les sites atomiques  $\mathbf{R}$  se résument à un seul terme :

$$\langle\psi_f|\mathcal{O}|\psi_i\rangle = \langle\tilde{\psi}_f|\mathcal{O}|\psi_i\rangle + \sum_n \langle\tilde{\psi}_f|\tilde{p}_{\mathbf{R}_0,n}\rangle\langle\phi_{\mathbf{R}_0,n}|\mathcal{O}|\psi_i\rangle - \sum_n \langle\tilde{\psi}_f|\tilde{p}_{\mathbf{R}_0,n}\rangle\langle\tilde{\phi}_{\mathbf{R}_0,n}|\mathcal{O}|\psi_i\rangle. \quad (30)$$

En outre, il faut remarquer la fonction d'onde l'état initial est très localisée sur le site de l'atome absorbeur<sup>20</sup>. On peut choisir  $\Omega_{\mathbf{R}_0}$  de telle façon que  $|\psi_i\rangle$  soit nulle en dehors de  $\Omega_{\mathbf{R}_0}$ . On peut alors utiliser l'équation (28), en remplaçant  $|\chi_{\mathbf{R}}\rangle$  par  $\mathcal{O}|\psi_i\rangle$  pour le troisième terme du membre de droite de l'équation (30). Il ne reste alors qu'un seul terme :

$$\begin{aligned} \langle\psi_f|\mathcal{O}|\psi_i\rangle &= \langle\tilde{\psi}_f|\mathcal{O}|\psi_i\rangle + \sum_n \langle\tilde{\psi}_f|\tilde{p}_{\mathbf{R}_0,n}\rangle\langle\phi_{\mathbf{R}_0,n}|\mathcal{O}|\psi_i\rangle - \langle\tilde{\psi}_f|\mathcal{O}|\psi_i\rangle \\ &= \sum_n \langle\tilde{\psi}_f|\tilde{p}_{\mathbf{R}_0,n}\rangle\langle\phi_{\mathbf{R}_0,n}|\mathcal{O}|\psi_i\rangle \end{aligned} \quad (31)$$

Pour finir, on définit la fonction  $|\tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0}\rangle$  par

$$|\tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0}\rangle = \sum_n |\tilde{p}_{\mathbf{R}_0,n}\rangle\langle\phi_{\mathbf{R}_0,n}|\mathcal{O}|\psi_i\rangle, \quad (32)$$

et on obtient l'expression suivante pour la section efficace d'absorption décrite dans le formalisme des pseudopotentiels et de la méthode PAW :

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2\alpha_0\hbar\omega \sum_f |\langle\tilde{\psi}_f|\tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0}\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (33)$$

Bien que cette formulation de  $\sigma(\omega)$  soit simple, il est difficile, en termes de coût de calcul, de l'utiliser telle quelle. Le calcul de spectres XANES par l'équation (33) demande de déterminer beaucoup d'états vides,  $|\tilde{\psi}_f\rangle$ , et ce pour une supercellule pouvant contenir plusieurs centaines d'atomes. Ainsi, si l'on veut calculer un spectre XANES d'une cinquantaine d'eV en utilisant l'équation (33), on va être limité par la taille de la supercellule. Par exemple, Chris Pickard, dans sa thèse [44], utilisant un formalisme semblable à celui présenté ici, n'a pu aller au-delà d'une supercellule de 16 atomes dans le cas du diamant, ce qui était insuffisant pour reproduire au mieux les spectres expérimentaux. La cellule était en effet trop petite pour prendre en compte correctement les effets du trou 1s. Dans le cas du diamant, on a montré récemment qu'il fallait une supercellule de 250 atomes pour obtenir la convergence du calcul en termes de taille de cellule [52].

Pour éviter ce problème de limitation de taille de cellule, nous avons mis en œuvre une méthode récursive initialement proposée par Haydock, Heine et Kelly (1972, 1975) [24, 25], permettant de récrire  $\sigma(\omega)$  sous la forme d'une fraction continue, si bien qu'il n'est plus nécessaire de calculer les états vides  $|\tilde{\psi}_f\rangle$ .

### 4.3 La méthode récursive de Haydock, Heine et Kelly

Pour utiliser la méthode récursive dans le calcul de  $\sigma(\omega)$ , il est nécessaire de récrire l'équation (33) dans le formalisme des fonctions de Green<sup>21</sup>.

20. Il s'agit d'une fonction d'onde 1s pour un seuil  $K$ .

21. Dans les codes de diffusion multiple, la formulation de la section efficace d'absorption en fonction de la fonction de Green totale du système est une étape banale. Dans les cours sur la théorie de la diffusion multiple, on préfère cependant rester dans une approche "fonction d'onde" par souci de clarté. Cela étant, les deux approches, "fonction d'onde" et "fonction de Green", sont bien entendu équivalentes.

On peut récrire l'équation(33) sous la forme

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2\alpha_0\hbar\omega \sum_f \langle \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} | \tilde{\psi}_f \rangle \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \langle \tilde{\psi}_f | \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} \rangle,$$

faisant ainsi apparaître la partie imaginaire de la pseudo-fonction de Green  $\tilde{G}(E)$  associée au pseudo-hamiltonien  $\tilde{H} = \mathcal{T}^\dagger H \mathcal{T}$ , qui est hermitique :

$$\tilde{G}(E) = (E - \tilde{H} + i\gamma)^{-1}, \quad (34)$$

où l'énergie  $E$  est donnée par  $E = E_i + \hbar\omega$  et  $\gamma$  est un nombre infinitésimal positif.

On a en effet :

$$\sum_f |\tilde{\psi}_f\rangle \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \langle \tilde{\psi}_f| = -\frac{1}{\pi} \text{Im}[\tilde{G}(E)]. \quad (35)$$

Donc, la section efficace d'absorption devient :

$$\sigma(\omega) = -4\pi\alpha_0\hbar\omega \text{Im} \left[ \langle \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} | (E - \tilde{H} + i\gamma)^{-1} | \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} \rangle \right]. \quad (36)$$

La méthode récursive va être utilisée pour récrire l'élément de matrice  $\langle \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} | (E - \tilde{H} + i\gamma)^{-1} | \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} \rangle$  comme une fraction continue<sup>22</sup>. Elle comprend un algorithme performant qui s'applique à toute matrice hermitique dans le but de la tridiagonaliser. Cet algorithme de tridiagonalisation est connu sous le nom d'algorithme de Lanczos [34]. La base dans laquelle l'hamiltonien  $\tilde{H}$  a une forme tridiagonale symétrique est obtenue par l'action répétée de  $\tilde{H}$  sur le vecteur normalisé initial

$$|u_0\rangle = |\tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0}\rangle / \sqrt{\langle \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} | \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} \rangle}$$

La première itération définit le réel  $a_0$  par  $a_0 = \langle u_0 | \tilde{H} | u_0 \rangle$ . Le deuxième vecteur de base,  $|u_1\rangle$ , et le réel  $b_1$  sont ensuite obtenus par :

$$b_1 |u_1\rangle = \tilde{H} |u_0\rangle - a_0 |u_0\rangle,$$

$b_1$  étant la norme du vecteur  $\tilde{H} |u_0\rangle - a_0 |u_0\rangle$ . Les coefficients  $a_i$  et  $b_i$  suivants sont construits par la relation de récurrence :

$$\tilde{H} |u_i\rangle = a_i |u_i\rangle + b_{i+1} |u_{i+1}\rangle + b_i |u_{i-1}\rangle, \quad (37)$$

avec

$$a_i = \langle u_i | \tilde{H} | u_i \rangle \quad (38)$$

$$b_i = \langle u_{i-1} | \tilde{H} | u_i \rangle = \langle u_i | \tilde{H} | u_{i-1} \rangle \quad (39)$$

Autrement dit, connaissant les coefficients  $a_i$  et  $b_i$ , ainsi que le vecteur  $|u_i\rangle$ , on obtient tout d'abord  $b_{i+1} |u_{i+1}\rangle$  par la relation (37). On calcule ensuite la norme de ce terme, ce

---

22. On peut remarquer qu'en introduisant la fonction de Green, on fait disparaître la somme sur les états vides. Mais on n'a pas pour autant résolu le problème du temps de calcul. En effet, le calcul de  $\langle \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} | (E - \tilde{H} + i\gamma)^{-1} | \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} \rangle$  nécessite l'inversion d'une matrice pour chaque énergie  $E$ . C'est cette étape que nous voulons éviter par la méthode récursive. Adriano Filipponi, le premier en 1991, a appliqué cette méthode au calcul de la section efficace d'absorption dans un code de diffusion multiple [20]

qui donne la valeur du coefficient  $b_{i+1}$ . On en déduit le vecteur  $|u_{i+1}\rangle$ . Enfin, on calcule  $a_{i+1}$  par la relation (38). La matrice  $\widetilde{H}$  a alors la forme tridiagonale suivante<sup>23</sup> :

$$\begin{pmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ b_1 & a_1 & b_2 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b_2 & a_2 & b_3 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b_3 & a_3 & b_4 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & b_{n-1} & a_{n-1} & b_n \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & b_n & a_n \end{pmatrix}$$

La forme tridiagonale de la matrice  $\widetilde{H}$  permet de récrire l'élément de matrice  $\langle \widetilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} | (E - \widetilde{H} + i\gamma)^{-1} | \widetilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} \rangle$  sous la forme d'une fraction continue, si bien que la section efficace s'écrit :

$$\sigma(\omega) = 4\pi\alpha\hbar\omega \times \text{Im} \frac{\langle \widetilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} | \widetilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} \rangle}{a_0 - E - i\gamma - \frac{b_1^2}{a_1 - E - i\gamma - \frac{b_2^2}{a_2 - E - i\gamma - \frac{b_3^2}{\ddots}}}} \quad (40)$$

Le calcul de la section efficace d'absorption par l'équation (40) a été implémenté dans le code `PARATEC`[1]. Voyons maintenant comment l'on procède au calcul d'un spectre XANES.

#### 4.4 Les paramètres de convergence d'un calcul de spectre XANES

Le calcul d'un spectre XANES (seuil  $K$ ) comprend deux étapes :

**Étape 1 :** le calcul de la densité de charge d'une supercellule comprenant un trou 1s sur l'atome absorbeur, par la résolution autocohérente des équations de Kohn et Sham.

Dans le programme `PARATEC`, la densité de charge peut être calculée dans l'approximation de la densité locale (LDA) ou dans l'approximation du gradient généralisé (GGA). Pour un calcul LDA, on utilise la formulation donnée par Ceperley et Alder (1980) [13] et pour un calcul GGA, on utilise celle de Perdew, Burke et Ernzerhof [42]. Le cas échéant, la polarisation en spin peut être prise en compte (approximation LSDA). Nous verrons dans l'un des exemples de la section suivante (le cas du seuil  $K$  du chrome dans le rubis), qu'il est absolument nécessaire de prendre en compte l'état de spin du chrome (qui est un ion  $3d^3$ ) pour obtenir un bon accord avec le spectre expérimental. Les paramètres de convergence pour cette première étape sont au nombre de deux. Il s'agit tout d'abord de l'énergie de coupure, appelée *cutoff* et donnée en Rydberg<sup>24</sup>, du développement en ondes planes des fonctions d'onde. Typiquement pour un calcul de XANES, le *cutoff* est de 50 à 70 Ry. Le deuxième paramètre est le nombre de points  $\mathbf{k}$  utilisé pour le maillage de la première zone de Brillouin irréductible du réseau réciproque. Dans le code `PARATEC`, celui-ci est construit suivant la procédure de Monkhorst-Pack [36]. En général, pour une

23. Il peut être utile de noter que les coefficients  $a_i$  et  $b_i$  sont des réels.

24. 1 Ry = 13.6 eV.

supercellule d'une centaine d'atomes, un seul point  $\mathbf{k}$  suffit pour le calcul de la densité de charge<sup>25</sup>.

Pour cette première étape, le code a besoin, en plus du fichier d'entrée principal contenant la structure et les paramètres des ondes planes cités plus haut, d'un fichier de pseudopotentiel pour chaque type d'atome du système étudié. Le code PARATEC utilise des pseudopotentiels de type Troullier-Martins [53], avec une seule composante pour chaque canal  $(\ell, m)$ . Les pseudopotentiels de Troullier-Martins sont des potentiels qui conservent la norme<sup>26</sup>. Le pseudopotentiel de l'atome absorbeur est généré en ne mettant au départ qu'un seul électron sur l'orbitale de cœur  $1s$ .

**Etape 2 :** le calcul de la section efficace d'absorption par l'équation (40).

Cette étape comprend l'évaluation de la fonction  $|\tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0}\rangle$ , puis le calcul des coefficients  $\{a_i\}$  et  $\{b_i\}$  obtenus en construisant la base de Lanczos. Pour un seuil  $K$ ,  $|\tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0}\rangle$  est donnée par  $|\varphi_{\mathbf{R}_0}\rangle = \sum_{m,j} |\tilde{p}_{\mathbf{R}_0,\ell,m,j}\rangle \langle \phi_{\mathbf{R}_0,\ell,m,j} | \mathcal{O} | \psi_{\mathbf{R}_0}^{1s} \rangle$ , où  $\ell=1$  et  $\mathcal{O} = \hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \mathbf{r}$  pour des transitions de type dipolaire électrique (transitions  $E1$ ). Pour des transitions de type quadrupolaire électrique<sup>27</sup> (transitions  $E2$ ),  $\ell=2$  et  $\mathcal{O} = \frac{i}{2} (\hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ . Les vecteurs  $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}$  et  $\mathbf{k}$  représentent respectivement le vecteur polarisation et le vecteur d'onde du faisceau de photons X incident. La fonction d'onde partielle  $|\psi_{\mathbf{R}_0}^{1s}\rangle$  est la fonction d'onde du niveau  $1s$  de l'atome absorbeur, calculé par un programme atomique pour un atome isolé et non excité. Les fonctions d'onde partielles  $|\phi_{\mathbf{R}_0,\ell,m,j}\rangle$  sont des fonctions d'onde de valence de moment orbital  $\ell$ . Elles sont obtenues (toujours par un programme atomique) pour l'atome absorbeur isolé avec cette fois-ci un trou sur son niveau  $1s$ . Les fonctions de projection correspondantes  $\langle \tilde{p}_{\mathbf{R}_0,\ell,m,j} |$  sont calculées comme dans la référence [45].

Cette étape comprend essentiellement deux paramètres de convergence. Le premier est la dimension de la base de Lanczos, qui est typiquement de 1000 vecteurs pour un facteur d'élargissement  $\gamma$  (voir Eq. 40) de 0.3 eV<sup>28</sup>. Ce paramètre est déterminé de manière automatique dans le code. Le second est à nouveau le nombre de points  $\mathbf{k}$ . Pour cette deuxième étape, une trentaine de points  $\mathbf{k}$  sont souvent nécessaires pour obtenir la convergence du spectre calculé sur environ 70 eV.

En résumé, on dit qu'un calcul XANES est convergé si le spectre n'est pas modifié quand on agrandit la supercellule, quand on ajoute des ondes planes (augmentation du

---

25. Plus la cellule est grande dans le réseau direct, plus la maille correspondante du réseau réciproque est petite, ainsi moins de point sont nécessaires pour effectuer le maillage dans l'espace des  $\mathbf{k}$ .

26. Les pseudopotentiels "norm-conserving" sont construits de telle façon que la norme des fonctions d'onde atomiques dites "all-electron" (ou exactes) soit égale à la norme des fonctions d'onde atomiques pseuduisées. Autrement dit, la densité électronique à l'intérieur de la région de cœur est identique pour les pseudo-fonctions d'ondes et pour les fonctions d'onde *all electron*.

27. Dans le cas des pré-seuils  $K$  des éléments de transition  $3d$ , les transitions  $E2$  sont du même ordre de grandeur que les transitions  $E1$ . A ce propos, nous verrons l'exemple du seuil  $K$  du titane dans le rutile dans la section 5.

28. Cette valeur est volontairement plus faible que celle à prendre en compte pour la construction du spectre, qui doit tenir compte de la durée de vie du trou de cœur et de la résolution expérimentale. Il faut noter par ailleurs que le nombre de vecteur de Lanczos nécessaire pour atteindre la convergence dépend fortement du paramètre d'élargissement  $\gamma$

*cutoff*), quand on augmente le nombre de vecteurs dans la base de Lanczos, ou encore quand on ajoute des points  $\mathbf{k}$  dans la zone de Brillouin irréductible.

## 5 Applications

### 5.1 Effets du trou de cœur et effet de taille de cellule au seuil $K$ du silicium dans le quartz $\alpha$

Cet exemple d'application du code PARATEC est extrait de la référence [52]. Le quartz  $\alpha$  cristallise dans le système trigonal (groupe d'espace  $P3_121$ ), avec un réseau hexagonal. La maille hexagonale contient trois motifs  $\text{SiO}_2$ , soit neuf atomes (voir figure 7 de gauche). La figure 9 compare le spectre XANES expérimental<sup>29</sup> à des calculs *ab initio* effectués à partir de trois cellules différentes : une cellule normale correspondant à l'état fondamental (figure milieu-haut), une supercellule de taille identique à la cellule hexagonale initiale mais dans laquelle un des trois atomes de silicium est excité (figure milieu bas) et, enfin, une supercellule  $2 \times 2 \times 2$ , contenant donc 72 atomes, où l'un des 24 atomes de silicium est excité (figure du bas). On remarque que le calcul effectué sans prendre en compte le trou profond ne permet absolument pas de reproduire le spectre expérimental. Les structures du XANES au seuil  $K$  du silicium sont très sensibles aux effets de relaxation provoqués par la présence du trou profond. Le fait de créer un trou sur l'un des atomes de silicium dans la maille triple hexagonale de  $\alpha\text{-SiO}_2$  modifie complètement l'allure du spectre calculé, qui devient alors très comparable au spectre expérimental. La présence du trou de cœur fait notamment apparaître la raie blanche caractéristique du spectre expérimental. Cependant, l'accord entre calcul et expérience n'est pas encore totalement satisfaisant. Par exemple, la position en énergie des pics B et C n'est pas bien reproduite. D'autre part, le pic E calculé est trop intense. Nous avons alors augmenté la taille de la supercellule (figure du bas) et nous avons obtenu un accord quasi-parfait entre théorie et expérience. Ainsi, dans le calcul effectué à partir de la cellule normale excitée, la cellule était trop petite si bien que les interactions entre les atomes de silicium excités appartenant à des cellules voisines étaient trop fortes (les paramètres de maille dans le quartz  $\alpha$  sont de 4,9 Å et 5,4 Å [26]). En revanche, avec une supercellule  $2 \times 2 \times 2$ , l'atome de silicium excité d'une cellule donnée n'interagit plus avec les atomes de silicium excités des cellules voisines. Avec supercellule  $2 \times 2 \times 2$ , la distance qui sépare deux atomes de silicium excités est d'une dizaine d'Angströms. On peut alors estimer que la "portée" du trou est plus petite que la demi-distance entre deux atomes de silicium excités.

### 5.2 Environnement du chrome dans le rubis

Cet exemple est extrait de la thèse d'Emilie Gaudry, soutenue au LMCP en février 2004 [21]. La thèse porte sur la relaxation structurale autour des impuretés responsables de la couleurs de gemmes (rubis, saphirs, émeraudes), étudiée par la combinaison de méthodes spectroscopiques et de calculs *ab initio*. Les couleurs rouge du rubis et verte de l'émeraude sont dus à la présence d'impuretés de chrome en substitution de l'aluminium dans le cristal hôte. L'émeraude est en effet un cristal de béryl ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$ ) dopé

---

<sup>29</sup>. Le seuil  $K$  du silicium dans  $\alpha\text{-SiO}_2$  a été enregistré sur la ligne SA32 de l'anneau Super-ACO du LURE à Orsay.

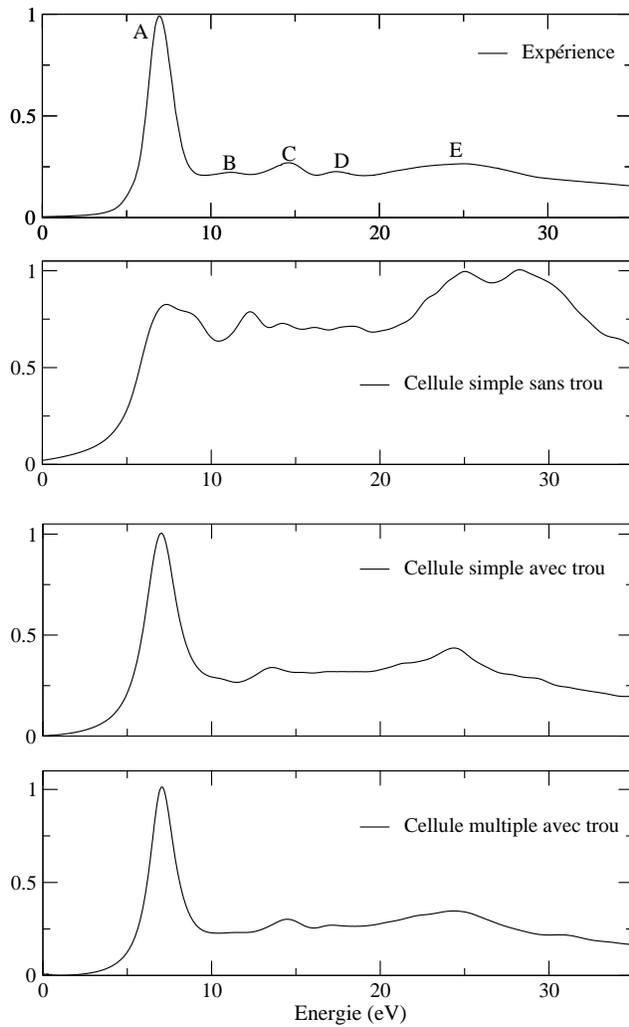


FIG. 9 – *Seuil K du silicium dans le quartz  $\alpha$ . Haut : spectre expérimental. Milieu haut : spectre calculé à partir d'une cellule normale sans trou de cœur (3 Si, 6 O). Milieu bas : spectre calculé à partir d'une cellule normale avec trou de cœur (1 Si absorbeur, 2 Si, 6 O). Bas : spectre calculé à partir d'une supercellule  $2 \times 2 \times 2$  avec trou de cœur (1 Si absorbeur, 23 Si, 48 O).*

au chrome et le rubis est un corindon ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) également dopé au chrome. Le béryl tout comme de le corindon sont incolores lorsqu'ils sont purs. Dans le cas du corindon, si l'on change la nature de l'impureté, l'on change également la couleur. Un corindon dopé au titane est rose (saphir rose), un corindon dopé au fer est jaune (saphir jaune) et un corindon contenant du titane et du fer donne le saphir bleu, très prisé en joaillerie.

L'exemple cité ici concerne les relaxations structurales autour du chrome dans le rubis. Nous mettrons en évidence l'apport de la spectroscopie XANES couplée à des simulations pour ce genre d'étude.

### 5.2.1 Structure du corindon

Le corindon ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) cristallise dans le système rhomboédrique, avec  $a = 5,128 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 55,288^\circ$ , et appartient au groupe d'espace  $R\bar{3}2/c (D_{3d}^6)$  [40]. Le groupe ponctuel du cristal est donc  $\bar{3}m$  ou  $D_{3d}$ , il s'agit ainsi d'un cristal dichroïque<sup>30</sup>. La maille rhomboédrique (unitaire) comporte trois motifs  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . L'aluminium est dans un site octaédrique distordu de symétrie 3 ( $C_3$ ). Il est caractérisé par deux groupes de distances Al-O, une courte à

30. Un cristal dichroïque est un cristal qui absorbe la lumière différemment selon que la polarisation de la lumière est parallèle ou perpendiculaire à son axe optique. L'axe optique est ici l'axe d'ordre 3, correspondant à la direction [111] de la maille rhomboédrique.

1,86 Å et une plus longue à 1,97 Å. La structure est constituée de groupes de deux octaèdres liés par face le long de l'axe ternaire, comme le montre la figure 10.

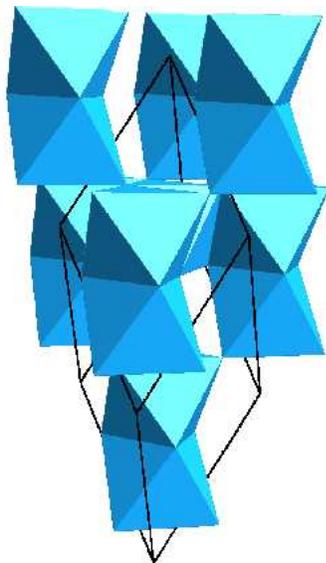


FIG. 10 – *Structure du corindon. L'axe ternaire (axe optique) est vertical.*

Le chrome se met en substitution de l'aluminium. Le rayon ionique de  $\text{Cr}^{3+}$  est de 0,615 Å alors que celui de  $\text{Al}^{3+}$  est de 0,535 Å [49]. On se doute alors que cette substitution va entraîner des modifications structurales du site initial de l'aluminium. C'est pour accéder à ces relaxations que nous avons effectué des expériences d'absorption des rayons X au seuil  $K$  du chrome.

### 5.2.2 Expériences au seuil $K$ du chrome

Afin d'accéder de façon fine à la distorsion du site du chrome, les expériences ont été réalisées sur un monocristal de rubis (monocristal synthétique). On peut ainsi tirer parti des propriétés de dichroïsme du cristal et enregistrer l'absorption pour une polarisation linéaire du faisceau de photons X parallèle ou perpendiculaire à l'axe d'ordre 3 de l'échantillon monocristallin.

Les expériences ont eu lieu sur la ligne ID12 de l'ESRF, spécialement conçue pour des mesures en polarisation. La détection est une détection de fluorescence et se fait à l'aide de 8 photodiodes réparties dans un plan perpendiculaire au faisceau de rayons X. L'inconvénient quand on travaille sur un monocristal et quand de surcroît on sonde l'environnement d'une impureté par fluorescence, c'est qu'on ne mesure pas seulement le signal d'absorption. Le spectre est en effet entaché de nombreux pics de diffraction qui sont dus au cristal de corindon. José Goulon a développé un mode opératoire qui permet de s'affranchir de ce problème majeur. La procédure suivie dans le cas présent est détaillée dans la référence [22].

La figure 11 montre les signaux d'absorption correspondant à une polarisation parallèle à l'axe optique (signal  $\sigma_{\parallel}$ ) et perpendiculaire à l'axe optique (signal  $\sigma_{\perp}$ ).

### 5.2.3 Modélisation des spectres expérimentaux

Pour modéliser les spectres expérimentaux, il faut partir d'une structure. Mais contrairement au cas du quartz, dont la structure est bien définie, on ne connaît pas la structure

exacte du rubis. C'est de fait ce qu'on cherche à savoir. Ce qu'on peut faire avec le XANES, c'est tester des modèles structuraux afin d'en valider un éventuellement. Pour cette étude, nous avons considéré deux modèles structuraux différents.

Le premier modèle est très simple et objectivement peu réaliste. Il correspond à la substitution exacte de l'aluminium par du chrome. On l'appellera dans la suite *modèle non relaxé*. La supercellule correspondante a été construite à partir de la maille primitive de corindon, en s'appuyant sur les paramètres de maille et les positions atomiques données par un calcul DFT-GGA dans les références [19, 18]. Il s'agit d'une supercellule  $2 \times 2 \times 2$ , contenant donc 80 atomes, dont l'un des 32 atomes d'aluminium de la supercellule a été remplacé par du chrome.

Le deuxième modèle est le résultat d'un calcul de relaxation structurale et électronique par minimisation d'énergie effectué à partir de la supercellule précédente. Ce calcul a été réalisé par un code de calcul *ab initio* similaire à PARATEC : le code `cpmd`, cité dans la section 1.3. Le résultat de ce calcul, que nous appellerons *modèle relaxé*, est détaillé et discuté dans la référence [22]. En voici les principales caractéristiques. Tout d'abord, la géométrie du site du cation est conservée. Le chrome est donc dans un site de symétrie 3 ou  $C_3$ . L'ion  $\text{Cr}^{3+}$  étant plus volumineux que l'ion  $\text{Al}^{3+}$ , les distances cation-oxygène ont augmenté. Dans le *modèle relaxé*, le chrome a trois voisins oxygène à 1.95 Å et trois autres à 2.00 Å. Ces distances sont très proches des distances Cr-O dans l'eskolaité ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), de structure corindon. Ces relaxations des distances interatomiques est très locale car les distances Cr-Al (deuxièmes voisins) après relaxation sont quasi-identiques à celles qu'on avait avant relaxation. Enfin, les relaxations angulaires sont négligeables.

Pour résumer, les deux modèles *relaxé* et *non relaxé* ne diffèrent que par les distances Cr-O de la première couche de coordination, qui ont été augmentées de 4,8 % (pour la distance courte) et 2,5 % (pour la distance longue) dans le *modèle relaxé*. La simulation des spectres à partir de ces deux modèles va permettre d'évaluer la sensibilité du XANES à de telles différences structurales, aussi subtiles soient-elles.

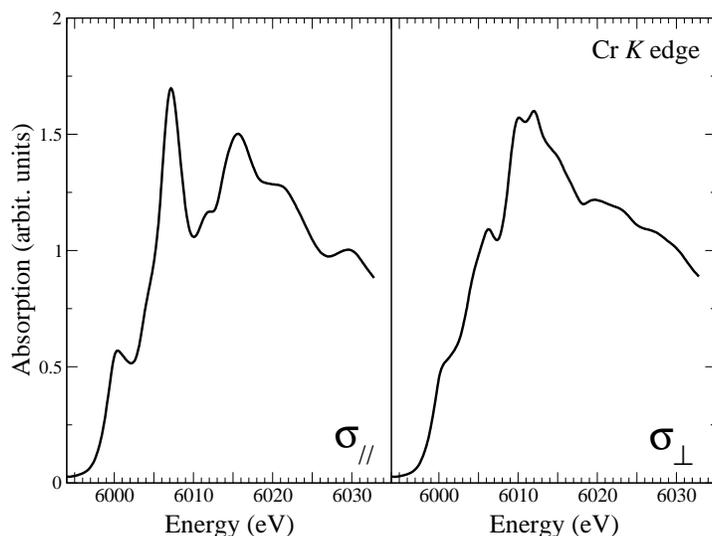


FIG. 11 – Spectres XANES expérimentaux obtenus au seuil K du chrome dans le rubis. A gauche: pour une polarisation du faisceau parallèle à l'axe ternaire du cristal. A droite: pour une polarisation du faisceau perpendiculaire à l'axe ternaire du cristal.

La figure 12 compare les spectres expérimentaux ( $\sigma_{\parallel}$  et  $\sigma_{\perp}$ ) aux spectres calculés à partir du modèle *relaxé* (trait plein) et du modèle *non relaxé* (trait tireté). Les spectres

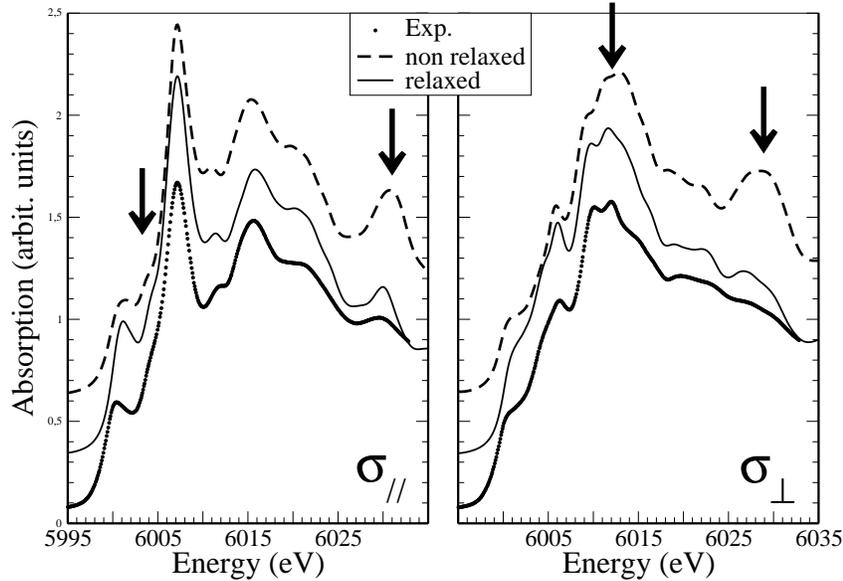


FIG. 12 – Comparaison entre spectres expérimentaux et spectres calculés à partir des deux modèles structuraux, *relaxé* et *non relaxé*. A gauche: pour une polarisation du faisceau parallèle à l'axe ternaire du cristal. A droite: pour une polarisation du faisceau perpendiculaire à l'axe ternaire du cristal.

calculés sont très similaires. Néanmoins, on remarque quelques différences repérées par des flèches verticales. Par exemple, le pic situé vers 6031 eV est beaucoup trop prononcé sur les spectres calculés à partir du modèle *non relaxé*. De même, la double structure du spectre  $\sigma_{\perp}$ , située vers 6010-6012 eV, n'est reproduite qu'avec le modèle *relaxé*. Ces structures sont donc étroitement liées aux distances interatomiques dans la première couche de coordination de l'atome absorbeur. D'autre part, l'accord entre le spectre *relaxé* et l'expérience (pour  $\sigma_{\parallel}$  comme pour  $\sigma_{\perp}$ ) est très bon. Ainsi, même si les différences entre spectres calculés sont petites, on peut valider le modèle *relaxé*.

Nous avons effectué les mêmes calculs avec Feff8.1. Les différences entre spectres calculés étaient du même ordre de grandeur que les différences entre spectres expérimental et calculé. Il était donc impossible de valider de façon univoque un modèle structural par rapport à l'autre. La construction du potentiel est en effet déterminante pour la validation de modèle structuraux. Dans le cas présent, un potentiel *non muffin-tin* autocohérent est bien sûr nécessaire. Le trou de cœur sur l'orbitale 1s du chrome absorbeur doit également être pris en compte. Enfin, pour obtenir un bon accord avec l'expérience, l'état de spin des électrons 3d du chrome doit être inclus dans le calcul du potentiel.<sup>31</sup>

31. Le chrome dans le rubis est un ion  $3d^3$ . Il faut donc préciser que ces 3 électrons *d* sont *spin up* dans l'input du programme. Pour le calcul de relaxation structurale réalisé avec cpmd, la polarisation en spin a également été prise en compte.

## 5.3 Fixation du CO dans la myoglobine

Cet exemple est extrait du rapport de stage de DEA de Mounir Arfaoui, effectué au printemps 2004 au LMCP [5].

### 5.3.1 Cadre de l'étude

La myoglobine est une protéine apparentée à l'hémoglobine. Dans leur rôle de transporteurs d'oxygène, ces deux protéines doivent coopérer. L'hémoglobine achemine l'oxygène depuis les poumons jusqu'aux tissus et, en retour, favorise le transport, du gaz carbonique des tissus aux poumons (les échanges gazeux se faisant dans les alvéoles pulmonaires). La myoglobine relaye l'hémoglobine au niveau des tissus musculaires. La fonction de la myoglobine est donc de stocker le dioxygène et de le fournir aux mitochondries, qui synthétisent alors l'adénosine triphosphate (unité d'énergie de l'ADN).

Le monoxyde de carbone (CO) peut aussi se lier à la myoglobine, au même site que l'oxygène, mais avec une affinité 250 fois plus grande ; il en chasse donc l'oxygène, ce qui explique sa grande toxicité<sup>32</sup>. Cette fixation entraîne une diminution de la performance musculaire. Parmi les muscles du corps, le cœur est le plus sensible à cette intoxication puisque le CO l'asphyxie. Dans cet exemple, nous allons voir ce que la spectroscopie d'absorption des rayons peut apporter à l'étude de la fixation du CO sur la myoglobine. On parlera alors de carboxymyoglobine. Mais avant, voyons la structure de cette protéine et plus précisément le site de fixation de CO.

### 5.3.2 Structure de la carboxymyoglobine

Étant une protéine, la myoglobine se compose d'acides aminés liés entre eux de façon séquentielle en une chaîne linéaire dite polypeptidique. La séquence de la chaîne polypeptidique est déterminée par le patrimoine génétique qui assigne à chaque acide aminé une place bien définie (cette place influençant la structure quaternaire et donc les propriétés de la protéine).

La molécule d'hémoglobine est formée par quatre chaînes polypeptidiques deux à deux semblables. Bien que leurs séquences en aminoacides soient différentes, ces chaînes *a* et *b* sont repliées en structures tridimensionnelles à conformation similaire. Chaque chaîne abrite un hème, petite molécule constituée par un cycle d'atomes de carbone, d'azote et d'hydrogène, au centre duquel s'attache un atome de fer. Un polypeptide, avec l'hème qu'il porte, forme une sous-unité qu'on appelle monomère de la molécule d'hémoglobine.

La myoglobine ressemble, par sa constitution et sa structure, à la sous-unité *b* de l'hémoglobine, car elle est formée d'une seule chaîne polypeptidique à laquelle s'attache

---

<sup>32</sup>. Le monoxyde de carbone est une molécule particulièrement nocive, notamment pour la santé des fumeurs, car le CO est l'un des composants nocifs de la fumée du tabac. Le CO s'échappe dans la fumée par combustion du tabac qui se consume avec trop peu d'oxygène. En effet, le déficit en oxygène est alors trop important pour pouvoir former du CO<sub>2</sub> et il se fabrique donc uniquement du CO. En moyenne, ce dernier est 2 à 15 fois plus concentré dans la fumée qui s'échappe dans l'environnement du fumeur que dans la fumée inspirée par le fumeur. Le CO peut aussi être produit par des appareils de chauffage défectueux dans des locaux fermés. Actuellement, il tue 700 personnes par an en France. La mesure du taux de CO expiré est en bonne corrélation avec le CO lié à l'hémoglobine ou à la myoglobine. Elle est un bon reflet de l'intoxication tabagique récente puisque la demi-vie du CO dans l'organisme est d'environ 6 heures.

un hème (voir figure 13). La myoglobine, plus simple que l'hémoglobine, possède une structure tridimensionnelle qui fut la première à être élucidée [31, 32].

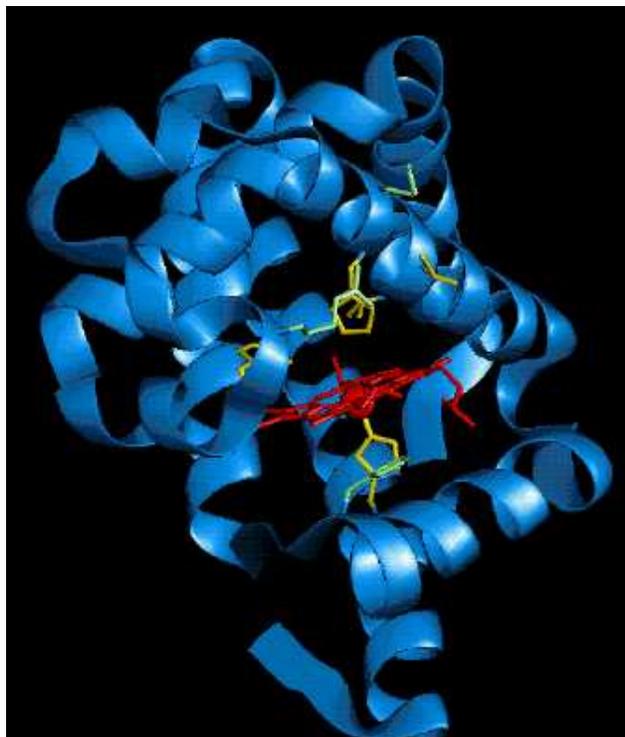


FIG. 13 – *Molécule de myoglobine. La chaîne polypeptidique est représentée sous la forme d'un ruban. Elle est caractérisée par huit segments hélicoïdaux (nommés de A à H par les biochimistes). Elle abrite un hème (en rouge). Les résidus des acides aminés proches de l'hème apparaissent en jaune.*

C'est sur l'atome de fer de l'hème que le dioxygène ou le monoxyde de carbone vient se lier. L'hème est un porphyrine à fer. Il est constitué d'un noyau tétrapyrrolique, au centre duquel se trouve l'atome de fer et aux extrémités duquel sont fixés quatre groupes méthyles, deux vinyles et deux propionates (voir figure 14). Le noyau tétrapyrrolique est un édifice plan.

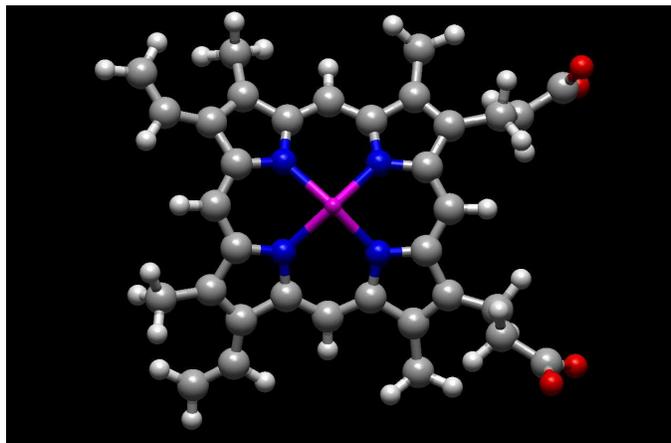


FIG. 14 – *Hème (vue de dessus). Fer : magenta. Azote : bleu. Carbone : gris. Hydrogène : gris clair. Oxygène : rouge.*

La carboxymyoglobine est une myoglobine où une molécule de CO est fixée sur le fer de l'hème. Elle est connue sous le nom générique de MbCO. La figure 15 montre l'environnement du fer de MbCO. Le fer occupe un site de coordination 6 au maximum. Les quatre premières positions de coordination sont occupées par les quatre atomes d'azote du noyau tétrapyrrolique, la cinquième position de coordination est occupée par l'atome d'azote de

l'histidine proximale F8 (8ème résidu du segment F de la chaîne polypeptidique). La sixième position est celle du monoxyde de carbone.

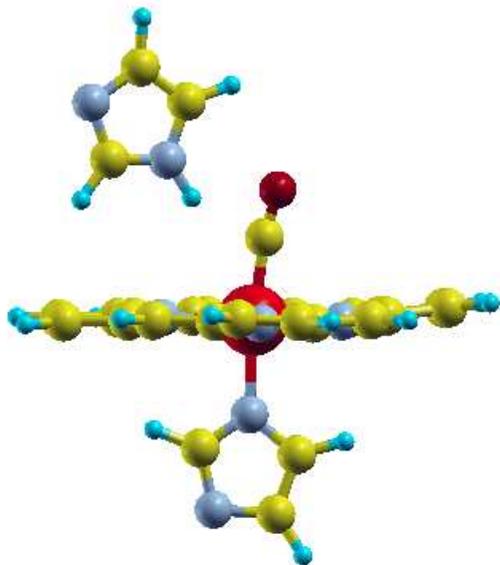


FIG. 15 – *Environnement du fer dans la carboxymyoglobine (MbCO). Les extrémités de l'hème ont été remplacées ici par des atomes d'hydrogène. L'histidine proximale (histidine F8) est celle liée au fer, l'histidine proche de l'hème mais non liée à celui-ci est appelée histidine distale (histidine E7).*

### 5.3.3 Expériences au seuil $K$ du fer

Des expériences au seuil  $K$  du fer sur un monocristal de MbCO ont été réalisées sur BM32 à ESRF, par l'équipe de Stefano Della Longa avec la collaboration de Jean-Louis Hazemann[16, 15]. Le monocristal a été placé sur une tête goniométrique de façon à enregistrer l'absorption pour une polarisation perpendiculaire au plan de l'hème et une polarisation dans le plan de l'hème. Les spectres correspondants, aimablement fournis par Stefano Della Longa, sont représentés sur la figure 16. Dans les 60 premiers eV, la dépendance angulaire des spectres est remarquable. Le spectre correspondant à une polarisation perpendiculaire au plan de l'hème présente deux pics principaux qui sont sensibles à la géométrie de la liaison C-O. Le spectre correspondant à une polarisation dans le plan de l'hème est caractérisé par un pic large avec deux épaulement de part et d'autre du maximum. Ces structures sont quant à elles reliées à la géométrie dans le plan de l'hème. A plus haute énergie, la dépendance angulaire est nettement moins marquée.

Afin d'extraire des informations structurales fines de ces spectres, il est nécessaire de procéder à des simulations.

### 5.3.4 Modélisation des spectres expérimentaux

Le point de départ de la modélisation d'un spectre est la construction d'une cellule. Pour les positions atomiques, nous sommes partis d'expériences de diffraction des rayons X qui ont été réalisées sur des monocristaux de MbCO à température ambiante [30] et à 100 K [54]. Les deux structures cristallographiques correspondantes, référencées sous les noms de 1A6G pour la Ref.[54] et 1BZR pour la Ref.[30], sont disponibles sur la PDB (Protein Data Bank). Ces deux structures sont très proches. Leurs différences majeures sont résumées dans le tableau 2. Elles concernent l'environnement proche du fer en termes de distance interatomique entre le fer et ses premiers voisins et en termes d'angles : on appelle

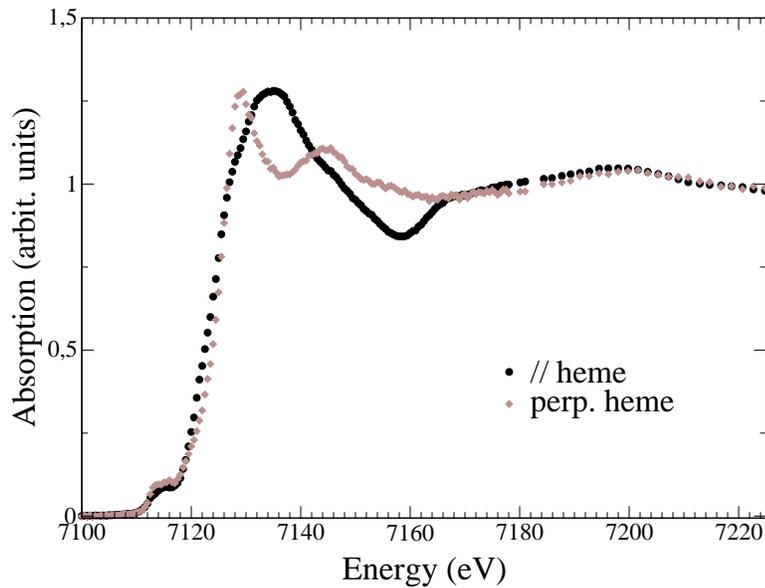


FIG. 16 – Spectres XANES expérimentaux enregistrés au seuil K du fer dans MbCO, pour une polarisation des RX dans le plan de l’hème (cercles pleins noirs) et une polarisation perpendiculaire au plan de l’hème (losanges marron-gris).

$\alpha$ , l’angle entre la normale au plan de l’hème et la direction de la liaison Fe-C et  $\beta$ , l’angle entre la direction de la liaison Fe-C et la direction de la liaison C-O. Par le calcul, nous allons donc pouvoir tester la sensibilité de la spectroscopie XANES à ces paramètres structuraux.

Expériences	Distances (Å)				Angles (°)	
	Fe-N <sub>p</sub>	Fe-N <sub>his</sub>	Fe-C	C-O	$\alpha$	$\beta$
1BZR	1.98	2.06	1.73	1.12	4	7
1A6G	1.98	2.06	1.82	1.09	9	9

TAB. 2 – Angles et distances caractérisant la première couche de coordinence du fer dans MbCO [15].

La myoglobine cristallise dans le système monoclinique. Son groupe d’espace est  $P2_1$ . Dans la maille monoclinique, il y a donc deux molécules de myoglobine, ce qui représente environ 3000 atomes. Effectuer un calcul DFT à partir d’une maille de 3000 atomes est à ce jour impossible (en termes de temps de calcul). Par ailleurs, nous savons que la spectroscopie XANES est sensible à l’environnement de l’atome absorbeur jusqu’à environ 7 Å de celui-ci. Pour modéliser un spectre, il serait donc ridicule de s’acharner à considérer la maille dans son ensemble. Nous avons donc, dans un premier temps, sélectionné un ensemble d’atomes situés jusqu’à environ 6-7 Å de l’atome de fer. Cela revient à prendre en compte le noyau tétrapyrrolique de l’hème, les deux histidines, distale et proximale, et bien évidemment la molécule de monoxyde de carbone liée au fer. En effectuant cette sélection, des liaisons chimiques ont été coupées. Afin d’obtenir un système électriquement neutre (ce qui nécessaire pour calculer la densité de charge autocohérente par minimisation de l’énergie totale), les liaisons coupées ont été saturées par des atomes d’hydrogène. Le cluster ainsi obtenu est celui représenté sur la figure 15. Ensuite, nous avons inséré ce

cluster dans une cellule cubique suffisamment grande (de 15 Å de côté) afin d'éviter les interactions entre molécules appartenant à des cellules voisines. Le cluster a été orienté dans la cellule cubique de telle façon que le plan de l'hème soit parallèle au plan  $Oxy$  de la cellule. Ainsi, en sortie du programme,  $\sigma_z$  correspondra au signal enregistré pour une polarisation perpendiculaire au plan de l'hème et  $(\sigma_x + \sigma_y)/2$ , au signal enregistré pour une polarisation dans le plan de l'hème.

Les calculs correspondants sont représentés sur les figures 17 (polarisation dans le plan de l'hème) et 18 (polarisation perpendiculaire au plan de l'hème).

Pour une polarisation parallèle au plan de l'hème, les deux spectres calculés sont très semblables, ce qui n'est pas surprenant. En effet, les deux structures à partir desquelles les calculs ont été effectués sont très similaires dans le plan de l'hème. Par ailleurs, on observe un bon accord entre les spectres calculés et le spectre expérimental. Toutes les structures (position en énergie et intensités relatives) sont bien reproduites. Les spectres calculés sont plus résolus que le spectre expérimental. Cela vient du fait que le paramètre d'élargissement utilisés dans la fraction continue ne prend pas suffisamment en compte les processus de diffusion inélastique que subit le photoélectron lors du processus d'absorption.

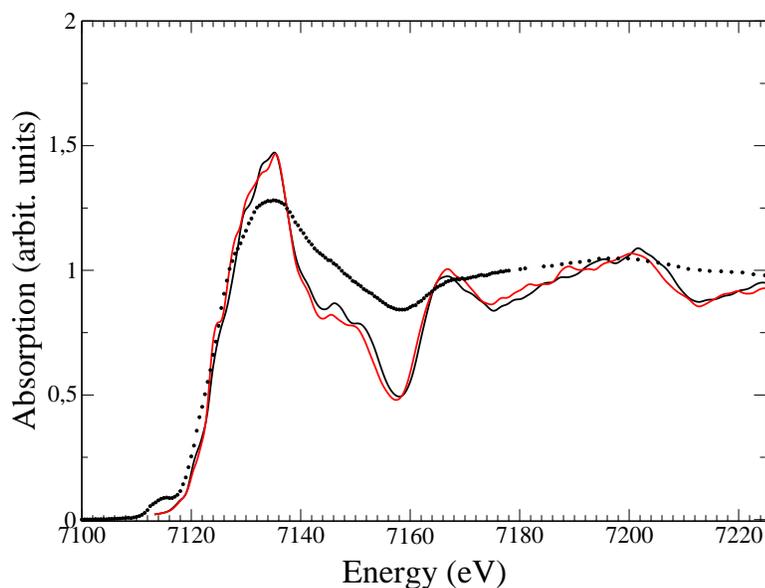


FIG. 17 – Comparaison entre spectre XANES expérimental et spectres calculés. Cas d'une polarisation des RX dans le plan de l'hème.

Pour une polarisation perpendiculaire au plan de l'hème, la situation est différente. En effet, les deux spectres calculés ne sont plus du tout semblables. Le spectre calculé à partir de la structure 1A6G est en bon accord avec le spectre expérimental. En revanche, le spectre calculé à partir de la structure 1BZR présente un pic *marginal*, beaucoup trop intense, situé vers 7164 eV (repéré sur la figure par une flèche verticale). L'origine de ce pic est clairement due à la géométrie de la liaison C-O dans la structure 1BZR. Afin d'éclaircir ce point, nous avons construit le modèle hybride suivant : nous avons allongé la distance Fe-C dans le modèle 1BZR pour qu'elle soit égale à celle du modèle 1A6G (i.e. 1.82 Å). Ceci a pour conséquence d'augmenter légèrement l'angle  $\beta$ . Avec ce modèle hybride, le pic *marginal* disparaît et le spectre devient très similaire à celui calculé à partir du modèle

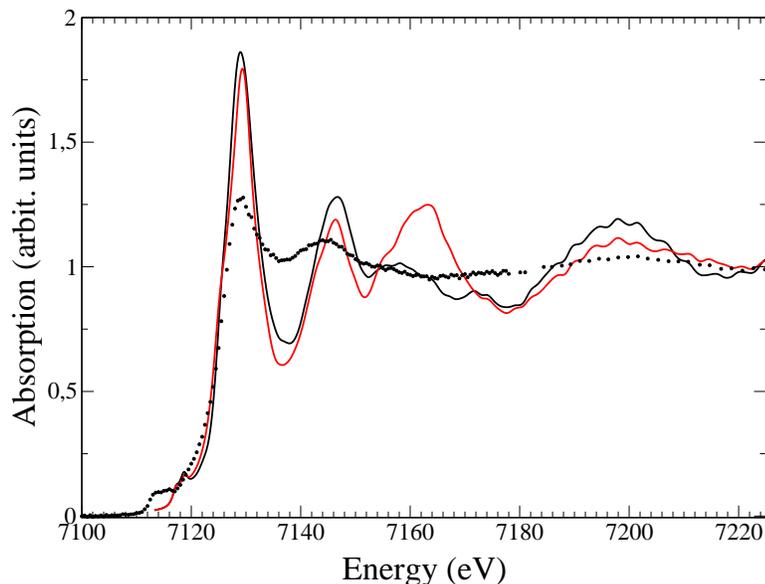


FIG. 18 – Comparaison entre spectre XANES expérimental et spectres calculés. Cas d'une polarisation des RX perpendiculaire au plan de l'hème.

1A6G. L'origine de ce pic est donc étroitement liée à la distance Fe-C.

Pour résumer, cet exemple montre qu'il est possible de traiter des molécules complexes (d'intérêt biologique ou autre) par un code de calcul de l'espace réciproque. Il montre aussi, comme dans le cas des rubis, que des informations structurales précises peuvent être extraites des spectres expérimentaux polarisés.

#### 5.4 Préseuil $K$ du titane dans le rutile.

Nous reprenons ici l'exemple du seuil  $K$  du titane, vu dans la section 2. Nous nous focalisons ici sur l'étude du préseuil, que nous avons reprise à l'aide du code PARATEC.

Le rutile cristallise dans le système quadratique ( $a = 4.593 \text{ \AA}$  et  $c = 2.958 \text{ \AA}$ ) et admet pour groupe d'espace le groupe  $P4_2/mnm$  [2]. Le groupe ponctuel du cristal est donc  $4/mmm$  ou  $D_{4h}$  (composé dichroïque en dipolaire électrique). La maille unitaire contient deux motifs  $\text{TiO}_2$ . Le titane se trouve dans un site octaédrique de symétrie  $mmm$  ( $D_{2h}$ ). L'arrangement des octaèdres  $\text{TiO}_6$  dans la structure est représenté sur la figure 19, où l'axe optique (axe quaternaire) est vertical.

La figure 20 compare les spectres expérimentaux, enregistrés pour un échantillon monocristallin orienté par Poumellec *et al.* [46], aux spectres calculés avec PARATEC. La figure du haut correspond à une polarisation du faisceau incident perpendiculaire à l'axe d'ordre 4 du cristal (axe optique) alors que la figure du bas correspond à une polarisation parallèle à cet axe. On voit que le calcul reproduit bien les structures des spectres expérimentaux. Le calcul a été réalisé sur une cellule  $2 \times 2 \times 3$  (72 atomes), avec un *cutoff* de 70 Ry, en un seul point  $\mathbf{k}$  pour la densité de charge et avec 12 points  $\mathbf{k}$  pour la section efficace d'absorption.

La figure 21 représente un zoom de la figure 20. Les courbes calculées sont en noir et on remarque qu'elles sont en bon accord avec les points expérimentaux. Dans la région du préseuil, au seuil  $K$  des éléments de transition, les transitions sont de deux types,  $E_1$

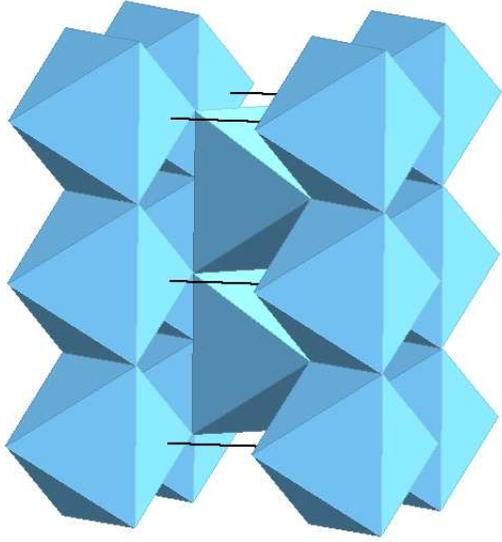


FIG. 19 – Structure du rutile. L’axe optique (axe quaternaire) est vertical.

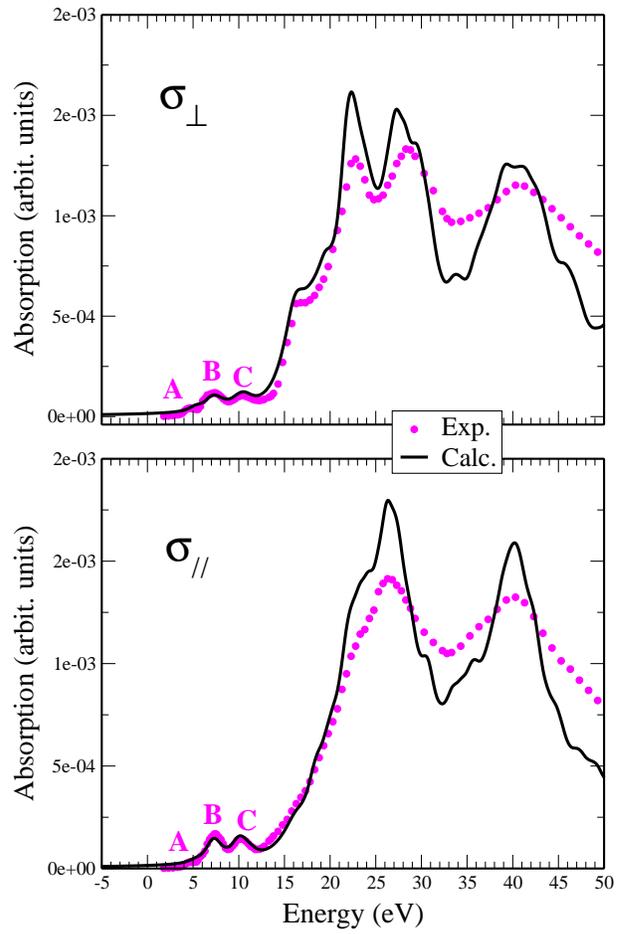


FIG. 20 – Spectres XANES au seuil  $K$  du titane dans le rutile. Comparaison entre expériences [46] et calculs.

(dipolaire électrique) et  $E_2$  quadrupolaire électrique, la section efficace d’absorption étant

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2\alpha\hbar\omega \sum_f \left( |\langle \psi_f | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2 + \frac{1}{4} |\langle \psi_f | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2 \right) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega).$$

Sur la figure 21, nous avons indiqué la contribution de ces deux types de transition, la courbe noire étant la somme des deux. On voit ainsi que le pic  $A$  n’est dû qu’à des transitions  $E_2$  ( $1s \rightarrow 3d$  du titane absorbeur). Le pic  $C$ , en revanche, n’est dû qu’à des transitions  $E_1$  ( $1s \rightarrow p$  vides du titane absorbeur) et le pic  $B$  est majoritairement dû à des transtions  $E_1$ . En exploitant les résultats du calcul, on s’aperçoit que le pic  $A$  est un effet atomique local, lié à l’atome absorbeur, alors que les pics  $B$  et  $C$  proviennent d’un effet de bande, d’une hybridation via les états  $p$  de l’oxygène des états  $p$  vides du titane absorbeur avec les états  $3d$  de type  $t_{2g}$  et  $e_g$  des titanes voisins. Les calculs effectués avec PARATEC corroborent donc les résultats obtenus avec `fdmnes` [29]. Néanmoins, le calcul présent n’est pas parfait. L’intensité du pic  $B$  n’est pas bien reproduite et, surtout, la position du pic  $A$  n’est pas satisfaisante. Joly *et al.* [29] avaient montré que la position du pic  $A$  était étroitement liée à l’écrantage du trou profond. Avec `fdmnes`, cet écrantage a été modélisé par une occupation des orbitales  $3d$  du titane absorbeur de 1.91 électrons,

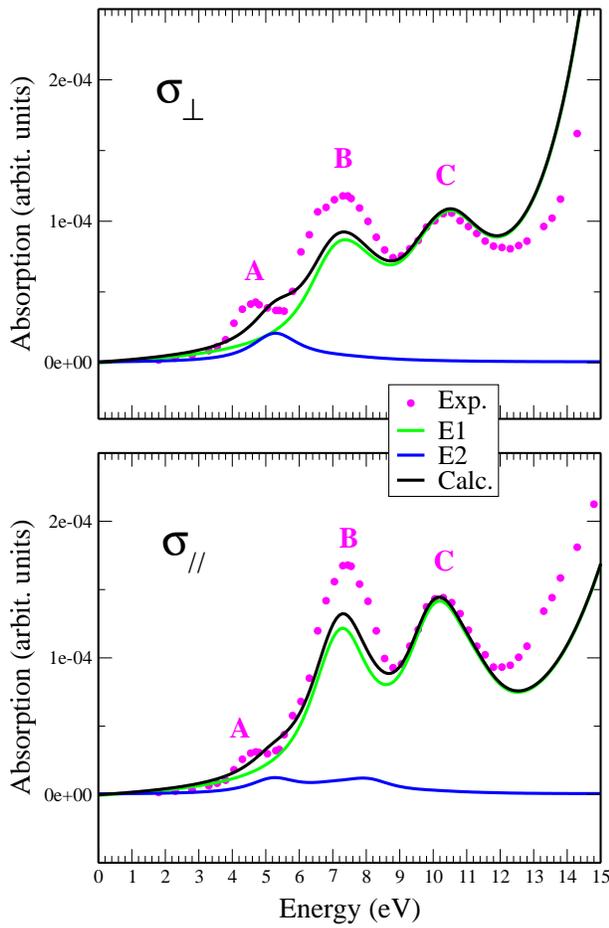


FIG. 21 – Région du préseuil. En magenta, expériences; en vert, transitions dipolaires électriques ( $E_1$ ); en bleu, transitions quadripolaires électriques ( $E_2$ ); en noir, somme des contributions  $E_1$  et  $E_2$ .

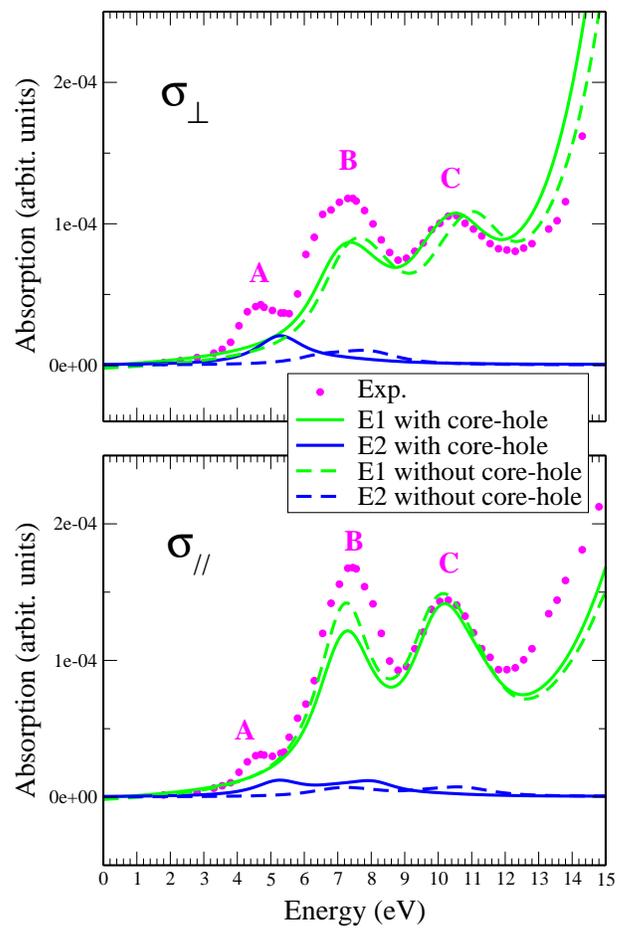


FIG. 22 – Influence du trou de cœur dans la région du préseuil. En trait plein, calcul prenant en compte le trou sur le niveau  $1s$  du titane absorbeur; en trait tireté, calcul effectué sans trou.

soit 0.91 électron de plus que l'occupation des  $3d$  des autres atomes de titane. Avec la méthode présente, on ne fait pas de fit. La densité de charge avec le trou profond est calculée de façon autocohérente, elle prend donc en compte la relaxation des niveaux de valence sous l'effet du trou, sans que l'on dispose de paramètre ajustable. Cela étant, il est possible de faire le calcul sans mettre le trou de cœur afin d'en évaluer l'influence sur le spectre calculé. Les courbes correspondantes sont représentées en trait tireté sur la figure 22. L'effet du trou est frappant sur les transitions de type  $E_2$ . La présence du trou décale le spectre d'environ 2.2 eV vers les basses énergie. Mais ce décalage n'est pas suffisant. Le même problème de positionnement du préseuil par rapport au seuil a été constaté au seuil  $K$  du chrome dans le rubis. Cet exemple illustre donc les limites de la DFT pour traiter l'interaction électron-trou, du moins dans le cas des états  $3d$ . Des méthodes, basées sur des théories plus sophistiquées que la DFT (approximation  $GW$ , équation de Bethe-Salpeter, *time-dependent* DFT), se développent actuellement et ont déjà été appliquées au calcul des spectres d'absorption des rayons X (voir le cours de Christian Brouder portant sur les méthodes nouvelles pour plus de détails et des références précises).

## 6 DOS *vs* XANES

Dans cette section, nous établissons la relation mathématique entre les DOS partielles et la section efficace d'absorption (Eq. 24). Puis nous montrons que l'interprétation du XANES par les DOS partielles peut s'avérer ambiguë, voire erronée.

### 6.1 Factorisation de la section efficace d'absorption en un terme de structure électronique et un terme atomique

Dans l'approximation dipolaire électrique, la section efficace d'absorption (Eq. 24) se met sous la forme

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2\alpha\hbar\omega \sum_f |\langle\psi_f|\hat{\epsilon}\cdot\mathbf{r}|\psi_i\rangle|^2\delta(E_f - E_i - \hbar\omega).$$

Dans un formalisme utilisant des conditions aux limites périodiques, les fonctions d'onde  $\psi_f(\mathbf{r})$  sont des fonctions de Bloch, dont la forme est

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (41)$$

Dans cette équation (Eq.41), on a introduit des fonctions  $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  qui ont la périodicité du réseau cristallin :  $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ . Ceci implique que

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Ainsi, appliquant le théorème de Bloch, les fonctions d'onde de l'état final dépendent maintenant du vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  de l'espace réciproque et de l'indice de bande  $n$ .

Si on substitue  $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  dans les équations de Kohn et Sham (Eq. 14), on obtient, pour chaque bande, un système d'équations aux valeurs propres pour les fonctions  $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ . Par conséquent, l'application de conditions aux limites périodiques permet de récrire la section efficace d'absorption (Eq.24) comme une somme sur un nombre fini de bande et sur un nombre infini de points  $\mathbf{k}$ , localisés dans la première zone de Brillouin :

$$\sigma(E) = 4\pi^2\alpha_0\hbar\omega \sum_{n,\mathbf{k}} |M_{n,\mathbf{k}}|^2\delta(E - \epsilon_{n,\mathbf{k}}), \quad (42)$$

avec

$$M_{n,\mathbf{k}} = \langle\psi_{n,\mathbf{k}}|\hat{\epsilon}\cdot\mathbf{r}|\psi_i\rangle$$

et où on a posé  $E = \hbar\omega + E_i$ .

L'équation (42) peut se mettre sous la forme d'un produit de la densité d'état  $p$  partielle projetée sur le site de l'atome absorbeur et d'un élément de matrice radial. Ce sont Müller et Wilkins, qui, les premiers en 1984, ont établi cette factorisation en un terme de structure électronique et un terme atomique, et ce pour un potentiel de type *muffin-tin*. Leur dérivation peut se généraliser à toutes les méthodes du type LMTO ou LAPW, où on définit une sphère autour de chaque atome (souvent appelée sphère *muffin-tin*) et où les fonctions d'onde dans ces sphères sont développées de la façon suivante :

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m} \phi_{\ell m}^n(r)Y_{\ell}^m(\hat{r}). \quad (43)$$

La fonction d'onde de l'état initial,  $\psi_i(\mathbf{r})$  est sphérique et localisée sur l'atome absorbeur dans une sphère de rayon  $R_c$ . Elle s'écrit<sup>33</sup> :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \phi_{\ell_0}^i(r) Y_{\ell_0}^{m_0}(\hat{r}), \quad (44)$$

où  $\ell_0$  et  $m_0$  sont les nombres quantiques définissant l'état initial. Il est alors utile d'écrire l'opérateur dipolaire électrique  $\hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}$  sous la forme :

$$\hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} = \frac{4\pi}{3} r \sum_{\mu} Y_1^{\mu*}(\hat{\varepsilon}) Y_1^{\mu}(\hat{r}) \quad (45)$$

Introduisant les relations (43), (44) et (45) dans  $M_{n,\mathbf{k}}$ , on arrive à

$$M_{n,\mathbf{k}} = \frac{4\pi}{3} \sum_{\mu} Y_1^{\mu*}(\hat{\varepsilon}) \sum_{\ell m} \int_0^{R_c} r^3 \phi_{\ell m}^n(r) \phi_{\ell_0}^i(r) dr \int Y_{\ell}^{m*}(\hat{r}) Y_{\ell_0}^{m_0}(\hat{r}) Y_1^{\mu}(\hat{r}) d\Omega. \quad (46)$$

L'intégrale sur les angles est un coefficient de Gaunt (voir pages 11-12 dans Ref.[55]), défini par

$$\begin{aligned} C_{\ell' m', \ell'' m''}^{\ell m} &= \int Y_{\ell}^{m*}(\hat{r}) Y_{\ell'}^{m'}(\hat{r}) Y_{\ell''}^{m''}(\hat{r}) d\Omega \\ &= (-1)^m \sqrt{\frac{(2\ell+1)(2\ell'+1)(2\ell''+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} \ell & \ell' & \ell'' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & \ell' & \ell'' \\ -m & m' & m'' \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (47)$$

où  $\ell$ ,  $\ell'$  et  $\ell''$  doivent vérifier la propriété

$$\ell + \ell' + \ell'' = 2n \quad (n \text{ entier naturel}) \quad (48)$$

et les inégalités triangulaires

$$|\ell - \ell'| \leq \ell'' \leq \ell + \ell', \quad |\ell'' - \ell| \leq \ell' \leq \ell + \ell'', \quad |\ell' - \ell''| \leq \ell \leq \ell' + \ell''. \quad (49)$$

Compte tenu de ces conditions (Eq.48 et Eq.49),  $\ell$ , dans l'équation (46), ne peut prendre que deux valeurs possibles<sup>34</sup>:  $\ell_0 - 1$  et  $\ell_0 + 1$ . Les éléments de matrice se mettent maintenant sous la forme :

$$M_{n,\mathbf{k}} = \frac{4\pi}{3} \sum_{\mu} Y_1^{\mu*}(\hat{\varepsilon}) \sum_m \left[ C_{\ell_0 m_0, 1 \mu}^{\ell_0 - 1 m} \langle \phi_{\ell_0 - 1 m}^n | r | \phi_{\ell_0}^i \rangle + C_{\ell_0 m_0, 1 \mu}^{\ell_0 + 1 m} \langle \phi_{\ell_0 + 1 m}^n | r | \phi_{\ell_0}^i \rangle \right]. \quad (50)$$

Pour calculer les coefficients de Gaunt, on utilise successivement les deux relations suivantes (Ref.[55], pages 33 et 31) :

$$\begin{pmatrix} \ell + 1 & \ell & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{\ell-1} \sqrt{\frac{\ell + 1}{(2\ell + 3)(2\ell + 1)}}, \quad (51)$$

$$\begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} = \frac{(-1)^{\ell_1 - \ell_2 - m}}{2\ell + 1} (\ell_1 m_1 \ell_2 m_2 | \ell - m), \quad (52)$$

33. On suppose que la fonction d'onde de cœur est normalisée à 1 sur tout l'espace.

34. On reconnaît évidemment ici la règle de sélection dipolaire électrique qui n'autorise que des transitions satisfaisant  $\Delta \ell = \pm 1$ .

où  $(\ell_1 m_1 \ell_2 m_2 | \ell - m)$  est un coefficient de Clebsch-Gordon. Les éléments de matrice deviennent alors :

$$M_{n,\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_{\mu} Y_1^{\mu*}(\hat{\varepsilon}) \times \quad (53)$$

$$\left[ \sqrt{\frac{\ell_0}{2\ell_0 - 1}} \sum_m (\ell_0 m_0 \ 1\mu | \ell_0 - 1 \ m) \langle \phi_{\ell_0-1}^n \ m | r | \phi_{\ell_0}^i \rangle + \quad (54)$$

$$\sqrt{\frac{\ell_0 + 1}{2\ell_0 + 3}} \sum_m (\ell_0 m_0 \ 1\mu | \ell_0 + 1 \ m) \langle \phi_{\ell_0+1}^n \ m | r | \phi_{\ell_0}^i \rangle \right]. \quad (55)$$

Pour calculer  $\sigma(E)$  (Eq.42), il ne reste plus qu'à élever les éléments de matrice  $M_{n,\mathbf{k}}$  au carré.

On se place dans le **cas d'une poudre**, c'est-à-dire qu'on va calculer la section efficace d'absorption isotrope. Il faut alors effectuer une moyenne sur les trois directions du vecteur polarisation  $\hat{\varepsilon}$ . Cette moyenne fait apparaître la relation d'orthogonalisation des harmoniques sphériques (Ref.[55], page 5) définie par

$$\int Y_{\lambda}^{\mu*}(\hat{\varepsilon}) Y_{\lambda'}^{\mu'}(\hat{\varepsilon}) d\Omega = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\mu\mu'}, \quad (56)$$

ce qui permet ensuite d'utiliser la propriété suivante (Ref.[55], page 31) pour calculer  $|M_{n,\mathbf{k}}|^2$

$$\sum_{m_1 m_2} (\ell_1 m_1 \ell_2 m_2 | \ell m) (\ell_1 m_1 \ell_2 m_2 | \ell' m') = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}. \quad (57)$$

La section efficace d'absorption pour une poudre<sup>35</sup> est donc proportionnelle à

$$\begin{aligned} \sigma(E) \propto & \frac{\ell_0}{2\ell_0 - 1} \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_m |\langle \phi_{\ell_0-1}^n \ m | r | \phi_{\ell_0}^i \rangle|^2 \delta(E - \epsilon_{n\mathbf{k}}) \\ & + \frac{\ell_0 + 1}{2\ell_0 + 3} \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_m |\langle \phi_{\ell_0+1}^n \ m | r | \phi_{\ell_0}^i \rangle|^2 \delta(E - \epsilon_{n\mathbf{k}}). \end{aligned} \quad (58)$$

Si le potentiel dans les sphères est à **symétrie sphérique**, on peut développer les fonctions d'onde dans les sphères sous la forme (Ref. [6], page 197)

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m} \phi_{\ell m}^n(r) Y_{\ell}^m(\hat{r}) = \sum_{\ell m} A_{\ell m}^n \phi_{\ell}^n(r) Y_{\ell}^m(\hat{r}), \quad (59)$$

où les fonctions  $\phi_{\ell}^n$  sont solutions de l'équation de Schrödinger radiale<sup>36</sup>.

---

35. Pour exprimer la dépendance angulaire de  $\sigma(E)$ , dans le cas d'un monocristal, on obtient une expression factorisée du même type que dans la cas d'une poudre, si on ne tient pas compte du terme en  $\ell_0 - 1$  qui est souvent négligeable devant le terme en  $\ell_0 + 1$ .

36. L'équation de Schrödinger radiale pour les fonctions  $\phi_{\ell}$  s'écrit

$$\phi_{\ell}''(r) + \frac{2}{r} \phi_{\ell}'(r) + \frac{2m}{\hbar^2} \left( \epsilon_{n,\mathbf{k}} - V(r) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) \phi_{\ell}(r) = 0.$$

Il existe une solution unique  $\phi_{\ell,\epsilon_{n,\mathbf{k}}}$ , régulière à l'origine pour chaque valeur de  $\epsilon_{n,\mathbf{k}}$  et pour un potentiel  $V(r)$  donné.

On arrive ainsi à une expression factorisée de la section efficace d'absorption (Eq.58), semblable à celle obtenue par Müller et Wilkins en 1984 [38] (souvent citée dans la littérature),

$$\sigma(E) \propto \frac{\ell_0}{2\ell_0 - 1} n_{\ell_0-1} r_{\ell_0-1}^2 + \frac{\ell_0 + 1}{2\ell_0 + 3} n_{\ell_0+1} r_{\ell_0+1}^2. \quad (60)$$

•  $n_\ell$  est la densité d'états projetée sur le site de l'atome absorbeur pour un  $\ell$  donné. On peut écrire  $n_\ell$  sous la forme :

$$n_\ell(E) = \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_m |\langle Y_\ell^m | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle|^2 \delta(E - \epsilon_{n,\mathbf{k}}), \quad (61)$$

où  $\langle Y_\ell^m | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle$  traduit la projection de la fonction d'onde sur le site de l'atome absorbeur pour une valeur bien définie de  $\ell$ . On a en effet

$$\langle Y_\ell^m | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle = A_{\ell m}^n \phi_\ell^n(r). \quad (62)$$

•  $r_\ell(E)$  est un élément de matrice, correspondant à une intégrale radiale, dont la borne supérieure,  $R_c$ , est fixée par la "portée" de la fonction d'onde de cœur  $\psi_i$ .  $r_\ell(E)$  est donné par

$$r_\ell(E) = \frac{\langle \phi_\ell^n | r | \phi_{\ell_0}^i \rangle}{\sqrt{|\langle \phi_\ell^n | \phi_\ell^n \rangle|}}, \quad (63)$$

où, tout comme la fonction d'onde de cœur, les fonctions  $\phi_\ell$   $\phi_\ell$  sont en général définies sur un intervalle  $[0, R]$ . La valeur du rayon  $R$ , tout comme leur normalisation, varie d'une méthode à l'autre :

- Pour la méthode LMTO, dans l'approximation ASA (Atomic Sphere Approximation), les sphères *muffin-tin* se chevauchent sensiblement et le rayon considéré est alors plus grand que le rayon *muffin-tin* habituel.
- Dans les méthodes du type LAPW, le rayon des sphères est légèrement plus petit que le rayon *muffin-tin*, dans la mesure où les sphères ne sont pas jointives.
- Dans la méthode PAW, la normalisation des fonctions d'onde se fait sur un intervalle très petit  $[0, r_c]$ ,  $r_c$  étant le rayon de cœur des pseudopotentiels.

**N.B. :** Dans la méthode PAW, présentée en détail dans la section 4.2, l'expression factorisée s'obtient facilement à partir des équation (32) et (33). Ainsi pour un seuil  $K$ , en ne considérant qu'un seul projecteur par canal, on a :

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2 \alpha_0 \hbar \omega \underbrace{\sum_m \sum_f |\langle \tilde{\psi}_f | \tilde{p}_{\mathbf{R}_0, 1, m} \rangle|^2}_{\text{LDOS}} \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \underbrace{|\langle \phi_{\mathbf{R}_0, 1, m} | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | \phi^{1s} \rangle|^2}_{\text{terme atomique}}. \quad (64)$$

La valeur de  $m$  est conditionnée par la direction de  $\hat{\mathbf{e}}$  dans la structure.

Comparer les spectres XANES expérimentaux à des calculs de densités d'états (réalisés pour une supercellule avec un trou de cœur) revient à négliger la dépendance en énergie du terme atomique (élément de matrice radial).

## 6.2 Dépendance en énergie des éléments de matrice radiaux

Récemment, Mo et Ching [35] ont calculé, par une méthode LCAO-orthogonalisée [14], les seuils  $K$  et  $L_{2,3}$  du silicium et le seuil  $K$  de l'oxygène dans le quartz  $\alpha$  et la stishovite<sup>37</sup>. Pour ce cours, on se limite aux seuils  $K$  du silicium et de l'oxygène dans le quartz  $\alpha$ . Les calculs ont été effectués à partir d'une super-cellule  $2 \times 2 \times 2$ , qui prend en compte les effets du trou de cœur aux deux seuils (i.e. identique à celle présentée dans la section 5.1). Les spectres XANES expérimentaux et calculés sont présentés sur la figure 23. L'accord

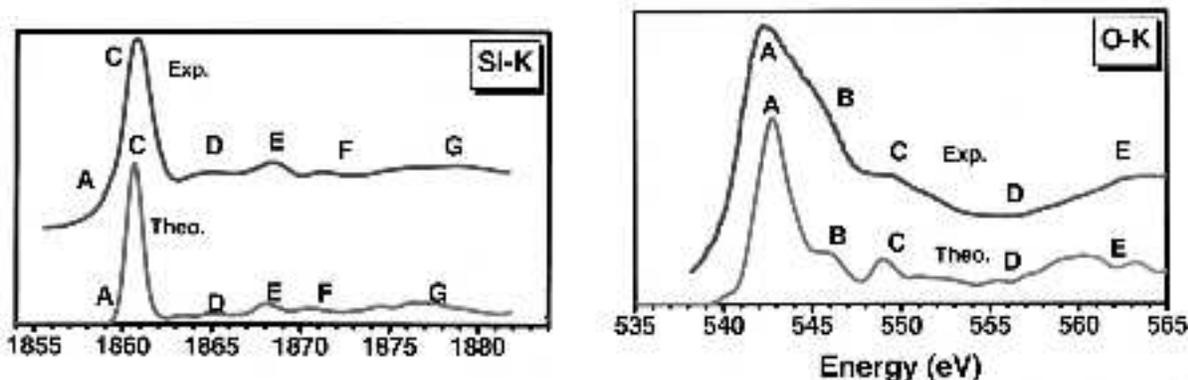


FIG. 23 – Comparaison entre spectre XANES expérimentaux et calculés par une approche LCAO dans le quartz  $\alpha$  : Seuil  $K$  du silicium (à gauche) et seuil  $K$  de l'oxygène à droite. Figures extraites de Ref.[35].

entre théorie et expérience est très bon aux deux seuils. Toutes les résonances des spectres expérimentaux sont correctement reproduites par cette approche.

Maintenant, regardons seulement les DOS (figure 24), pour déterminer la dépendance en énergie des éléments de matrice. On s'aperçoit que la densité d'états  $p$  vides du silicium

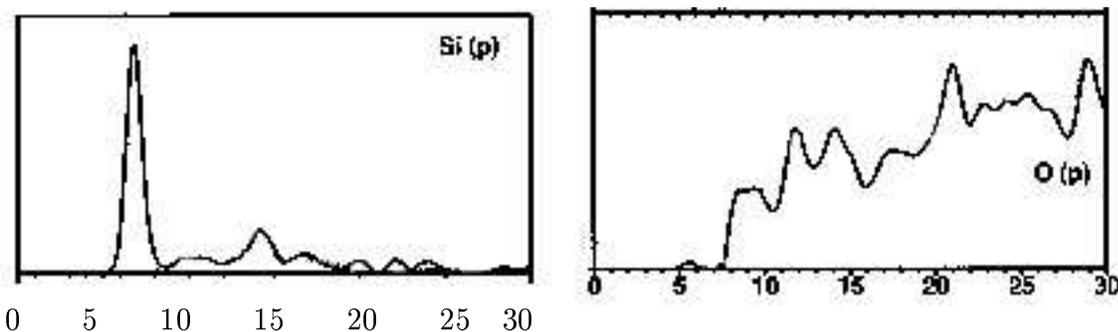


FIG. 24 – Calculs LCAO de LPDOS. A gauche : Densité d'états  $p$  vide du silicium excité. A droite : Densité d'états  $p$  vide de l'oxygène excité. Figure extraites de Ref.[35].

(figure 24 à gauche) est très semblable au spectre XANES théorique correspondant (figure 23 à gauche). Les auteurs de cette étude [35] en déduisent qu'à ce seuil, les éléments de matrice ne dépendent que très faiblement de l'énergie. En revanche, dans le cas du seuil  $K$  de l'oxygène, on ne peut pas tirer la même conclusion. En effet, la densité d'états  $p$  vide

<sup>37</sup>. La stishovite est une phase haute pression de  $\text{SiO}_2$ , où le silicium est en coordinence 6.

de l'oxygène excité (figure 23 droite) ne ressemble en rien au spectre théorique (figure 23 droite). Les éléments de matrice au seuil  $K$  de l'oxygène semblent donc très dépendants de l'énergie. Les auteurs expliquent ce désaccord par le fait que le bas de bande de conduction dans le quartz est dominé par des orbitales du silicium et que la composante O- $p$  est très faible dans les 10-15 premiers eV de la bande de conduction. Cette justification est-elle valable?...

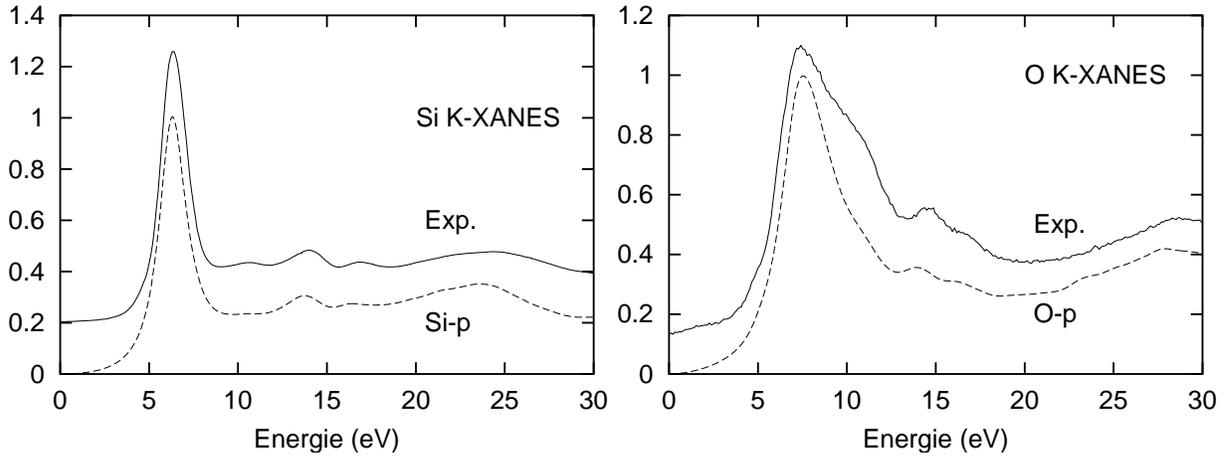


FIG. 25 – Calculs PAW en pseudopotentiels de LPDOS. A gauche : Densité d'états  $p$  vide du silicium excité. A droite : Densité d'états  $p$  vide de l'oxygène excité.

Nous avons calculé les densités d'états  $p$  du silicium et de l'oxygène dans le quartz  $\alpha$  avec le code PARATEC [52]. Ces calculs ont été réalisés avec les mêmes supercellules que celles utilisées par Mo et Ching [35]. Les résultats<sup>38</sup> sont présentés sur la figure 25. L'accord théorie-expérience est aussi bon que celui obtenu par Mo et Ching sur la figure 23. La DOS  $p$  de l'oxygène calculée par la méthode PAW reproduit correctement le spectre XANES enregistré au seuil  $K$  de l'oxygène. Cette densité d'états  $p$  de l'oxygène excité n'a rien à voir avec celle calculée par la méthode LCAO. On peut alors se demander pourquoi les deux DOS partielles sont si différentes. Ces résultats troublants suscitent de nombreuses questions... Qui a raison? ... Quelle est la bonne méthode? ... Quelle confiance peut-on porter aux calculs de DOS partielles en général?

Pour répondre à ces interrogations, il faut revenir au formalisme. Les éléments de matrice sont donnés par une expression du type

$$|\langle \phi_\ell^n | r | \phi_{\ell_0}^i \rangle|^2 \quad (65)$$

où les fonctions d'onde radiales  $\phi_\ell^n(r)$  et  $\phi_{\ell_0}^i(r)$  sont des fonctions d'onde normalisées. Dans la méthode PAW, les fonctions d'onde  $\phi_\ell^n(r)$  ne sont définies que sur un petit volume autour du noyau, appelé région d'augmentation et qui correspond à la région de cœur de l'atome. Le rayon de cœur est beaucoup plus petit que le rayon *muffin-tin*. Les fonctions d'onde  $\phi_\ell^n(r)$  sont donc normalisées sur cette même région. En effectuant cette normalisation, on s'aperçoit que les fonctions d'onde de même  $\ell$  ont toutes la même allure quelle que soit l'énergie à laquelle elles sont définies. Autrement dit, dans la méthode PAW, les éléments de matrice (Eq.65) ne dépendent plus trop de l'indice de bande  $n$ ,

38. Le seuil  $K$  de l'oxygène a été enregistré sur la ligne SA72 de Super-ACO du LURE à ORSAY.

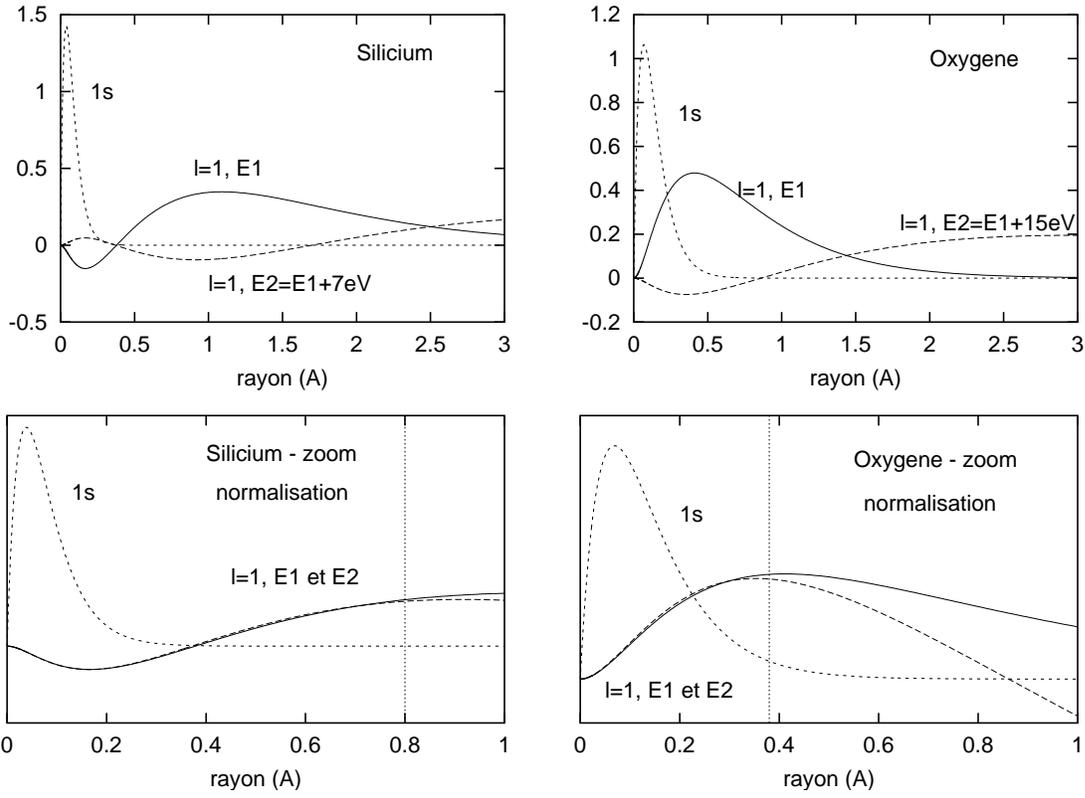


FIG. 26 – Fonctions d’onde partielles du silicium (à gauche) et de l’oxygène (à droite), sous la forme  $r\phi_\ell^n(r)$  en fonction du rayon exprimé en Å. Les graphes du haut représentent la fonction d’onde 1s et deux fonctions d’onde p prises à des énergies différentes,  $E_1$  et  $E_2$  :  $E_1 - E_2 = 7$  eV pour Si et 15 eV pour O. Les graphes du bas représentent ces mêmes fonctions sur une échelle radiale plus petite. Les fonctions d’onde p ont été multipliées par un facteur précis montrant que, sur un rayon petit ( $\approx 0.8$  Å pour Si et  $\approx 0.4$  Å pour O), les fonctions d’onde atomiques normalisées ont la même forme et sont quasiment superposables.

donc de l’énergie. Pour illustrer ceci, nous avons tracé sur la figure 26, pour le silicium et l’oxygène, la fonction d’onde 1s et deux fonctions p prises à des énergies différentes. Sur les graphes du haut, les fonctions d’onde ne sont pas normalisées. Sur les graphes du bas, on montre qu’il est possible de faire coïncider les fonctions d’onde p sur un petit rayon ( $\approx 0.8$  Å pour Si et  $\approx 0.4$  Å pour O) et que ce petit rayon correspond au domaine radial où la fonction d’onde de cœur 1s varie. Ainsi on montre que, s’ils sont calculés sur un petit intervalle  $[0, r_c]$ , comme c’est le cas avec PAW, les éléments de matrice sont très peu dépendants de l’énergie, ce qui explique le bon accord obtenu entre les DOS partielles et les spectres expérimentaux de la figure 25. En ce qui concerne les résultats de Mo et Ching obtenus avec la méthode LCAO, le calcul des DOS partielles est basé sur une analyse de population de type Mulliken [39]. Dans cette procédure, les états électroniques  $\psi_{n,\mathbf{k}}(r)$  sont divisés en charges fractionnaires notées  $q_{(\ell,m),i}^{n,\mathbf{k}}$ , selon la relation  $\sum_{(\ell,m),i} q_{(\ell,m),i}^{n,\mathbf{k}} = \int d^3r |\psi_{n,\mathbf{k}}(r)|^2 = 1$ , où l’indice  $i$  fait référence au site atomique  $i$ . En utilisant une telle approche, les DOS partielles obtenues sont ambiguës, et ce pour deux raisons principales. D’une part, les DOS partielles dépendent fortement de la base de fonctions d’onde utilisée [14]. D’autre part, les fonctions d’onde partielles obtenues par cette

méthode sont très délocalisées: elles sont tellement étendues par rapport à la fonction d'onde de cœur, que le calcul des éléments de matrice revient à effectuer une intégrale sur un rayon élevé (bien supérieur au rayon *muffin-tin*), ce qui explique que les éléments de matrice peuvent être, dans ce cas, très dépendants de l'énergie. Dans l'exemple présenté ici, aucune indication particulière sur la base utilisée n'est donnée. On suppose donc, que la contribution des états  $p$  de l'oxygène est très délocalisée sur les orbitales du silicium, ce qui fait que la DOS  $p$  de l'oxygène ne reflète pas l'image du spectre XANES correspondant.

Revenons maintenant aux questions que l'on s'était posées plus haut. Qui a raison? Qui a tort? Personne. Chaque méthode présente ses défauts et ses avantages. La méthode LCAO, basée sur une analyse de population de Mulliken, ne permet apparemment pas de donner des DOS vides partielles fiables. Avec une telle méthode, comme le montrent les auteurs, il est nécessaire de calculer les éléments de matrice. Enfin, le message qu'il faut peut-être extraire de cet exemple, c'est que la notion de DOS partielle et locale est ambiguë, contrairement à la DOS totale. En d'autres termes, avant de se lancer dans l'interprétation des spectres XANES par des calculs de LPDOS vides, il est préférable de connaître les limites du formalisme qu'on utilise.

## 7 Conclusion

La modélisation des spectres XANES par des calculs de densité d'états partielle et locale peut s'avérer ambiguë et demande, en général, une bonne connaissance du formalisme, sur lequel repose la méthode employée. Cette ambiguïté est évidemment levée dès que l'on calcule explicitement les éléments de matrice.

Dans la première partie de ce cours, nous avons présenté des exemples d'interprétation de spectres XANES expérimentaux par des calculs de densité d'états locales et partielles, sans prendre en compte la contribution atomique des éléments de matrice. Dans la plupart des cas exposés, l'accord entre théorie et expérience était relativement bon, ce qui justifie dans une certaine mesure le fait de négliger les éléments de matrice. En effet, les exemples 2 et 3 utilisaient le formalisme FLAPW. Dans ce cas, la dépendance en énergie des éléments de matrice a peu d'incidence sur la forme du spectre calculé. L'exemple 1 utilisait la méthode LMTO et, là aussi, on peut supposer que les éléments de matrice ont peu d'influence sur le spectre calculé. Leur calcul explicite serait toutefois nécessaire pour confirmer cette hypothèse.

Les méthodes de l'espace réciproque constituent un bon outil pour extraire, des spectres XANES, des informations à la fois sur la structure électronique et sur la structure cristallographique des composés étudiés. L'utilisation de la fraction continue permet de traiter des systèmes complexes, tout en incluant le trou de cœur. Le calcul du XANES par des méthodes DFT offrent la possibilité de confronter indirectement une densité de charge convergée à des données expérimentales. Le fait d'avoir un potentiel autocohérent est total permet d'avoir un très bon accord avec l'expérience, conduisant à la validation de modèles structuraux, obtenus par relaxation *ab initio* (cas des rubis et saphirs). Nous avons vu aussi que malgré l'utilisation de conditions aux limites périodiques, il est tout-à-fait possible de traiter des molécules (complexes organo-métalliques, extraits de protéines).

La limitation de telles méthodes demeure toutefois l'approximation utilisée pour traiter l'échange et la corrélation électronique du système étudié (LDA, GGA,...). Des efforts pour aller au-delà de la DFT marquent de plus en plus la littérature. Des théories comme l'approximation *GW*, l'approche Bethe-Salpeter, commencent à être appliquée aux spectroscopies de cœur comme le XANES.

## Références

- [1] Calculations were performed with PARATEC (PARAllel Total Energy Code) by B. Pfrommer, D. Raczkowski, A. Canning, S.G. Louie, Lawrence Berkeley National Laboratory (with contributions from F. Mauri, M. Cote, Y. Yoon, Ch. Pickard and P. Haynes). For more information see [www.nersc.gov/projects/paratec](http://www.nersc.gov/projects/paratec).
- [2] S. C. Abrahams and J. L. Bernstein. Rutile: normal probability plot analysis and accurate measurement of crystal structure. *J. Chem. Phys.*, 55:3206–3211, 1971.
- [3] O.K. Andersen. Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B*, 12:3060–3083, 1975.
- [4] A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr, and S.D. Conradson. Real space multiple scattering calculation and interpretation of x-ray absorption near edge structure. *Phys. Rev. B*, 58:7565, 1998.
- [5] M. Arfaoui. Etude structurale de la carboxymyoglobine. Master's thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2004. DEA Physique Expérimentale des Atomes et des Molécules.
- [6] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, international edition, 1976.
- [7] R. Bacewicz, A. Wolska, K. Lawniczak-Jablonska, and Ph. Saintavit. X-ray absorption near edge structure of CuInSe<sub>2</sub> crystals. *J. Phys.: Condens. Matter*, 12:7371–7379, 2000.
- [8] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50(24):17953–17979, 1994.
- [9] Ch. Brouder. Angular dependence of x-ray absorption spectra. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2:701–738, 1990.
- [10] D. Cabaret, Ch. Brouder, M.-A. Arrio, Ph. Saintavit, A. Rogalev, and J. Goulon. Natural linear dichroism in pyrite (FeS<sub>2</sub>): experiments and calculations. In *Proc. of XAFS-XI Conference, Aki, Japon (juillet 2000)*, volume 8 of *J. Synchrotron Rad.*, pages 460–462, 2001.
- [11] 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<sub>2</sub> by full potential XANES calculations. In *Proc. of XAFS-X Conference, Chicago (août 1998)*, volume 6 of *J. Synchrotron Rad.*, pages 258–260, 1999.
- [12] J. Callaway and N. H. March. Density functional methods: theory and applications. *Solid State Physics*, 38:135–221, 1984.
- [13] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566–569, 1980.
- [14] W.Y Ching. Theoretical studies of the electronic properties of ceramic materials. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73:3135, 1990.

- [15] S. Della Longa, A. Arcovito, M. Girasole, J.-L. Hazemann, and M. Benfatto. Quantitative analysis of x-ray absorption near-edge structure data by a full multiple scattering procedure: the Fe-CO geometry in photolyzed carbonmonoxy-myoglobin single crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 87:155501(4), 2001.
- [16] S. Della Longa, A. Arcovito, B. Vallone, A. Congiu Castellano, R. Kahn, J. Vicat, Y. Soldo, and J.-L. Hazemann. Polarized X-ray absorption spectroscopy of the low-temperature photoproduct of carbomonoxy-myoglobin. *J. Synchrotron Rad.*, 6:1138–1147, 1999.
- [17] J.-P. Desclaux. Hartree Fock Slater self consistent field calculations. *Comp. Phys. Commun.*, 1:216–222, 1970.
- [18] W. Duan, G. Paiva, R. M. Wentzcovitch, and A. Fazzio. Optical transitions in ruby across the corundum to Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (II) phase transformation. *Phys. Rev. Lett.*, 81:3267–3270, 1998.
- [19] W. Duan, R. M. Wentzcovitch, and K. T. Thomson. First-principles study of high-pressure alumina polymorphs. *Phys. Rev. B*, 57:10363:10369, 1998.
- [20] A. Filipponi. Continued fraction expansion for the x-ray absorption cross section. *J. Phys.: Condens. Matter*, 3:6489–5607, 1991.
- [21] E. Gaudry. *Structure locale autour des impuretés dans les gemmes, étudiée par spectroscopies et calculs ab initio*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2004.
- [22] E. Gaudry, A. Kiratisin, Ph. Sainctavit, Ch. Brouder, F. Mauri, A. Ramos, A. Rogalev, and J. Goulon. Structural and electronic relaxations around substitutional Cr<sup>3</sup> and Fe<sup>3</sup> ions in corundum. *Phys. Rev. B*, 67:094108:1–10, 2003.
- [23] N. Hadjisavvas and A. Theophilou. Rigorous formulation of the kohn and sham theory. *Phys. Rev. A*, 30:2183–2186, 1984.
- [24] R. Haydock, V. Heine, and M. J. Kelly. Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 5:2845–2858, 1972.
- [25] R. Haydock, V. Heine, and M. J. Kelly. Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands: II. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 8:2591–2605, 1975.
- [26] P. J. Heaney. *SILICA Physical Behaviour, Geochemistry and Materials Applications*, volume 29 of *Reviews in Mineralogy*, chapter Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs, pages 1–32. Mineralogical Society of America, Washington DC, 1994.
- [27] L. Hedin and B.I. Lundqvist. Explicit local exchange-correlation potential. *J. Phys. C: Solid state Phys.*, 4:2064–2083, 1971.
- [28] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136:B864–B871, 1964.
- [29] Y. Joly, D. Cabaret, H. Renevier, and C. R. Natoli. Electron population analysis by full-potential X-ray absorption simulations. *Phys. Rev. Lett.*, 82:2398–2401, 1999.
- [30] G. S. Kachalova, A. N. Popov, and H. D. Bartunik. A steric mechanism for inhibition of co binding heme to proteins. *Science*, 284:473–476, 1999.
- [31] J. C. Kendrew. The three-dimensional structure of a protein molecule. *Sci. Amer.*, 205:96–111, 1961.

- [32] J. C. Kendrew. Myoglobin and the structure of proteins. *Science*, 139:1259–1266, 1963.
- [33] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, 1965.
- [34] C. Lanczos. An iterative method for the solution of eigenvalue problem of linear differential and integral operators. *J. Res. National Bureau. Stand.*, 45:255–282, 1950.
- [35] S.-D. Mo and W.Y. Ching. X-ray absorption near-edge structure in alpha quartz and stishovite: Ab initio calculation with core-hole interaction. *Appl. Phys. Lett.*, 78:3809–3811, 2001.
- [36] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192, 1976.
- [37] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams. *Calculated Electronic Properties of Metals*. Pergamon, New York, 1978.
- [38] J.E. Müller and J.W. Wilkins. Band structure approach to the x-ray spectra of metals. *Phys. Rev. B*, 29:4331–4348, 1984.
- [39] R.S. Mulliken. Electron population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I and II. *J. Am. Chem. Soc.*, 23:1833–1846, 1955.
- [40] R. E. Newnham and Y. M. de Haan. Refinement of the  $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  structures. *Zeit. Kristallogr.*, 117:235–237, 1962.
- [41] R. G. Parr and W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford Science Publications, 1989.
- [42] J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865, 1996.
- [43] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45:13244, 1992.
- [44] Ch. J. Pickard. *Ab Initio Electron Energy Loss Spectroscopy*. PhD thesis, University of Cambridge, 1997.
- [45] Ch. J. Pickard and F. Mauri. All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts. *Phys. Rev. B*, 63:245101, 2001.
- [46] B. Poumellec, R. Cortes, G. Tourillon, and J. Berthon. Angular dependence of the Ti K edge in rutile  $\text{TiO}_2$ . *Phys. Stat. Sol (b)*, 164:319–326, 1991.
- [47] Ph. Sainctavit. *Spectroscopie d'absorption des rayons X de chalcogénures de structure blende ou chalcopyrite et de complexes fer-soufre dans des verres silicatés*. PhD thesis, Université Paris 7 Denis Diderot, 1989.
- [48] K. Schwarz. Optimization of the statistical exchange parameter  $\alpha$  for the free atoms H to Nb. *Phys. Rev. B*, 5:2466–2468, 1972.
- [49] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta. Cryst.*, A32:751–767, 1976.
- [50] D. J. Singh. *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*. Kluwer Academic Publishers, 1994.
- [51] J. C. Slater. A simplification of the Hartree-Fock method. *Phys. Rev.*, 81:385–390, 1951.

- [52] M. Taillefumier, D. Cabaret, A.-M. Flank, and F. Mauri. X-ray absorption near-edge structure calculations with the pseudopotentials: Application to the K edge in diamond and  $\alpha$ -quartz. *Phys. Rev. B*, 66:195107(1–8), 2002.
- [53] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43:1993–2006, 1991.
- [54] J. Vojtechovsky, K. Chu, J. Berendzen, R. M. Sweet, and I. Schlichting. Crystal structures of myoglobin-ligand complexes at near atomic resolution. *Biophys. J.*, 77:2153–2174, 1999.
- [55] M. Weissbluth. *Atoms and Molecules*. Academic Press, student edition, 1978.
- [56] A. Zunger and A. J. Freeman. Ground- and excited-state properties of LiF in the local-density formalism. *Phys. Rev. B*, 16:2901–2926, 1977.
- [57] A. Zunger and A. J. Freeman. Ground-state electronic properties of diamond in the local-density formalism. *Phys. Rev. B*, 15:5049–5065, 1977.
- [58] A. Zunger and A. J. Freeman. Self-consistent numerical-basis-set linear-combination-of-atomic-orbitals investigation of the electronic structure and properties of TiS<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 16:906–924, 1977.
- [59] A. Zunger and A. J. Freeman. Self-consistent numerical-basis-set linear-combination-of-atomic-orbitals model for the study of solids in the local density formalism. *Phys. Rev. B*, 15:4716–4737, 1977.