

Structure électronique et spectroscopie XANES.

Partie II : les méthodes *ab initio* de l'espace réciproque

Delphine Cabaret

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie

Université Pierre et Marie Curie, case 115

4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05

Delphine.Cabaret@lmcp.jussieu.fr

7 novembre 2001

1 Introduction

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. Parmi ces méthodes, beaucoup font appel à la théorie de la fonctionnelle de la densité dans l'approximation de la densité locale (voir cours d'Annick Goursot). 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, à ce jour, encore peu utilisées pour modéliser les spectres d'absorption des rayons X au voisinage des seuils. Lors de la dernière conférence internationale sur l'absorption des rayons X (XAFS-XI, Aki, Japon, 26-31 juillet 2000), seulement 8% des communications, présentant des expériences comparées à des calculs, comportaient des simulations effectuées dans l'espace réciproque. 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 (logiciel Feff [1], programme Continuum [2], etc.). 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.

Notre objectif dans ce cours est donc d'établir dans quelle mesure ces méthodes DFT de l'espace réciproque permettent de calculer les spectres d'absorption des rayons X¹. Une première approche consistant à calculer les densités d'états vides locales et partielles sera tout d'abord présentée. Nous poursuivrons ce cours par un peu de théorie, pour établir une expression de la section efficace d'absorption comportant deux contributions : une contribution liée à la structure de bande des solides (la densité d'états locale et partielle) et une contribution atomique (les éléments de matrice). Enfin, nous verrons quelques exemples de calculs de XANES, illustrant la dépendance en énergie des éléments de matrice.

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*.

Dans la suite, je cite quelques exemples de comparaison. L'idée est simplement de comprendre le type d'information que l'on peut extraire d'un spectre XANES, à partir d'un calcul de DOS. La méthode utilisée pour calculer les DOS varie d'un exemple à l'autre. Mais avant de présenter ces exemples, il peut être utile de rappeler quelques notions sur l'espace réciproque et les densités d'états...

2.1 Espace réciproque et densités d'états

2.1.1 Réseau réciproque

Définition 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 réciproque²) et le réseau construit sur ces vecteurs est appelé réseau réciproque³. Pour les physiciens du solide, les vecteurs de base du réseau réciproque sont égaux à ceux définis par les cristallographes

1. Ici nous ne parlerons que de spectroscopie XANES, mais tout ce qui est dit dans ce cours s'applique également à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (ELNES).

2. L'espace réciproque est également appelé espace des k .

3. Les relations de définition énoncées dans le texte sont équivalentes à

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

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}).

à un facteur 2π près, si bien que $\varsigma = 2\pi$ pour les physiciens du solide et $\varsigma = 1$ pour les cristallographes.

Intérêts Le réseau réciproque est tracé dans l'espace dual de l'espace du cristal et c'est dans cet espace dual que s'interprètent aisément les phénomènes de diffraction. D'autre part, les calculs de propriétés cristallographiques et électroniques sont facilités dans l'espace réciproque. Ces calculs exploitent la périodicité du cristal et reposent sur l'utilisation du théorème de Bloch⁴. Ici, par exemple, on s'intéresse à la structure électronique des solides et plus précisément aux densités d'états. Pour calculer les densités d'états dans l'espace réciproque, on se limite à la première zone de Brillouin.

Première zone de Brillouin 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 Γ). 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 Γ que de n'importe quel autre nœud du réseau réciproque.

2.1.2 Densité d'états

Introduire le concept de densité d'états en quelques lignes (sans faire référence à un cours complet de physique des solides) est une tâche difficile. Ce qu'on peut dire simplement, c'est qu'il s'agit d'un nombre d'états par unité d'énergie, ou encore de la distribution des états électroniques en fonction de l'énergie. Mais cela n'éclaire pas toujours le lecteur. Ce qu'on peut préciser, c'est que 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

$$n(E) = \sum_n \int_{BZ} \frac{d^3k}{4\pi^3} \delta(E - \epsilon_n(\mathbf{k})), \quad (1)$$

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.1) 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 3.2.

2.1.3 Notion de super-cellule

Avant de passer aux exemples de calculs de DOS, il est important d'introduire la notion de super-cellule. Comme nous l'avons signalé dans l'introduction, les premiers calculs de structure électronique ont été effectués sur des cristaux parfaits, conduisant

4. 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 (voir section 3.1).

ainsi 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 super-cellule. La figure 1 représente deux exemples de super-cellules, l'une montre comment on peut traiter un défaut ponctuel, l'autre illustre l'adsorption d'un atome sur une surface. La super-cellule doit être suffisamment grande pour que les interactions fictives ainsi introduites entre cellules voisines soient négligeables. Pour modéliser l'absorption en utilisant des méthodes

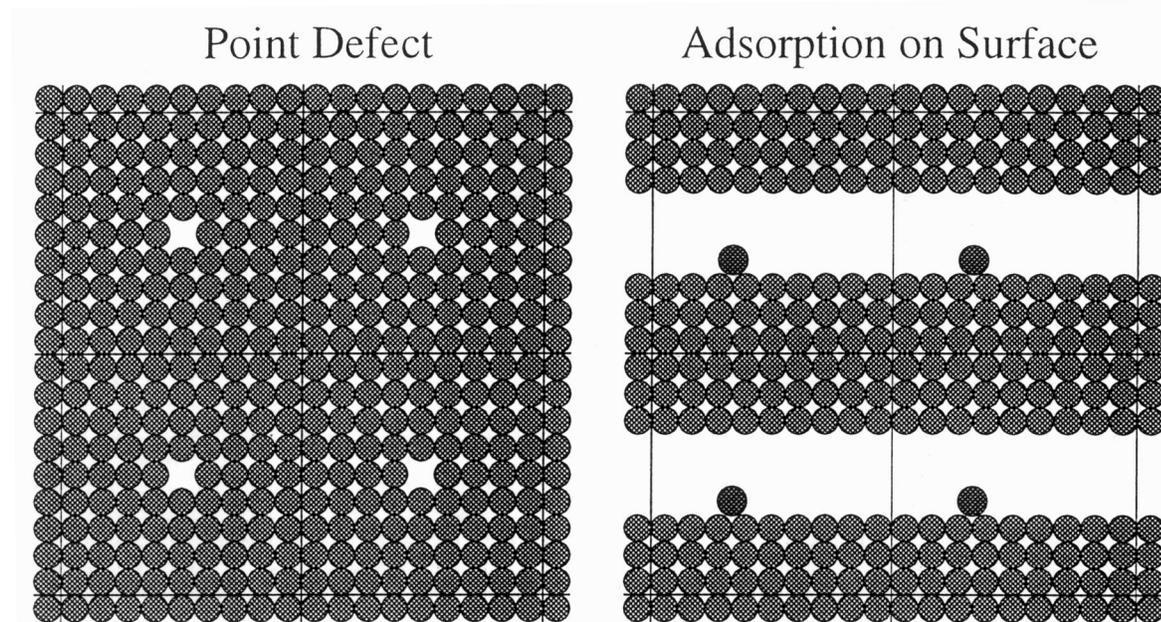


FIG. 1 – Exemples de super-cellule modélisant l'apériodicité du système traité par des conditions aux limites périodiques. Figure extraite de la thèse de Ch. Pickard [3].

de l'espace réciproque, il faut, en toute rigueur, trouver un moyen de décrire les effets du trou profond. L'approche super-cellule donne la possibilité de traiter ces effets de manière satisfaisante. L'atome absorbeur est considéré comme une impureté de la super-cellule⁵ : on lui retire un des ses électrons de cœur (un électron $1s$ pour un seuil K , un électron $2s$ pour un seuil L_1 , etc.) et on replace cet électron dans la bande de conduction pour conserver la neutralité électronique. De plus, si le libre parcours moyen du photoélectron est important, on augmente la taille de la cellule de départ en conséquence. Si on la multiplie par un facteur 2 dans les trois directions de l'espace, on parle alors de super-cellule $2 \times 2 \times 2$.

Dans la pratique, il n'est pas toujours possible de construire de telles super-cellules. En effet, il n'est pas toujours évident de créer un trou de cœur sur l'un des atomes de la maille, les logiciels de calcul de structure électronique étant rarement destinés à la modélisation des spectres d'absorption X. De plus, avec un trou de cœur, la convergence de la densité de charge est plus difficile à atteindre. D'autre part, en augmentant la taille

⁵. La présence d'une impureté dans la maille est souvent accompagnée d'une brisure de symétrie, ce qui accroît les temps de calcul.

de la cellule initiale, on arrive rapidement à plusieurs dizaines d'atomes par maille, dont la symétrie a été brisée par la présence de l'atome absorbeur excité. La super-cellule ainsi obtenue peut donc nécessiter l'utilisation de super-calculateurs et des temps de calcul considérables.

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 CuInSe_2 , DOS calculées pour l'état fondamental [4].

Bacewicz *et al.*, auteurs de cette étude, s'intéressent à la structure électronique de semi-conducteurs ternaires à base de cuivre de structure chalcopyrite⁶. Dans Ref.[4], ils présentent une étude complète des états inoccupés du composé 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 telle qu'elle est implémentée dans le code TB-LMTO-ASA d'Andersen *et al.* [6]. Les effets dus au trou de cœur n'ont pas été pris en compte dans ces calculs. La figure 2 compare les résultats expérimentaux⁷ 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 seuils⁸.

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 sélénium⁹.

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 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.

6. La structure cristallographique des chalcopyrites $A^I\text{-B}^{III}\text{-X}_2^{\text{VI}}$ 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 CuFeS_2 , CuGaS_2 et CuInSe_2 , ainsi que de la blende ZnS , dans la thèse de Ph. Saintavit [5].

7. Pour les détails expérimentaux, se référer à l'article [4].

8. 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.

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

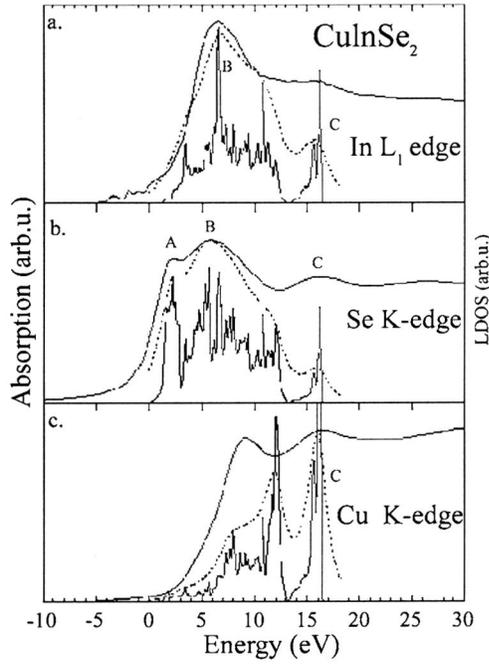


FIG. 2 – XANES au seuil L_1 de l’indium (a), aux seuils K du sélénium (b) et du cuivre (c) dans CuInSe_2 . Comparaison entre spectres expérimentaux et LDOS calculées avec TB-LMTO-ASA pour l’état fondamental (courbes continues : données brutes, courbes pointillées : LDOS convoluées par une gaussienne. Figure extraite de Ref.[4].

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 (TiO_2), DOS calculées pour l’état fondamental [7, 8].

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 ε faisant un angle θ avec l’axe c , s’écrit comme une combinaison linéaire des deux contributions σ_{\parallel} et σ_{\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 3a) représente les spectres XANES expérimentaux¹⁰ pour les deux polarisations pré-citées, comparés à des calculs effectués en différences finies à l’aide du programme FDMNES¹¹. Sur la figure 3b) 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 σ_{\parallel} et les pics B, C_1 , C_2

10. On pourra trouver tous les renseignements concernant l’enregistrement de ces spectres dans l’article de Poumellec *et al.* [10].

11. Voir le cours Structure électronique et spectroscopie XANES. Partie I: les méthodes de l’espace réel.

et D pour σ_{\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 Wien97¹². Les calculs

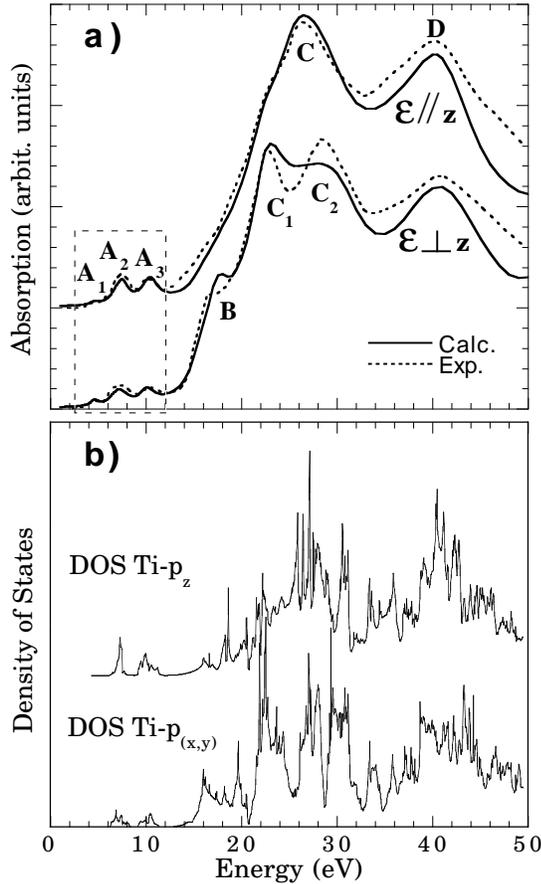


FIG. 3 – *Seuil K du titane dans le rutile, mesures effectuées pour 2 directions de polarisation du faisceau de rayons X: $\varepsilon \parallel A_4$ et $\varepsilon \perp A_4$. a) Spectres expérimentaux (pointillés) et calculés (lignes continues) effectués en différences finies (FDMNES) pour un cluster 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.[8].*

montrent donc que les effets dus au trou profond 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_2 et A_3 sont reproduites sur les DOS. Pourquoi le pic A_1 n'est-t-il pas reproduit? A partir de ces résultats de DOS, on peut émettre plusieurs hypothèses: *i)* le pic A_1 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 [7, 8].

¹². Le logiciel de calcul de structures électroniques Wien97 est basé sur la méthode Full-Potential-LAPW. Il a été développé par K. Schwarz, P. Blaha et J. Luitz, de l'Université Technique de Vienne (Autriche)[11].

Exemple 3: Seuil K du fer dans la pyrite (FeS_2), DOS calculées avec et sans trou de cœur [12].

Sur la figure 4, on compare le spectre XANES¹³, enregistré au seuil K du fer dans la pyrite¹⁴, 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.

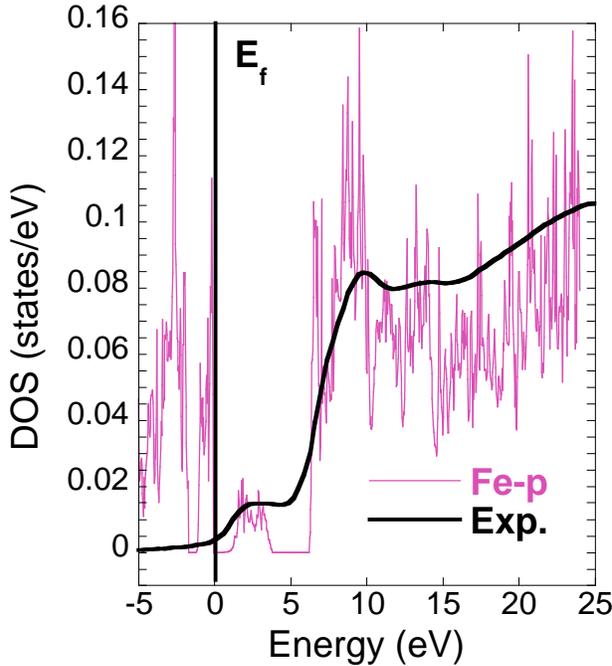


FIG. 4 – Seuil K du fer dans la pyrite. Comparaison entre le spectre XANES expérimental et la densité d'états p du fer pour l'état fondamental (calculée avec Wien97).

Dans le cadre de cette étude, on s'est intéressé à l'origine du pré-seuil, et plus précisément à la contribution des transitions quadripolaires électriques ($1s \rightarrow 3d$) dans cette région. Des mesures de dichroïsme linéaire naturel ont mis en évidence une contribution non négligeable des transitions quadripolaires électriques uniquement dans les quatre premiers eV du spectre au niveau du pré-seuil (voir Ref. [12]).

Pour aller plus loin dans l'interprétation du pré-seuil, nous avons également effectué des calculs de densités d'états en prenant en compte les effets du trou profond. Nous avons considéré une super-cellule de taille identique à la cellule primitive (ou maille unitaire). Un électron $1s$ a été retiré du cortège électronique d'un des quatre atomes de fer, brisant ainsi la symétrie de la maille initiale (celle utilisée pour le calcul des DOS dans l'état fondamental). Après avoir obtenu une densité de charge convergée pour cette super-cellule, nous avons calculé les DOS partielles de l'atome de fer excité, les DOS partielles des autres atomes de fer (non-excités) et des atomes

13. On pourra trouver des informations sur ces expériences dans la Ref.[12].

14. 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.

de soufre (voisins de l'atome de fer excité). Ces DOS partielles sont représentées sur la figure 5. Le bas de bande de conduction (correspondant au pré-seuil) est

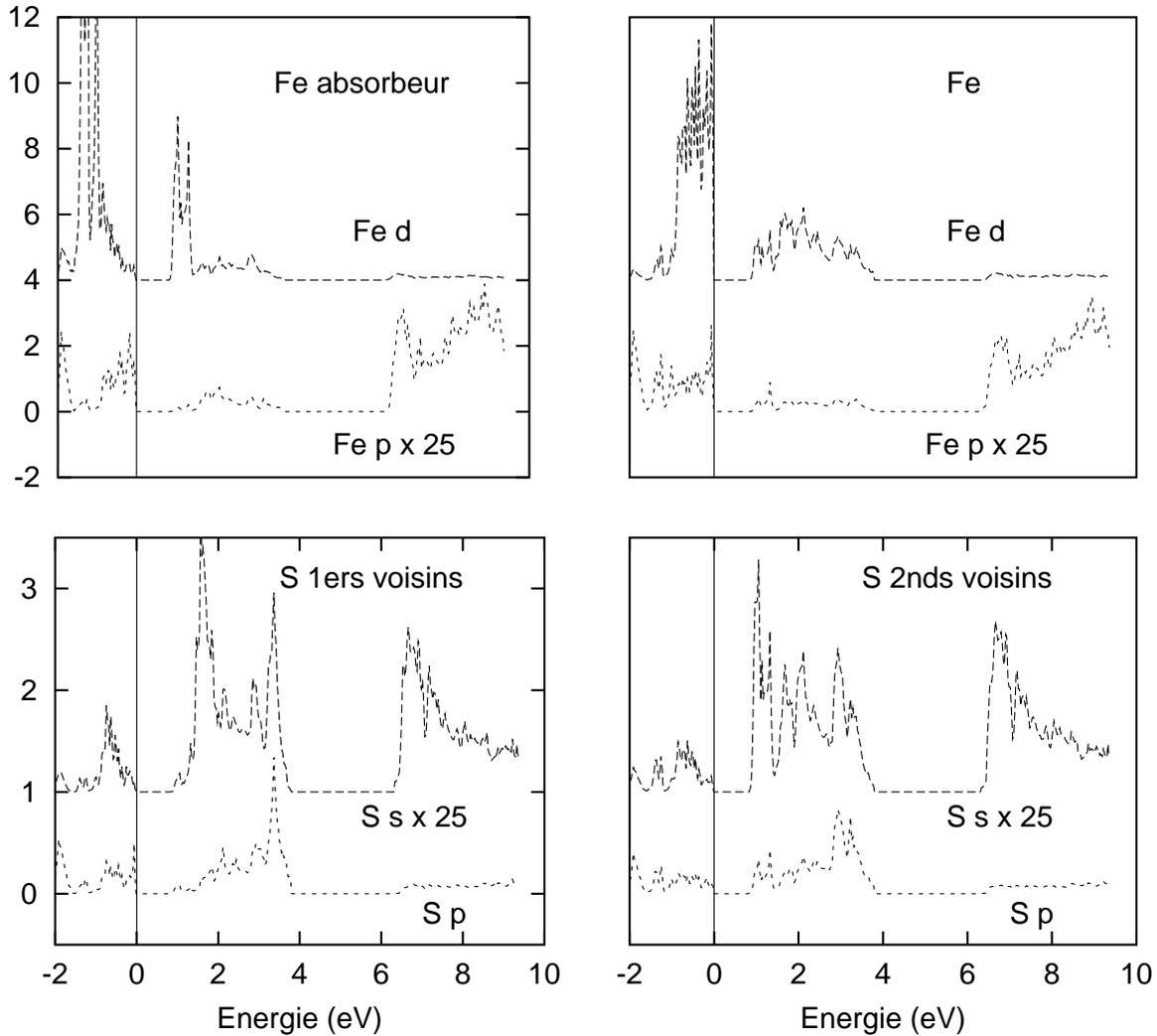


FIG. 5 – PDOS (en états par eV) calculées avec Wien97 pour une super-cellule de taille identique à la cellule primitive du calcul précédent, mais dont un des quatre atomes de fer est excité (un trou sur sa couche 1s). En haut à gauche : PDOS du fer excité. En haut à droite : PDOS des atomes de fer voisins (non-excités). En bas à gauche : PDOS des atomes de soufre 1^{ers} voisins. En bas à droite PDOS des atomes de soufre 2^{nds} voisins. Le niveau de Fermi est indiqué par une ligne verticale.

majoritairement constitué par d'états d du fer et d'états s du soufre. Le fait de mettre un trou sur la couche 1s d'un des atomes de fer crée une augmentation de la densité d'états d du fer sur environ 1 eV en bas de la bande de conduction.

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

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.

Exemple 4: Seuil K du silicium dans la quartz α , DOS calculées avec et sans trou de cœur.

Dans les exemples précédents, les transitions dipolaires électriques étaient peu sensibles aux effets du trou de cœur. Dans cet exemple, nous allons voir un cas où les effets du trou ne sont plus négligeables. Il s’agit du seuil K du silicium dans le quartz α . Le quartz α cristallise dans le système trigonal (groupe d’espace $P3_121$), avec un réseau hexagonal. La maille hexagonale contient trois motifs SiO_2 , soit neuf atomes. La figure 6 compare le spectre XANES expérimental¹⁵ à des calculs de densité d’états p vides du silicium. Les calculs ont été effectués avec un code de calculs *ab initio* utilisant le formalisme PAW (projector augmented wave [13]) avec des pseudopotentiels “norm-conserving”^{16, 17}. Les calculs de DOS sont comparés au spectre expérimental sur la figure 6. Un facteur d’élargissement de 1 eV a été appliqué à toutes les DOS. Les calculs ont été effectués à partir de trois cellules différentes : une cellule normale correspondant à l’état fondamental (figure milieu-haut), une super-cellule 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 super-cellule $2 \times 2 \times 2$, 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 de la DOS p du silicium, qui devient alors très comparable au 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 super-cellule (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 n’étaient pas négligeables (les paramètres de maille dans le quartz α sont de 4,9 Å et 5,4 Å [14]). En revanche, avec une super-cellule $2 \times 2 \times 2$, l’atome de silicium excité d’une cellule donnée n’interagit plus avec les atomes de silicium excités des cellules voisines. Avec super-cellule $2 \times 2 \times 2$, la distance qui sépare deux atomes de silicium excités est d’une dizaine d’Angströms. Ces calculs donnent donc une information sur le volume vu par le photoélectron lors du processus d’absorption et montrent la sensibilité du

15. 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 (Reponsable de ligne : A.-M. Flank).

16. Des 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 pseudisées.

17. Le code de calcul utilisé dans cette étude porte le nom de PARATEC et a été développé par B.G. Pfrommer et ses collaborateurs, à Berkeley (Etats-Unis).

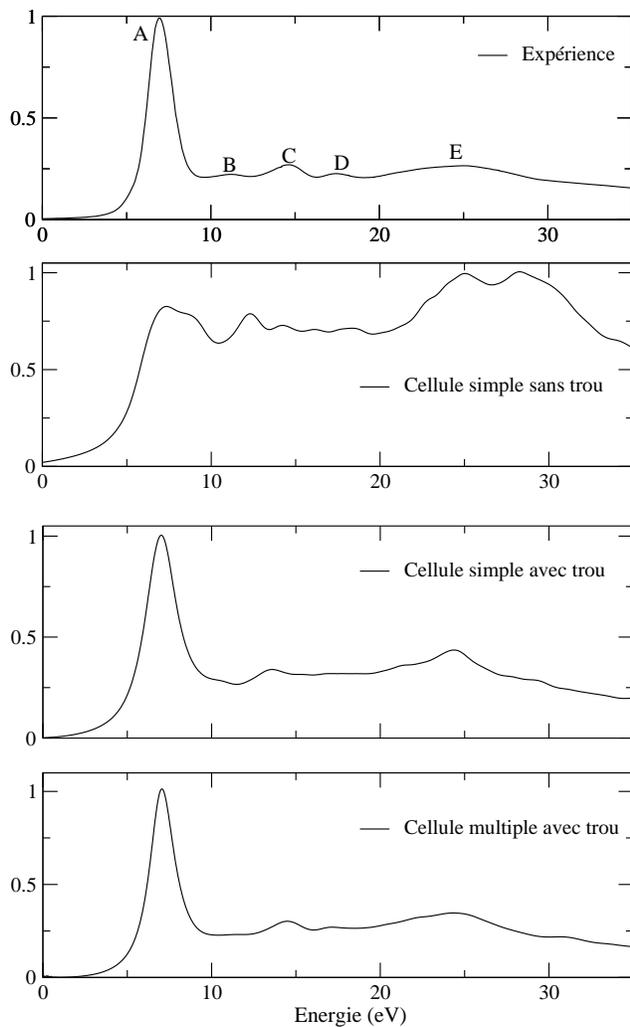


FIG. 6 – Spectre XANES enregistré au seuil K du silicium dans $\alpha\text{-SiO}_2$ (en haut) comparé à des calculs de densités d'états p du silicium effectués avec une cellule normale sans trou de cœur (milieu haut), avec une cellule normale avec trou de cœur (milieu bas) et avec une super-cellule $2 \times 2 \times 2$ avec trou de cœur (en bas).

XANES à l'organisation à moyenne distance, ce qui est difficile à mettre en évidence avec des calculs périodiques !

Résumé :

Nous avons vu un certain nombre d'exemples de comparaison entre XANES expérimentaux et densités d'états vides partielles et locales. Ces exemples montrent que les calculs de DOS reproduisent la plupart des structures des spectres expérimentaux, qu'ils apportent des informations sur les interactions entre orbitales d'atomes voisins et qu'ils permettent de déterminer l'influence des effets du trou de cœur sur le spectre, mettant ainsi en évidence le volume vu par le photoélectron.

Mais, d'un point de vue théorique, on peut se demander où apparaît la notion de densité d'états dans l'expression de la section efficace d'absorption telle que nous l'avons formulée dans l'introduction sur la spectroscopie d'absorption des rayons X. C'est ce que nous allons voir dans la section suivante.

3 Densité d'états et section efficace d'absorption

3.1 Section efficace d'absorption dans l'espace réciproque

On a vu, dans l'introduction générale sur les méthodes de calcul du XANES, que la section efficace d'absorption dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique était donnée par :

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2\alpha_0\hbar\omega \sum_f |\langle \psi_f | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | \psi_c \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - E_f + E_c). \quad (2)$$

α_0 est la constante de structure fine, $\hbar\omega$ l'énergie des photons incidents polarisés dans la direction $\hat{\epsilon}$, $|\psi_c\rangle$ une fonction d'onde de cœur d'énergie E_c caractérisant l'état initial et $|\psi_f\rangle$ une fonction d'onde d'énergie E_f caractérisant l'un des états finals. La fonction dirac traduit la conservation de l'énergie.

Nous avons vu également que, dans une approche mono-électronique, toute la difficulté du calcul de $\sigma(\omega)$ résidait dans la détermination des états finals $|\psi_f\rangle$. Dans la partie I du cours Structure électronique et spectroscopie d'absorption X, Yves Joly présente différents formalismes de l'espace réel permettant d'obtenir les états finals. Ici, nous cherchons à reformuler l'équation (2) pour des états finals calculés dans l'espace réciproque, dans le but de faire apparaître le concept de densités d'états au sens usuel défini dans les cours et manuels de physique des solides [15] ou tel que nous l'avons vu dans la section 2.

Dans une approche mono-électronique, les états $|\psi_f\rangle$ sont solutions de l'équation de Schrödinger

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi_f(\mathbf{r}) = E_f \psi_f(\mathbf{r}), \quad (3)$$

où $V(\mathbf{r})$ est un potentiel mono-électronique effectif moyen dans lequel évolue le photo-électron. $V(\mathbf{r})$ est déterminé dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Si le potentiel $V(\mathbf{r})$ est périodique¹⁸, tel que $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ où \mathbf{R} est un vecteur du réseau direct, les fonctions d'onde $\psi_f(\mathbf{r})$ sont des fonctions de Bloch, dont la forme est

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (4)$$

Dans cette équation (Eq.4), 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 l'équation de Schrödinger (Eq. 3), on obtient, pour chaque bande, un système d'équations aux valeurs propres pour les fonctions $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ – une équation pour chaque valeur de la variable continue \mathbf{k} :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V \right) u_{n,\mathbf{k}} = \epsilon_{n,\mathbf{k}} u_{n,\mathbf{k}}. \quad (5)$$

¹⁸. Avoir un potentiel périodique revient à considérer un système parfait dont on peut répéter la maille unitaire dans les trois directions de l'espace jusqu'à l'infini.

Par conséquent, l'application de conditions aux limites périodiques permet de récrire la section efficace d'absorption (Eq.2) 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 :

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2\alpha_0\hbar\omega \sum_{n,\mathbf{k}} |\langle\psi_{n,\mathbf{k}}|\hat{\varepsilon}\cdot\mathbf{r}|\psi_c\rangle|^2\delta(\hbar\omega - \epsilon_{n,\mathbf{k}} + E_c) \quad (6)$$

ou encore, posant $E = \hbar\omega + E_c$,

$$\sigma(E) = 4\pi^2\alpha_0\hbar\omega \sum_{n,\mathbf{k}} |\langle\psi_{n,\mathbf{k}}|\hat{\varepsilon}\cdot\mathbf{r}|\psi_c\rangle|^2\delta(E - \epsilon_{n,\mathbf{k}}). \quad (7)$$

Dans les équations (2) et (7), $|\psi_c\rangle$ est un état de cœur déterminé par un calcul atomique exact. Il s'agit donc d'un état localisé sur le site de l'atome absorbeur. Ainsi, l'équation (7) représente la densité d'états vides du système considéré, pondérée par des éléments de matrice élevés au carré. Comme l'état de cœur est localisé sur un seul site, celui de l'atome absorbeur, la densité d'états résultante est une densité d'états locale et partielle (dite *angular-momentum-projected*), c'est-à-dire une densité d'états locale résolue en angle, qui correspond au moment angulaire ℓ fixé par l'opérateur dipolaire électrique (ou par des opérateurs d'ordre supérieur). Dans la section 2, on a vu des exemples de calculs de LPDOS. En réalité, il est possible de calculer directement les éléments de matrice, la projection dans une direction donnée pour un ℓ donné apparaissant comme une conséquence naturelle du calcul.

Dans la littérature, l'évaluation directe des éléments de matrice dans l'espace réciproque n'apparaît que très rarement. Un des travaux pionniers en la matière est celui de Müller et Wilkins, en 1984 [16], qui ont établi une expression factorisée de la section efficace d'absorption en un terme atomique (intégrale radiale) et une contribution "structure de bandes" (densité d'états locale et partielle), et ce pour un potentiel de type "muffin-tin". Plus récemment, Chris Pickard, dans sa thèse [3], a calculé explicitement les éléments de matrice pour des structures simples (seuil K du carbone dans le graphite et le diamant et seuil K du bore dans le nitrure de bore), à partir d'un code de structure de bandes en pseudopotentiel basé sur la méthode PAW [13]. Avec le formalisme, il est également possible d'obtenir une expression factorisée du même type que celle obtenue par Müller et Wilkins [17].

Dans la suite de cette section, nous allons développer le calcul des éléments de matrice de l'équation (7) pour des méthodes où l'on définit une sphère autour de chaque atome et où l'on développe les fonctions d'onde dans ces sphères sur une base d'harmoniques sphériques.

3.2 Développons les éléments de matrice...

Appelons l'élément de matrice de l'équation (7) $M_{n,\mathbf{k}}$:

$$M_{n,\mathbf{k}} = \langle\psi_{n,\mathbf{k}}|\hat{\varepsilon}\cdot\mathbf{r}|\psi_c\rangle.$$

Dans les méthodes du type LMTO, APW ou LAPW, où on définit une sphère autour de chaque atome (souvent appelée sphère "muffin-tin"), on développe les fonctions d'onde dans ces sphères de la façon suivante :

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m} \phi_{\ell m}^n(r) Y_{\ell}^m(\hat{r}). \quad (8)$$

La fonction d'onde de l'état initial, $\psi_c(\mathbf{r})$ est sphérique et localisée sur l'atome absorbeur dans une sphère de rayon R_c . Elle s'écrit¹⁹ :

$$\psi_c(\mathbf{r}) = \phi_{\ell_0}^c(r)Y_{\ell_0}^{m_0}(\hat{r}), \quad (9)$$

où ℓ_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 :

$$\hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} = \frac{4\pi}{3}r \sum_{\mu} Y_1^{\mu*}(\hat{\varepsilon})Y_1^{\mu}(\hat{r}) \quad (10)$$

Introduisant les relations (8), (9) et (10) dans $M_{n,\mathbf{k}}$, on arrive à

$$M_{n,\mathbf{k}} = \frac{4\pi}{3} \sum_{\mu} Y_1^{\mu*}(\hat{\varepsilon}) \sum_{\ell m} \int_0^{R_c} r^3 \phi_{\ell m}^n(r) \phi_{\ell_0}^c(r) dr \int Y_{\ell}^{m*}(\hat{r}) Y_{\ell_0}^{m_0}(\hat{r}) Y_1^{\mu}(\hat{r}) d\Omega. \quad (11)$$

L'intégrale sur les angles est un coefficient de Gaunt (voir pages 11-12 dans Ref.[18]), défini par

$$\begin{aligned} C_{\ell' m', \ell'' m''}^{\ell m} &= \int Y_{\ell}^{m*}(\hat{r}) Y_{\ell'}^{m'}(\hat{r}) Y_{\ell''}^{m''}(\hat{r}) d\Omega \\ &= (-1)^m \sqrt{\frac{(2\ell+1)(2\ell'+1)(2\ell''+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} \ell & \ell' & \ell'' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & \ell' & \ell'' \\ -m & m' & m'' \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (12)$$

où ℓ , ℓ' et ℓ'' doivent vérifier la propriété

$$\ell + \ell' + \ell'' = 2n \quad (n \text{ entier naturel}) \quad (13)$$

et les inégalités triangulaires

$$|\ell - \ell'| \leq \ell'' \leq \ell + \ell', \quad |\ell'' - \ell| \leq \ell' \leq \ell + \ell'', \quad |\ell' - \ell''| \leq \ell \leq \ell' + \ell''. \quad (14)$$

Compte tenu de ces conditions (Eq.13 et Eq.14), ℓ , dans l'équation (11), ne peut prendre que deux valeurs possibles²⁰: $\ell_0 - 1$ et $\ell_0 + 1$. Les éléments de matrice se mettent maintenant sous la forme :

$$M_{n,\mathbf{k}} = \frac{4\pi}{3} \sum_{\mu} Y_1^{\mu*}(\hat{\varepsilon}) \sum_m \left[C_{\ell_0 m_0, 1\mu}^{\ell_0-1, m} \langle \phi_{\ell_0-1, m}^n | r | \phi_{\ell_0}^c \rangle + C_{\ell_0 m_0, 1\mu}^{\ell_0+1, m} \langle \phi_{\ell_0+1, m}^n | r | \phi_{\ell_0}^c \rangle \right]. \quad (15)$$

Pour calculer les coefficients de Gaunt, on utilise successivement les deux relations suivantes (Ref.[18], pages 33 et 31) :

$$\begin{pmatrix} \ell+1 & \ell & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{\ell-1} \sqrt{\frac{\ell+1}{(2\ell+3)(2\ell+1)}}, \quad (16)$$

$$\begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} = \frac{(-1)^{\ell_1-\ell_2-m}}{2\ell+1} (\ell_1 m_1 \ell_2 m_2 | \ell - m), \quad (17)$$

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

20. 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 :

$$M_{n,\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_{\mu} Y_1^{\mu*}(\hat{\varepsilon}) \times \quad (18)$$

$$\left[\sqrt{\frac{\ell_0}{2\ell_0 - 1}} \sum_m (\ell_0 m_0 \ 1\mu | \ell_0 - 1 \ m) \langle \phi_{\ell_0-1}^n \ m | r | \phi_{\ell_0}^c \rangle + \quad (19)$$

$$\sqrt{\frac{\ell_0 + 1}{2\ell_0 + 3}} \sum_m (\ell_0 m_0 \ 1\mu | \ell_0 + 1 \ m) \langle \phi_{\ell_0+1}^n \ m | r | \phi_{\ell_0}^c \rangle \right]. \quad (20)$$

Pour calculer $\sigma(E)$ (Eq.7), 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.[18], page 5) définie par

$$\int Y_{\lambda}^{\mu*}(\hat{\varepsilon}) Y_{\lambda'}^{\mu'}(\hat{\varepsilon}) d\Omega = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\mu\mu'}, \quad (21)$$

ce qui permet ensuite d'utiliser la propriété suivante (Ref.[18], page 31) pour calculer $|M_{n,\mathbf{k}}|^2$

$$\sum_{m_1 m_2} (\ell_1 m_1 \ell_2 m_2 | \ell m) (\ell_1 m_1 \ell_2 m_2 | \ell' m') = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}. \quad (22)$$

La section efficace d'absorption pour une poudre²¹ est donc proportionnelle à

$$\begin{aligned} \sigma(E) \propto & \frac{\ell_0}{2\ell_0 - 1} \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_m |\langle \phi_{\ell_0-1}^n \ m | r | \phi_{\ell_0}^c \rangle|^2 \delta(E - \epsilon_{n\mathbf{k}}) \\ & + \frac{\ell_0 + 1}{2\ell_0 + 3} \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_m |\langle \phi_{\ell_0+1}^n \ m | r | \phi_{\ell_0}^c \rangle|^2 \delta(E - \epsilon_{n\mathbf{k}}). \end{aligned} \quad (23)$$

Si le potentiel dans les sphères est à **symétrie sphérique**, on peut développer les fonctions d'onde dans les sphères sous la forme (Ref. [15], page 197)

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m} \phi_{\ell m}^n(r) Y_{\ell}^m(\hat{r}) = \sum_{\ell m} A_{\ell m}^n \phi_{\ell}^n(r) Y_{\ell}^m(\hat{r}), \quad (24)$$

où les fonctions ϕ_{ℓ}^n sont solutions de l'équation de Schrödinger radiale²².

21. 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 $\ell_0 + 1$.

22. L'équation de Schrödinger radiale pour les fonctions ϕ_{ℓ} s'écrit

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

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.23), semblable à celle obtenue par Müller et Wilkins en 1984 [16] (souvent citée dans la littérature),

$$\sigma(E) \propto \frac{\ell_0}{2\ell_0 - 1} n_{\ell_0-1} r_{\ell_0-1}^2 + \frac{\ell_0 + 1}{2\ell_0 + 3} n_{\ell_0+1} r_{\ell_0+1}^2. \quad (25)$$

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

$$n_\ell(E) = \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_m |\langle Y_\ell^m | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle|^2 \delta(E - \epsilon_{n,bfk}), \quad (26)$$

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 ℓ . On a en effet

$$\langle Y_\ell^m | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle = A_{\ell m}^n \phi_\ell^n(r). \quad (27)$$

• $r_\ell(E)$ 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 ψ_c . $r_\ell(E)$ est donné par

$$r_\ell(E) = \frac{\langle \phi_\ell^n | r | \phi_{\ell_0}^c \rangle}{\sqrt{|\langle \phi_\ell^n | \phi_\ell^n \rangle|}}, \quad (28)$$

où, tout comme la fonction d'onde de cœur, les fonctions ϕ_ℓ sont en général définies sur un intervalle $[0, R]$. La valeur du rayon R , tout comme leur normalisation, varient 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 FLAPW, 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.

Remarque importante :

Les calculs de DOS présentés dans la section 2 négligent tous la contribution atomique, définie par l'intégrale radiale (Eq.28). Dans ces exemples, il s'agissait de seuils K (ou L_1), pour lesquels les transitions dipolaires électriques ne sont que du type $1s \rightarrow p$ (ou $2s \rightarrow p$). En revanche, pour les seuils $L_{2,3}$, les transitions dipolaires électriques sont de deux types : $2p \rightarrow d$ et $2p \rightarrow s$. Pour évaluer les contributions de ces deux types de transition (et pour pouvoir les sommer), il est absolument nécessaire de calculer les termes atomiques r_l . Cela dit, même lorsque l'on n'a qu'un type de transition à traiter (seuils K ou L_1), il est parfois nécessaire de calculer les contributions r_l . Afin d'explicitier ce que j'entends par "parfois", nous allons nous intéresser, dans la section suivante, à la dépendance en énergie de ces termes atomiques, que l'on nommera désormais **éléments de matrice**, pour être cohérent avec la littérature.

4 Dépendance en énergie des éléments de matrice?...

La dépendance en énergie des éléments de matrice est très liée à la méthode employée. Dans cette section, nous allons examiner trois exemples. Le premier utilise la méthode FLAPW du logiciel Wien97; il s'agit du seuil L_1 de l'étain dans SnO [19]. Les deuxième et troisième exemples concernent le quartz α et utilisent la méthode LCAO orthogonalisée développée par Ching (1990) [20, 21] ou la méthode PAW en pseudopotentiels [13, 17].

4.1 Seuil L_1 de l'étain dans α -SnO

A travers cet exemple, on veut examiner la dépendance en énergie des éléments de matrice calculés dans le formalisme LAPW du logiciel Wien97. On s'intéresse au seuil L_1 de l'étain dans α -SnO. L'oxyde d'étain cristallise dans le système quadratique (groupe d'espace P_n^4mn). Les calculs ont été effectués à partir de deux types de cellule dans le but d'évaluer les effets dus au trou de cœur, de la même façon que nous l'avons vu dans l'exemple 4 sur le quartz α (voir section 2): la cellule normale ou maille élémentaire (état fondamental), contenant deux motifs SnO, et une super-cellule $2 \times 2 \times 1$, contenant huit motifs SnO. Les résultats de ces calculs sont représentés sur la figure 7. Concentrons nous sur les éléments de matrice. On remarque que, quelle que soit la configuration électronique de l'état final, les éléments de matrice dépendent très peu de l'énergie. En effet, les DOS

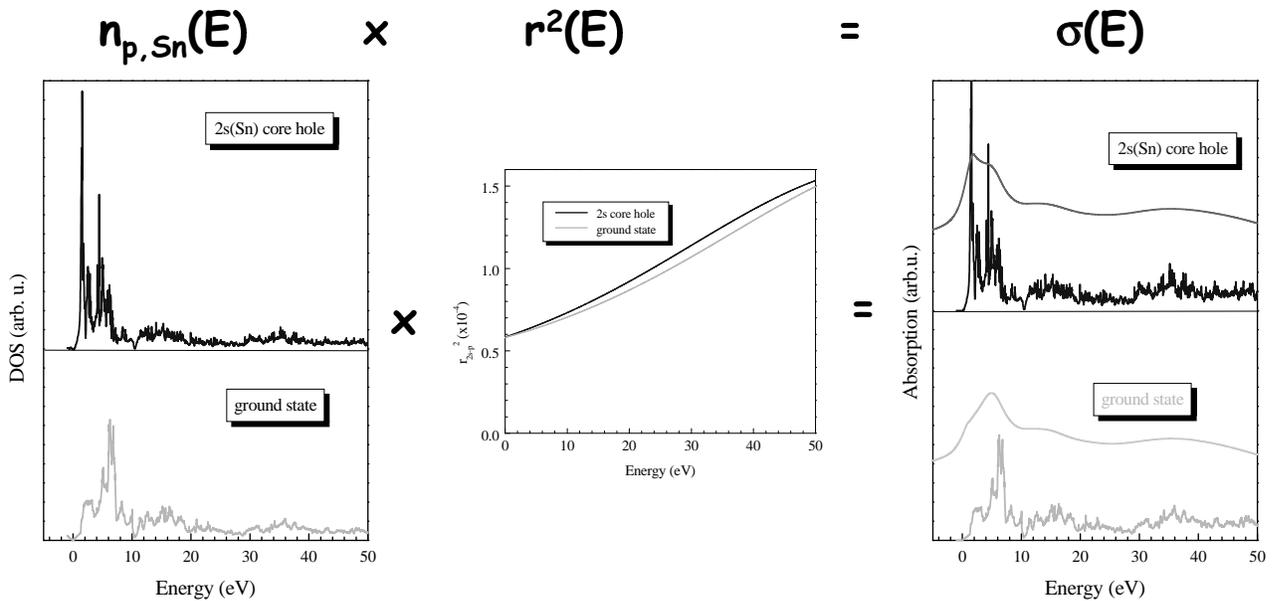


FIG. 7 – Seuil L_1 de Sn dans SnO. Calculs effectués avec le logiciel Wien97 pour l'état fondamental et pour une super-cellule prenant en compte les effets du trou sur la couche 2s de l'étain. Figure de gauche: densités d'états p vides de l'étain pour la super-cellule (haut) et pour l'état fondamental (bas). Figure du milieu: éléments de matrice correspondants. Figure de droite: spectres XANES calculés, bruts ou convolués par une gaussienne, pour la super-cellule (haut) et pour l'état fondamental (bas).

présentées sur la figure de gauche ne sont pas très différentes des spectres d'absorption

(données brutes) présentés sur la figure de droite. En d'autres termes, on peut dire que dans cet exemple, les DOS calculées dans le formalisme LAPW constituent une bonne approximation de l'absorption et qu'on peut négliger les éléments de matrice, dans la mesure où il n'y a qu'un type de transitions à calculer²³.

4.2 Seuils K du silicium et de l'oxygène dans le quartz α

Récemment, Mo et Ching [21] ont calculé, par une LCAO-orthogonalisée [20], les seuils K et $L_{2,3}$ du silicium et le seuil K de l'oxygène dans le quartz α et la stishovite²⁴. Pour ce cours, on se limite aux seuils K du silicium et de l'oxygène dans le quartz α . 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. Les spectres XANES expérimentaux et calculés sont présentés sur la figure 8. L'accord entre théorie et expérience est très bon aux deux seuils.

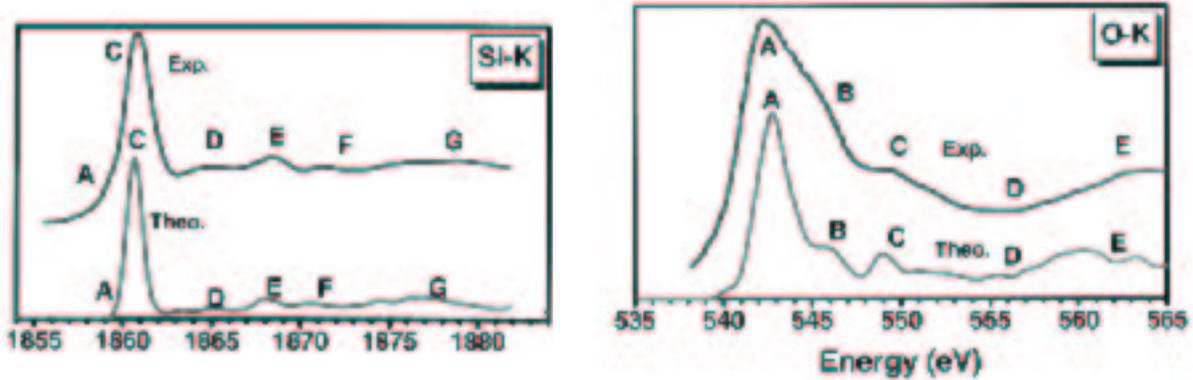


FIG. 8 – Comparaison entre spectre XANES expérimentaux et calculés par une approche LCAO dans le quartz α : Seuil K du silicium (à gauche) et seuil K de l'oxygène à droite. Figures extraites de Ref.[21].

Toutes les résonances des spectres expérimentaux sont correctement reproduites par cette approche.

Maintenant, regardons seulement les DOS (figure 9), pour déterminer la dépendance en énergie des éléments de matrice. On s'aperçoit que la densité d'états p vides du silicium (figure 9 à gauche) est très semblable au spectre XANES théorique correspondant (figure 8 à gauche). Les auteurs de cette étude [21] 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 de l'oxygène excité (figure 8 droite) ne ressemble en rien au spectre théorique (figure 8 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

23. Dans cette étude, Pierre-Emmanuel Lippens s'est également intéressé au seuil L_3 de l'étain dans SnO , SnO_2 , SnS et SnS_2 . A ce seuil, les transitions autorisées par la règle de sélection dipolaire électrique sont des transitions $2p \rightarrow d$ et $2p \rightarrow s$. Grâce au calcul de ces deux contributions par la formule (23), cette étude a montré que la contribution des transitions $2p \rightarrow s$ était négligeable, excepté dans la région du pré-seuil. Dans cette région, ce sont les transitions $2p \rightarrow d$ qui sont négligeables et le pic observé n'est dû qu'à des états s de l'étain.

24. La stishovite est une phase haute pression de SiO_2 , où le silicium est en coordinence 6.

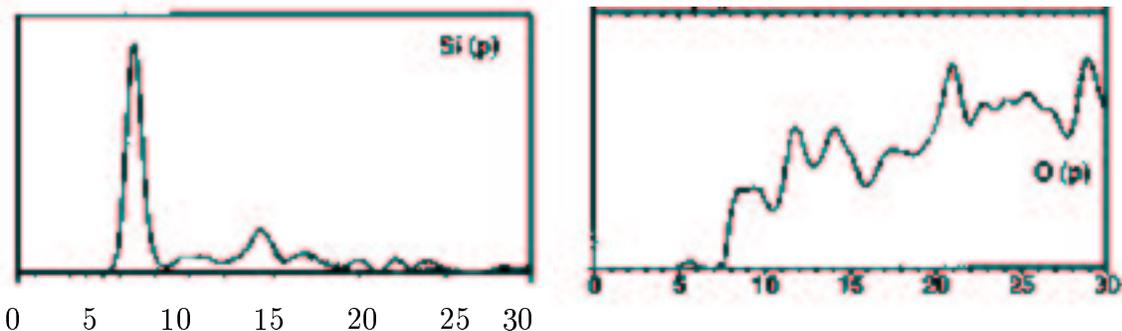


FIG. 9 – Calculs LCAO de LPDOS. A gauche : Densité d'états p vide du silicium excité. A droite : Densité d'états p vide de l'oxygène excité. Figure extraites de Ref.[21].

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?...

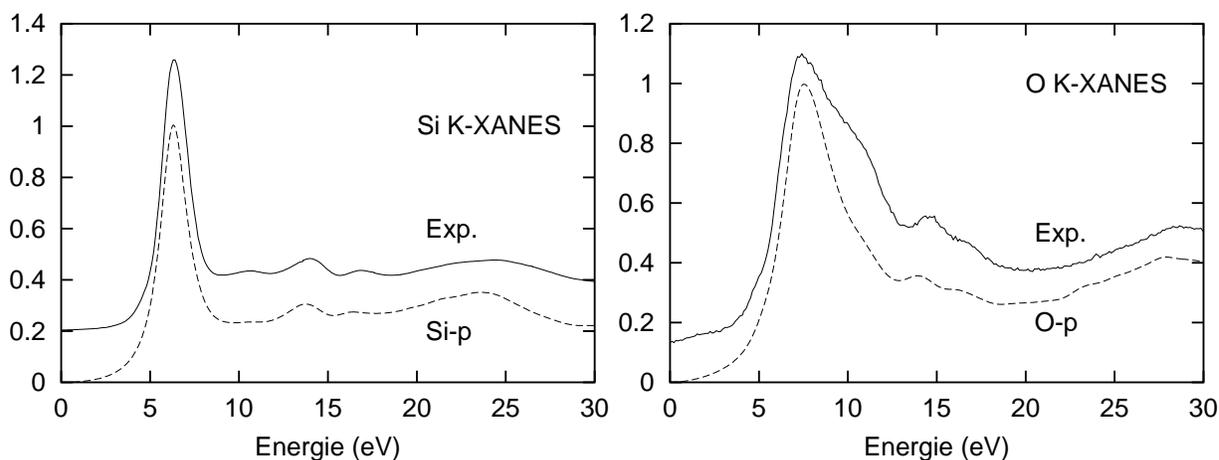


FIG. 10 – Calculs PAW en pseudopotentiels de LPDOS. A gauche : Densité d'états p vide du silicium excité. A droite : Densité d'états p vide de l'oxygène excité.

Nous avons calculé les densités d'états p du silicium et de l'oxygène dans le quartz α avec le code PARATEC (dont nous avons parlé dans l'exemple 4 de la section 2). Ces calculs ont été réalisés avec les mêmes super-cellules que celles utilisées par Mo et Ching [21]. Les résultats²⁵ sont présentés sur la figure 10. L'accord théorie-expérience est aussi bon que celui obtenu par Mo et Ching sur la figure 8. 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?

²⁵. Le seuil K de l'oxygène a été enregistré sur la ligne SA72 de Super-ACO du LURE à ORSAY (Responsables de ligne: Ph. Parent et K. Laffon). Le facteur d'élargissement appliqué sur la LDOS est de 1 eV.

Pour répondre à ces interrogations, il faut revenir au formalisme énoncé dans la section 3.2. Les éléments de matrice sont donnés par une expression du type

$$|\langle \phi_\ell^n | r | \phi_{\ell_0}^c \rangle|^2 \quad (29)$$

où les fonctions d'onde radiales $\phi_\ell^n(r)$ et $\phi_{\ell_0}^c(r)$ 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

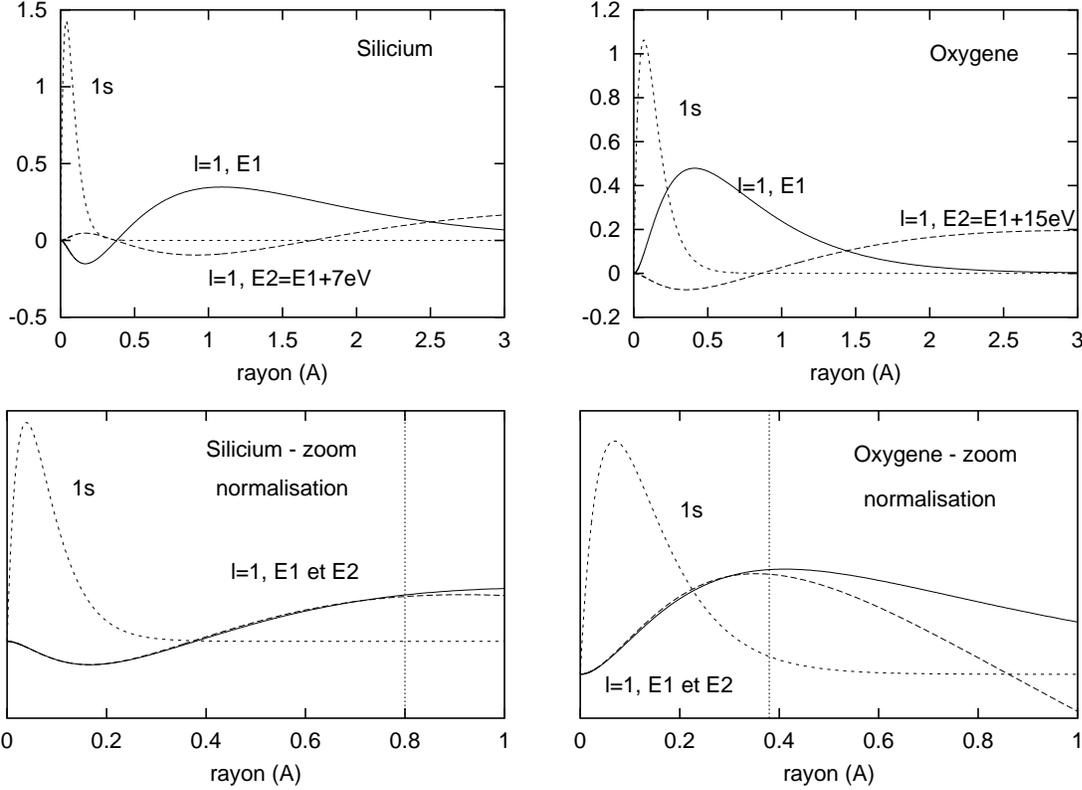


FIG. 11 – *Fonctions d'onde partielles du silicium (à gauche) et de l'oxygène (à droite), sous la forme $r\phi_\ell^n(r)$ en fonction du rayon exprimé en \AA . Les graphes du haut représentent la fonction d'onde 1s et deux fonctions d'onde p prises à des énergies différentes, E_1 et E_2 : $E_1 - E_2 = 7 \text{ eV}$ pour Si et 15 eV pour O. Les graphes du bas représentent ces mêmes fonctions d'onde sur une échelle radiale plus petite. Les fonctions d'onde p ont été multipliées par un facteur précis montrant que, sur un rayon petit ($\approx 0.8 \text{ \AA}$ pour Si et $\approx 0.4 \text{ \AA}$ pour O), les fonctions d'onde atomiques normalisées ont la même forme et sont quasiment superposables.*

normalisation, on s'aperçoit que les fonctions d'onde de même ℓ 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.29) ne dépendent plus trop de l'indice de bande n , donc de l'énergie). Pour illustrer ceci, nous avons tracé sur la figure 11, 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 ($\approx 0.8 \text{ \AA}$ pour Si et $\approx 0.4 \text{ \AA}$ 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 10.

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 [22]. 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 [20]. 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.

Dans le prochain paragraphe, nous donnons une liste non-exhaustive de calculs *ab initio* de spectres XANES, qui n'ont pas déjà été cités dans ce cours.

4.3 Autres exemples de calculs complets (DOS + éléments de matrice)

Etude de l'influence du trou profond aux seuils K du bore et de l'azote dans la phase cubique du nitrure de bore. Spectres ELNES comparés à des calculs en **pseudopotentiels** avec le programme CASTEP (Jayawardane *et al.*, 2001 [23], Thèse de Chris Pickard, 1997 [3]).

Etude de nanostructures de carbone par spectroscopie de perte d'énergie d'électrons. Calculs en **pseudopotentiels** au seuil K du carbone pour des structures non perturbées (sans trou de cœur) toujours avec le programme CASTEP (Suenaga *et al.*, 2001 [24]).

Exemples d'application de la **méthode I-KKR** pour le calcul de spectres XANES et ELNES sur des composés modèles (seuils K de l'oxygène et du magnésium dans MgO, seuil K de l'oxygène dans le rutile, seuil K du bore dans TiB₂, seuil K du carbone dans la structure diamant et seuil L_3 du cuivre). Les calculs ne prennent pas en compte les effets du trou profond et sont comparés avec des calculs de diffusion multiple dans l'espace réel. Voir Rez *et al.*, 1998 [25].

5 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, 3 et 4 utilisaient soit le formalisme FLAPW, soit le formalisme PAW. Nous avons vu, dans ces deux cas, que la dépendance en énergie des éléments de matrice avait 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 permettent d'extraire, des spectres XANES, des informations à la fois sur la structure électronique et sur la structure cristallographique des composés étudiés. En effet, les exemples présentés dans ce cours ont montré qu'il était possible de comprendre l'origine des résonances spectrales en termes d'hybridation d'orbitales entre atomes voisins, donnant ainsi une information sur la nature des liaisons chimiques. Le calcul du XANES par des méthodes DFT offrent la possibilité de confronter indirectement une densité de charge convergée à des données expérimentales. D'autre part, grâce à l'approche super-cellule, de plus en plus utilisée avec le développement perpétuel des ressources informatiques, il est possible, tout comme dans les méthodes de l'espace réel, de mettre en évidence le volume vu par le photoélectron, de modéliser des petits clusters, des surfaces, des amorphes. Ainsi les méthodes *ab initio* de l'espace réciproque, où le potentiel est souvent "non muffin-tin" et calculé de façon auto-cohérente, ouvrent des perspectives nouvelles dans la modélisation de l'absorption des rayons X.

Références

- [1] 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.
- [2] C.R. Natoli, D.K. Misemer, and S. Doniach. First-principles calculation of x-ray absorption-edge structure in molecular clusters. *Phys. Rev. A*, 22:1104–1108, 1980.
- [3] Ch.J. Pickard. *Ab Initio Electron Energy Loss Spectroscopy*. PhD thesis, University of Cambridge, 1997.
- [4] R. Bacewicz, A. Wolska, K. Lawniczak-Jablonska, and Ph. Saintavit. X-ray absorption near edge structure of CuInSe₂ crystals. *J. Phys.: Condens. Matter*, 12:7371–7379, 2000.
- [5] Ph. Saintavit. *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.
- [6] O.K. Andersen. Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B*, 12:3060–3083, 1975.
- [7] 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.
- [8] D. Cabaret, Y. Joly, H. Renevier, and C.R. Natoli. Pre-edge structure analysis of Ti K-edge polarized x-ray absorption spectra in TiO₂ by full potential XANES calculations. In *Proc. of XAFS-X Conference, Chicago (août 1998)*, volume 6 of *J. Synchrotron Rad.*, pages 258–260, 1999.
- [9] Ch. Brouder. Angular dependence of x-ray absorption spectra. *J. Phys.:Condens. Matter*, 2:701–738, 1990.
- [10] B. Poumellec, R. Cortes, G. Tourillon, and J. Berthon. Angular dependence of the Ti K edge in rutile TiO₂. *phys. stat. sol. (b)*, 164:319–326, 1991.
- [11] K. Schwarz, P. Blaha, and J. Luitz. *A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties*. Techn. Universität Wien, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Getreidemarkt 9/156, A-1060 Wien/Austria. ISBN 3-9501031-0-4.
- [12] D. Cabaret, Ch. Brouder, M.-A. Arrio, Ph. Saintavit, A. Rogalev, and J. Goulon. Natural linear dichroism in pyrite (FeS₂): experiments and calculations. In *Proc. of XAFS-XI Conference, Aki, Japon (juillet 2000)*, volume 8 of *J. Synchrotron Rad.*, pages 460–462, 2001.
- [13] P.E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50(24):17953–17979, 1994.
- [14] W.H. Zachariasen and H.A. Plettinger. Extinction in quartz. *Acta Cryst.*, 18:710–714, 1965.

- [15] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, international edition, 1976.
- [16] J.E. Müller and J.W. Wilkins. Band structure approach to the x-ray spectra of metals. *Phys. Rev. B*, 29:4331–4348, 1984.
- [17] M. Taillefumier, D. Cabaret, F. Mauri, and A.-M. Flank. Pas encore publié.
- [18] M. Weissbluth. *Atoms and Molecules*. Academic Press, student edition, 1978.
- [19] P.E. Lippens, 2001. Communication personnelle.
- [20] W.Y Ching. Theoretical studies of the electronic properties of ceramic materials. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73:3135, 1990.
- [21] 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.
- [22] R.S. Mulliken. Electron population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I and II. *J. Am. Chem. Soc.*, 23:1833–1846, 1955.
- [23] D.N. Jayawardane, Ch.J. Pickard, L.M. Brown, and M.C. Payne. Cubic boron nitride: Experimental and theoretical energy-loss near-edge structure. *Phys. Rev. B*, 64:115107:1–4, 2001.
- [24] K. Suenaga, E. Sandré, C. Colliex, Ch.J. Pickard, and S. Iijima. Electron energy-loss spectroscopy of electron states in isolated carbon nanostructures. *Phys. Rev. B*, 63:165408:1–4, 2001.
- [25] P. Rez, J.M. MacLaren, and D.K. Saldin. Application of the layer Korringa-Kohn-Rostoker method to the calculation of near-edge structure in x-ray absorption and electron-energy-loss spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 57:2621–2627, 1998.