

XANES : approche monoélectronique

Delphine CABARET

`delphine.cabaret@impmc.jussieu.fr`

AUSSOIS, juin 2006

Les approches monoélectroniques de calcul de spectres XANES sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Ainsi dans la section 1, je présente 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, je montre en quoi consiste un cycle d'autocohérence du calcul de la densité électronique du système considéré. Enfin, je cite un certain nombre de codes de calculs que l'on utilise actuellement en soulignant leurs spécificités. Toujours dans cette section, j'aborde également la façon dont on peut modéliser le trou de cœur.

Dans la section suivante (section 2), je développe le calcul de la section efficace d'absorption dans une approche utilisant des ondes planes et des pseudopotentiels. Cet aspect du cours un peu spécifique n'a pas été abordé dans la présentation orale.

La section 3 est dédiée aux applications. Elle permet d'illustrer l'intérêt de procéder à des calculs monoélectroniques. Ces applications ont été réalisées avec la méthode décrite dans la section 2. J'ai choisi trois exemples. Les deux premiers concernent exclusivement les informations structurales que les calculs permettent d'extraire des spectres (il s'agit du seuil K du chrome dans le rubis et du seuil K du fer dans la carboxy-myoglobine). Le troisième a pour but d'expliquer en détail les structures d'un préseuil en termes de symétrie et d'hybridation d'orbitales atomiques (il s'agit du seuil K du titane dans SrTiO_3).

Enfin, ce document contient une annexe, qui par manque de temps n'a pas pu être abordée dans le cadre du cours oral. Cette annexe est dédiée à la relation qui existe entre la section efficace d'absorption et les densités d'états vides partielles. Je montre notamment 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 de la méthode de calcul utilisée.

Table des matières

1	Le calcul du XANES dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	5
1.1	Présentation de la DFT	5
1.1.1	Introduction	5
1.1.2	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	5
1.1.3	L'idée de Kohn et Sham	7
1.1.4	Équations de Kohn et Sham	8
1.1.5	Approximation de la densité locale	9
1.1.6	Approximation du gradient généralisé	10
1.2	Procédure d'autocohérence du calcul du potentiel	10
1.3	Méthodes et codes de calcul de XANES	12
1.3.1	Méthodes	12
1.3.2	Codes de calcul de XANES	13
1.3.3	Potentiel <i>muffin-tin</i> et potentiel complet	16
1.3.4	La prise en compte du trou de cœur	17
2	Calcul du XANES par une méthode de pseudopotentiels	21
2.1	Qu'est-ce qu'un pseudopotentiel?	22
2.2	La méthode PAW	23
2.3	La méthode récursive de Haydock, Heine et Kelly	24
2.4	Les paramètres de convergence d'un calcul de spectre XANES	26
3	Applications	28
3.1	Informations structurales	28
3.1.1	Environnement du chrome dans le rubis	28
3.1.2	Fixation du CO dans la myoglobine	31
3.2	Information électronique en termes d'hybridation: étude détaillée d'un préseuil	35
3.3	Structure cristallographique de SrTiO ₃ et expériences sur monocristal	36
3.4	Simulations du préseuil	37
4	Annexe: DOS et XANES	43
4.1	Densité d'états	43
4.2	Factorisation de la section efficace d'absorption en un terme de structure électronique et un terme atomique	44
4.3	Dépendance en énergie des éléments de matrice radiaux	48

Table des figures

1	Schéma général de la procédure d'autocohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.	11
2	Procédure d'autocohérence du calcul de la densité de charge pour des codes de calcul utilisant des conditions aux limites périodiques.	17
3	Exemple de "muffin-tin-sation" du potentiel. Coupe de potentiel dans le plan (110) de TiO_2 en phase rutile.	18
4	Construction d'une super-cellule $2 \times 2 \times 2$ de quartz α . A gauche: cellule unitaire. A droite: supercellule.	19
5	Effets de trou de cœur et de taille de supercellule dans le cas du seuil K du silicium dans le quartz α	19
6	Pseudisation de l'orbitale atomique $3p$ du titane.	22
7	Structure du corindon. L'axe ternaire (axe optique) est vertical.	29
8	Seuil K du chrome dans le rubis. Comparaison entre spectres expérimentaux et spectres calculés à partir des deux modèles structuraux, <i>relaxé</i> et <i>non relaxé</i> . 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.	30
9	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.	32
10	Hème (vue de dessus). Fer: magenta. Azote: bleu. Carbone: gris. Hydrogène: gris clair. Oxygène: rouge.	33
11	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).	33
12	Seuil K du fer dans la myoglobine (polarisation des photons perpendiculaire au plan de l'hème). Comparaison entre spectre expérimental et spectres calculés avec deux distances Fe-C différentes.	35
13	Préseuil K du fer dans la myoglobine (polarisation des photons perpendiculaire au plan de l'hème). Comparaison entre spectre expérimental et spectres calculés avec différents angles β	35
14	Structure cristallographique de la pérovskite cubique SrTiO_3	36
15	Spectre XANES expérimental enregistré au seuil K du titane dans SrTiO_3	36
16	Spectres isotrope et dichroïque au seuil K du titane dans SrTiO_3 . Comparaison entre expériences et calculs.	37
17	Spectres calculés au seuil K du titane dans SrTiO_3 . Décomposition des contributions des transitions dipolaires (E_1) et quadripolaires (E_2) électriques.	38
18	Effets du trou de cœur sur les spectres calculés au seuil K du titane dans SrTiO_3	39
19	Comparaison entre les sections efficaces d'absorption E_1 et E_2 calculées sans trou de cœur avec les DOS partielles correspondantes.	40

20	DOS vides partielles calculées sans trou de cœur mettant en évidence les hybridations donnant lieu aux différents pics du préseuil K du titane dans SrTiO_3	40
21	Effet du déplacement du titane de son site sur les spectres au seuil K du titane dans SrTiO_3	42
22	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.[32].	48
23	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.[32].	49
24	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.	49
25	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 (≈ 0.8 Å pour Si et ≈ 0.4 Å pour O), les fonctions d'onde atomiques normalisées ont la même forme et sont quasiment superposables.	50

1 Le calcul du XANES dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

1.1 Présentation de la DFT

1.1.1 Introduction

Avant toute chose, il est important de noter que la DFT se place 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.

La théorie de la fonctionnelle de la densité se définit comme une théorie exacte permettant de déterminer l'état fondamental d'un système à N électrons. 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 α) :

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

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.

1.1.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT repose sur le double théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [25], 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 système¹, 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 [7]).

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.

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 dit que, si l’on connaît

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

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, il n'y a pas d'expression analytique pour $T[\rho]$, la fonctionnelle de la densité de l'énergie cinétique du système des N électrons en interaction.

1.1.3 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 [29], 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 ψ_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 ψ_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 cinétique² en fonction des orbitales ψ_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

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

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).

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

1.1.4 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 ϵ_{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 ϵ_{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 [7]) :

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

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 [20]. 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 :

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

1.1.5 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 corrélation³ pour une particule d'un gaz homogène d'électrons, de densité ρ . 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 [39]) :

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

Des valeurs précises de $\varepsilon_c(\rho)$ sont disponibles par les calculs de Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [8]. Ces valeurs ont été interpolées pour avoir une forme analytique de $\varepsilon_c(\rho)$ (voir la discussion de l'annexe E de [39]). 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) [24].

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

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

limité jusqu'à la fin des années 1970, quand les travaux de Zunger et Freeman (1977) [55, 53, 54, 52] et ceux de Moruzzi *et al.* (1978) [34] 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) [47] 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), α désigne un paramètre initialement égal à 1, qui a par la suite été évalué de façon autocohérente pour tous les atomes neutres (Schwarz, 1972 [44]). 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 :

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

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

1.1.6 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} :

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

A nouveau, comme pour la LDA, il existe différentes paramétrisations de la GGA [41, 40]. 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'autocohérence 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.

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

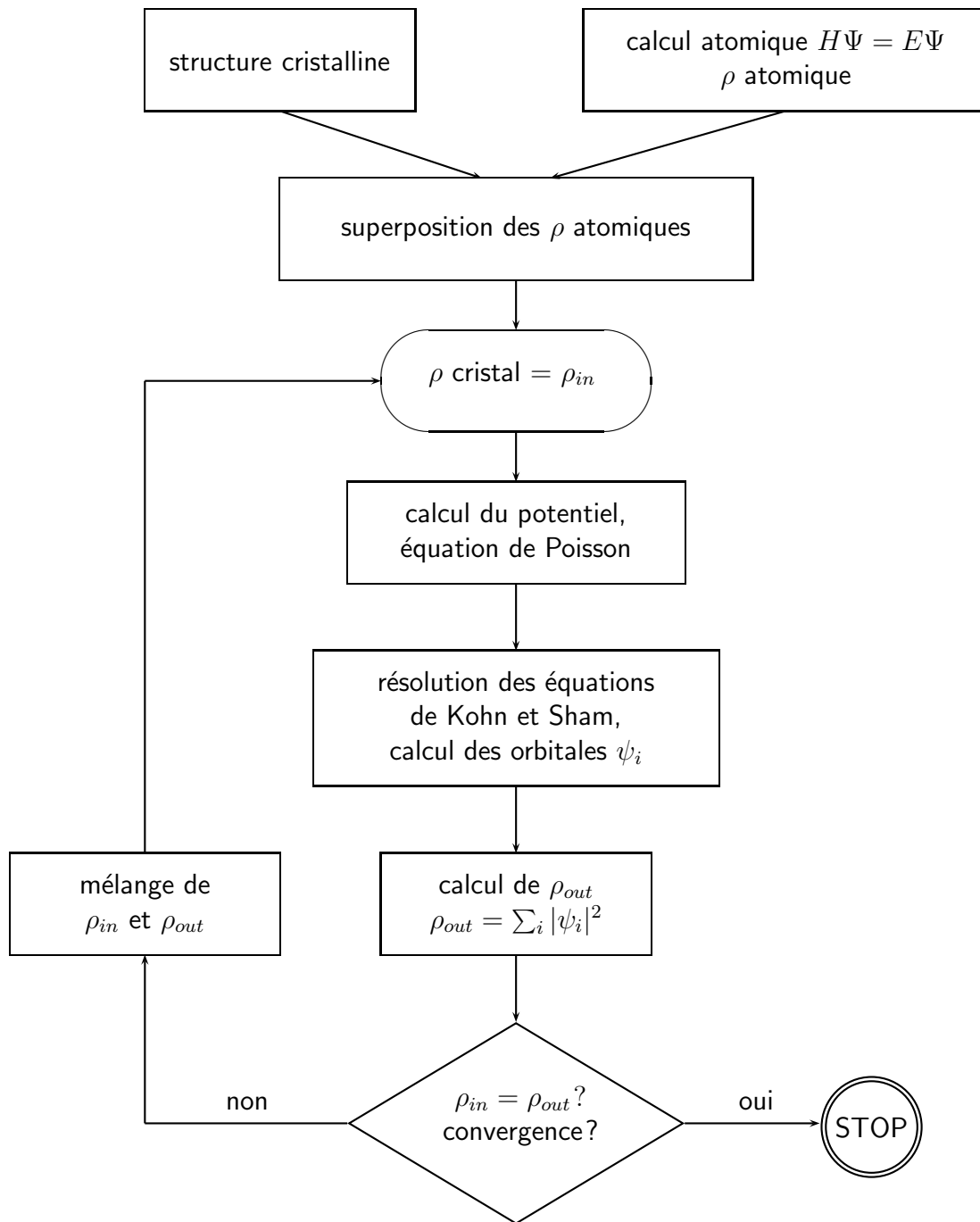


FIG. 1 – Schéma général de la procédure d'autocohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.

si l'on a des positions atomiques). Pour chaque type d'atome du système étudié, on calcule une densité de charge par un calcul atomique⁴. 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 ρ_{in} , qui devient le point de départ du cycle d'auto-

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 [12].

cohérence.

Le cycle d'autocohérence se déroule alors comme suit. A partir de ρ_{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 ψ_i de Kohn et Sham, à partir desquelles on détermine une nouvelle densité électronique ρ_{out} (Eq. 6). On compare ensuite ρ_{out} à ρ_{in} . Si elles sont différentes (ce qui est *a priori* le cas à l'issue de la première itération), on détermine un nouveau ρ_{in} en mélangeant ρ_{in} et ρ_{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 α est un paramètre de mélange, qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence. La procédure à de fait convergé quand ρ_{out} est *égal* à ρ_{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 Méthodes et codes de calcul de XANES

1.3.1 Méthodes

Dans une approche monoélectronique reposant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dans l'approximation de la densité locale, la section efficace d'absorption des rayons X s'exprime par la règle d'or de Fermi comme :

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2\alpha\hbar\omega \sum_f |\langle\psi_f|\mathcal{O}|\psi_i\rangle|^2\delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (22)$$

où α 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 . $\psi_i(\mathbf{r})$ et $\psi_f(\mathbf{r})$ sont donc des fonctions d'onde monoélectroniques, ou encore des orbitales de Kohn-Sham solutions d'équations du type (14). Le calcul de $\psi_i(\mathbf{r})$ ne pose pas de problème majeur, il s'agit d'une orbitale de cœur donc elle peut être calculée en considérant l'atome absorbeur (neutre) isolé. En revanche, les fonctions d'onde $\psi_f(\mathbf{r})$ sont obtenus en résolvant les équations (14), si possible de façon autocohérente, pour un système d'atomes incluant un trou de cœur sur l'atome absorbeur. Ainsi, dans le cas des seuils K (ou L_1), toute la difficulté du calcul de $\sigma(\omega)$ (Eq. 22) réside dans la détermination des états finals $|\psi_f\rangle$.

Les méthodes de calcul de structure électronique et/ou de XANES, 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 :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda} c_{i\lambda}\Phi_{\lambda}(\mathbf{r}). \quad (23)$$

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 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, sur lesquels je reviens dans la section 2. 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 intersitielle 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 constant⁵, les vecteurs de base sont des combinaisons linéaires de fonctions de Bessel et de Neumann multipliées par des harmoniques sphériques (voir cours de Pierre Lagarde). 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.

1.3.2 Codes de calcul de XANES

Le tableau 1 donne quelques exemples de codes de calculs que l’on utilise actuellement pour calculer des spectres XANES. Ce tableau indique les spécificités principales de ces codes.

- Tout d’abord, je précise si le code utilise des conditions aux limites périodiques (CLP),

5. Attention, dans le cas présent, il ne s’agit pas d’une méthode dite *full potential*. En effet, rien de convaincant 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 de XANES

Nom du code et méthode	CLP	clust.	MT	FP	SCF	fit	relax
FDMNES <i>diffusion multiple / différences finies</i> www-cristallo.grenoble.cnrs.fr/simulation/		X	X	X	X	X	
Feff8 - <i>diffusion multiple</i> leonardo.phys.washington.edu/feff/		X	X		X		
MXAN - <i>diffusion multiple</i> maurizio.benfatto@lnf.infn.it		X	X		X	X	
ParaTEC - <i>pseudopot.+ ondes planes</i> X www.impmc.jussieu.fr/~cabaret/xanes.html			X	X		X	
StoBe - <i>LCAO</i> w3.rz-berlin.mpg.de/~hermann/StoBe/		X		X	X		X
Wien2k - <i>LAPW</i> www.wien2k.at	X			X	X		X

ou si aucontraire il s’agit d’un code de l’espace réel utilisant comme point de départ un cluster ou amas d’atomes (**clust.**).

- Ensuite, je précise si le code utilise un potentiel complet (FP pour full potential), ou un potentiel de géométrie *muffin-tin* (MT). Dans le paragraphe suivant, je définirai ce qu’est un potentiel *muffin-tin*.

- La colonne suivante indique si le code utilise une procédure autocohérente (SCF pour Self-Consistent Field) pour calculer le potentiel ou la densité de charge électronique.

- Les deux dernières colonnes sont relatives à l’optimisation des positions atomiques du système éventuellement incluse dans les codes. Le terme **fit** signifie que le code comprend une procédure de fit du spectre XANES en jouant sur les positions atomiques. Bien entendu, comme toute procédure de fit comprenant plusieurs paramètres, cette spécificité du code est à utiliser avec beaucoup de précautions. Le terme **relax** en revanche signifie que les positions atomiques sont optimisées en minimisant l’énergie totale du système (dynamique de Born-Oppenheimer ou dynamique de Car-Parrinello). Cela n’a rien à voir avec du fit. Par exemple, on peut introduire une impureté dans un cristal, optimiser la structure, puis calculer le spectre XANES au seuil K de cette impureté avec le même code de calcul. Un exemple d’une telle application est donné dans la section 3 (cas du rubis).

Dans le tableau 1, j’ai sélectionné six codes, les trois premiers étant des programmes initialement développés pour le calcul du XANES alors que les trois derniers sont avant tout des codes de calcul de structure électronique.

- Parmi les trois premiers, Feff8, développé par l’équipe de John Rehr de l’université de Washington à Seattle, est de loin le plus utilisé dans la communauté de l’absorption X. Il s’agit d’un code basé sur la théorie de la diffusion multiple, donc utilisant un potentiel de type *muffin-tin*. C’est un code extrêmement facile d’utilisation *a priori*, mais qui peut demander, comme tout programme, de comprendre la physique qu’il contient afin d’en améliorer les performances. Autrement dit, si l’on souhaite utiliser une code de diffusion multiple, il peut s’avérer utile de comprendre les équations qui y sont implémentées, donc de se pencher un peu en détail sur la théorie (voir cours de Pierre Lagarde).

- Le code **MXAN** est issu du code de diffusion multiple **Continuum** conçu par Rino Natoli, l'un des maîtres de la diffusion multiple appliquée aux spectroscopies de cœur [37]. **MXAN** est développé par Maurizio Benfatto, proche collaborateur de Rino. La spécificité de ce code est qu'il fut le premier, à ma connaissance, à incorporer une procédure de fit du spectre XANES en faisant varier la position des atomes du cluster. Il est essentiellement utilisé par les collaborateurs de Benfatto à Frascati et à Rome.

- **FDMNES** (Finite Difference Method for Near-Edge Structure) est entièrement développé par Yves Joly. Initialement ce code fut conçu pour s'affranchir de l'approximation *muffin-tin*. Yves Joly eut l'idée de résoudre l'équation de Schrödinger monoélectronique (Eq. 14), qui est une équation différentielle tridimensionnelle, en ayant recours à une méthode numérique, la méthode des différences finies. Ainsi aucune restriction sur la forme du potentiel n'est nécessaire et l'on peut utiliser un potentiel complet. Néanmoins, le revers de la médaille est que cette méthode est très coûteuse en temps de calcul. Aussi, Yves Joly a-t-il décidé d'implémenter également la diffusion multiple. Dans ce mode de fonctionnement, le code utilise, tout comme **Feff** et **MXAN**, un potentiel *muffin-tin*. Je renvoie le lecteur au manuel très détaillé du code qui est accessible sur le site Web cité dans le tableau 1.

- **StoBe** est un code de chimie théorique récemment développé pour le XANES. Il utilise une base d'orbitales atomiques de type gaussien. Un exemple d'application du programme au seuil *K* de l'oxygène dans l'eau a fait l'objet d'un article dans Science [51].

- **Wien2k** est un code LAPW en potentiel complet très performant développé par Karlheinz Schwarz, Peter Blaha et collaborateurs à Vienne. Il comprend en outre un module de XANES (transitions dipolaires uniquement), mais dans le domaine des spectroscopies de cœur, il est surtout destiné au calcul de spectres de pertes d'énergie (EELS). Notamment, il est demandé dans le fichier d'entrée les caractéristiques du spectromètre EELS.

- **PARATEC** (PARAllel Total Energy Code) est comme son nom l'indique un code de calcul d'énergie totale (si ce n'est qu'il utilise des pseudopotentiels, donc l'énergie totale n'est pas une grandeur absolue). Les fonctions d'ondes sont développées sur une base d'ondes planes. C'est un code initialement développé par Bernd Pfrommer et collaborateurs à Berkeley. Au début des années 2000, Chris Pickard de l'université de Cambridge et Francesco Mauri y ont implémenté la RMN, puis peu de temps après, toujours sous l'impulsion de F. Mauri, nous y avons incorporé le calcul de la section efficace d'absorption dans les approximations dipolaire et quadripolaire électriques [48, 5]. La dérivation de la section efficace d'absorption des rayons X sous la forme d'une fraction continue dans un formalisme de pseudopotentiels est donnée dans la section suivante. Dans les prochains mois, nous aurons implémenté la même technique dans un autre code en ondes planes **PWscf**, version **quantum-espresso**, qui, contrairement à **PARATEC**, dispose d'une licence publique **gnu**.

Wien2k et **PARATEC** 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 le réseau direct. Puis on détermine la première zone de Brillouin⁶, dont on effectue un 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 Bloch⁷, 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} .

1.3.3 Potentiel *muffin-tin* et potentiel complet

Dans un solide, le potentiel a certaines caractéristiques : près des noyaux, le potentiel est dominé par une singularité de Coulomb sur une distance de l'ordre du rayon de Bohr ($a_0 \simeq 0,52918 \text{ \AA}$) et ne s'écarte pas trop de la symétrie sphérique. Dans la région entre les atomes, le potentiel varie doucement et n'est jamais très profond. C'est à partir de ces considérations physiques et de leur applicabilité mathématique, qu'a été mise au point l'approximation dite *muffin-tin* pour construire le potentiel.

Dans cette approximation, les noyaux atomiques sont inclus dans des sphères non-chevauchantes, appelées sphères atomiques, à l'intérieur desquelles le potentiel est à symétrie sphérique. Dans la région entre les sphères atomiques, le potentiel est choisi constant si bien que le mouvement de l'électron est gouverné par l'équation de Schrödinger pour une particule libre dont les solutions sont bien connues.

La figure 3 illustre les effets de la *muffin-tin-isation* d'un potentiel complet. En plus de lisser le potentiel dans la zone intersitielle qui peut s'avérer assez vaste dans certains cas, un potentiel *muffin-tin* comprend des discontinuités aux bords des sphères atomiques ce qui peut représenter un sérieux inconvénient, au moins du point de vue mathématique. Dans les programmes de diffusion multiple, on a souvent recours à un facteur d'*overlap* entre les sphères pour diminuer le volume de la zone interstitielle, pour soit-disant mieux modéliser la nature des liaisons chimiques... En toute rigueur, rien ne justifie mathématiquement l'utilisation de sphères atomiques chevauchantes dans la théorie de la diffusion multiple, dont les équations ne sont valides que pour des sphères jointives ou disjointes. En effet, le propagateur (fonction de Green) utilisé dans les équations correspond au cas de sphères non-chevauchantes. Dans une situation d'*overlap*, il faudrait utiliser une autre forme de propagateur qui malheureusement contient des termes qui divergent [4].

6. 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.

7. 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.

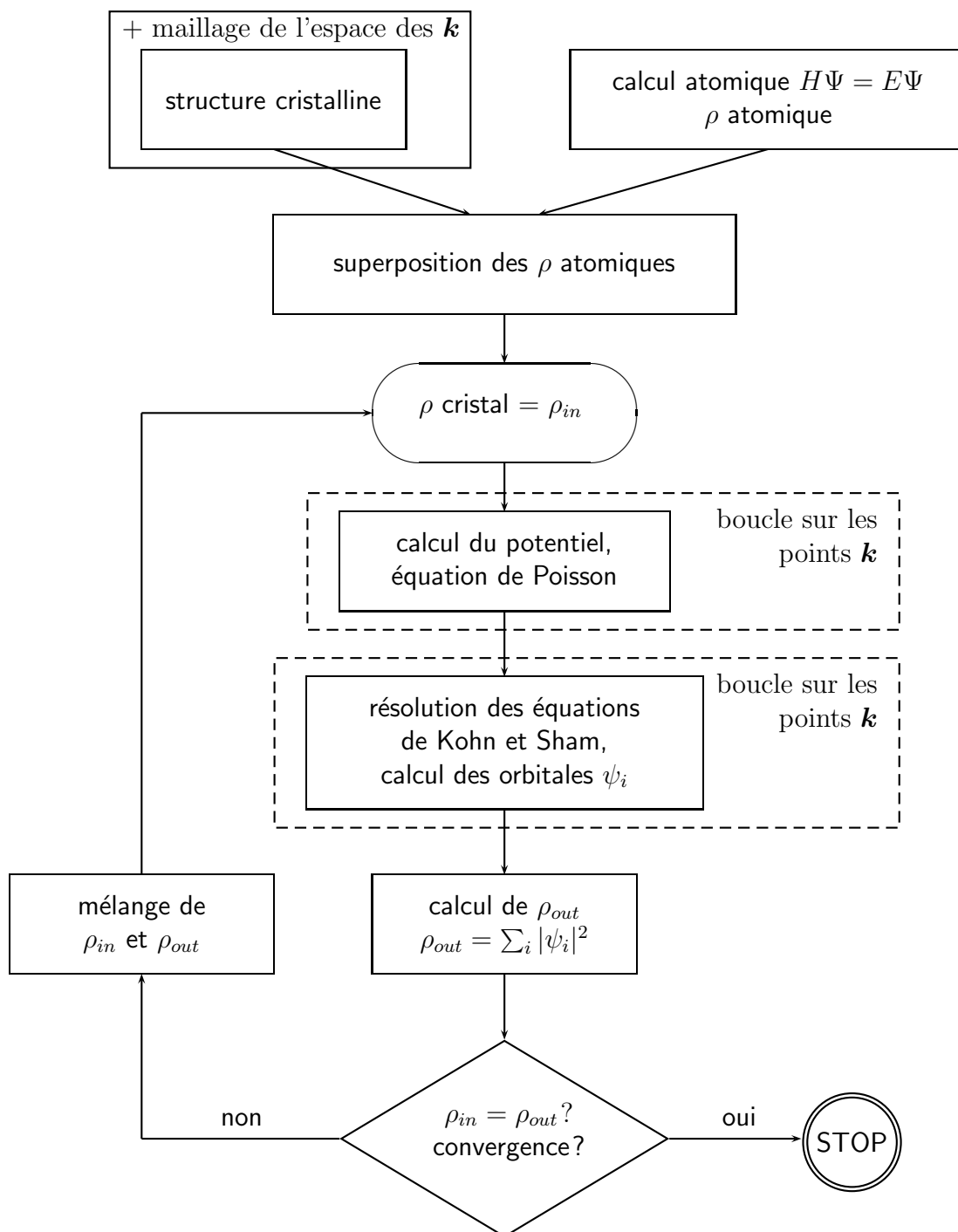


FIG. 2 – Procédure d'autocohérence du calcul de la densité de charge pour des codes de calcul utilisant des conditions aux limites périodiques.

1.3.4 La prise en compte du trou de cœur

Cluster ou supercellule Dans une approche de l'espace réel, le point de départ d'un calcul monoélectronique de spectre XANES est un cluster d'atome, au centre duquel on place (le plus souvent) l'atome absorbeur. Ces approches de cluster sont utiles pour tester le volume vu par le photo-électron en faisant varier le rayon du cluster, pour tester des structures modèles non-cristallines, par exemple dans le cas des verres [6, 31, 13].

Dans une approche de l'espace réciproque, à l'origine conçue pour les cristaux parfaits,

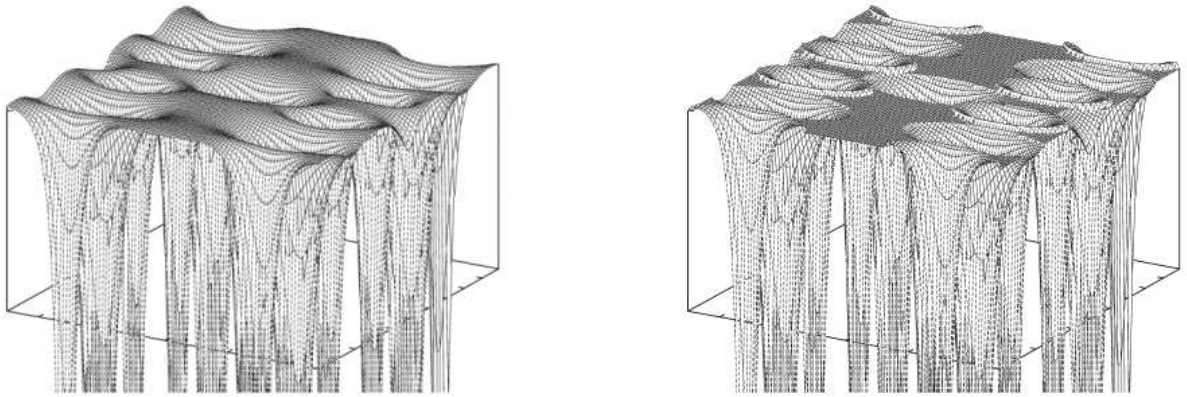


FIG. 3 – Exemple de “muffin-tin-sation” du potentiel. Coupe de potentiel dans le plan (110) de TiO_2 en phase rutile.

le point de départ est une maille de paramètres $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$, qui, du fait des conditions aux limites périodiques, est considérée comme un système infini. Dans une telle approche, on perd donc la notion de volume sondé par le photoélectron comme dans une approche de type cluster. On peut alors se demander comment traiter l’atome absorbeur, qui est représenté en définitive une impureté dans la maille⁸. Le même problème se pose quand on s’intéresse à des systèmes moins bien ordonnés (défauts ponctuels, étude de surface ou interface, agrégats, systèmes amorphes, etc.). L’apériodicité du système ainsi considéré peut être prise en compte par l’utilisation d’une **supercellule** ou **supermaille**. Dans le cas d’un composé cristallin, cette supercellule est obtenue par multiplication dans les trois directions de l’espace de la maille unitaire. On introduit dans la supermaille ainsi obtenue un défaut ou une impureté; on peut supprimer une partie des atomes de la supermaille pour créer une surface. Dans un composé non cristallin, on peut considérer un agrégat d’atomes ou une molécule qu’on isole au sein d’une supercellule (boîte) vide. Un exemple de ce type de système est donné dans la section 3 (cas de la carboxymyoglobine).

Dans chaque cas, la supercellule doit être suffisamment grande de façon à isoler l’impureté, le défaut, la surface ou l’agrégat considéré lors de l’application des conditions aux limites périodiques. En d’autres termes, on doit chercher à obtenir la convergence de la taille de la supercellule afin de vérifier que les interactions fictives introduites entre impuretés, défauts, surfaces ou agrégats appartenant à des cellules voisines soient négligeables.

Un exemple de supercellule utilisée dans un calcul de spectre XANES est donné dans la figure 4. La cellule de la figure 4 de gauche représente la maille unitaire du quartz α ($\alpha\text{-SiO}_2$). Le quartz α cristallise dans le système trigonal (groupe d’espace $P3_121$), avec un réseau hexagonal. La maille unitaire hexagonale contient trois motifs SiO_2 , soit neuf atomes. La supercellule représentée sur la figure 4 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. C’est ce que montre

⁸. La présence d’une impureté dans la maille est souvent accompagnée d’une brisure de symétrie, ce qui accroît les temps de calcul.

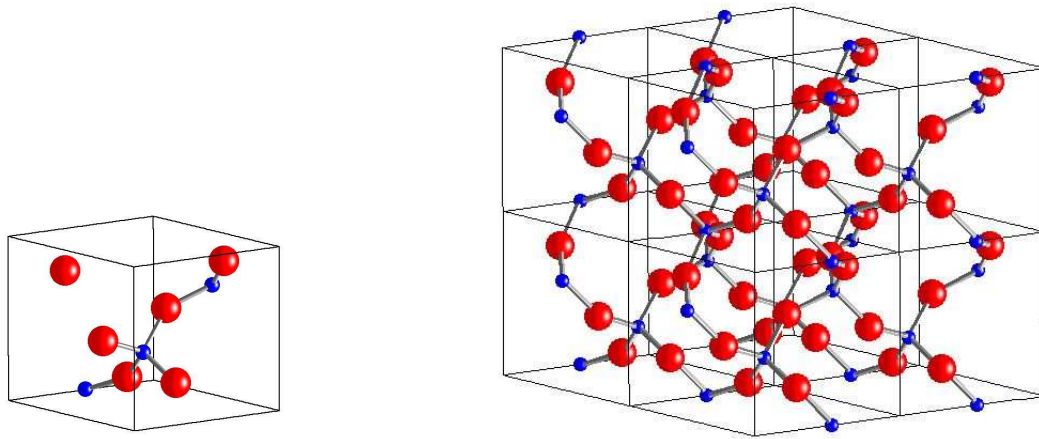


FIG. 4 – Construction d’une super-cellule $2 \times 2 \times 2$ de quartz α . A gauche : cellule unitaire. A droite : supercellule.

le graphe de la figure 5. Cet exemple d’application du code PARATEC est extrait de la

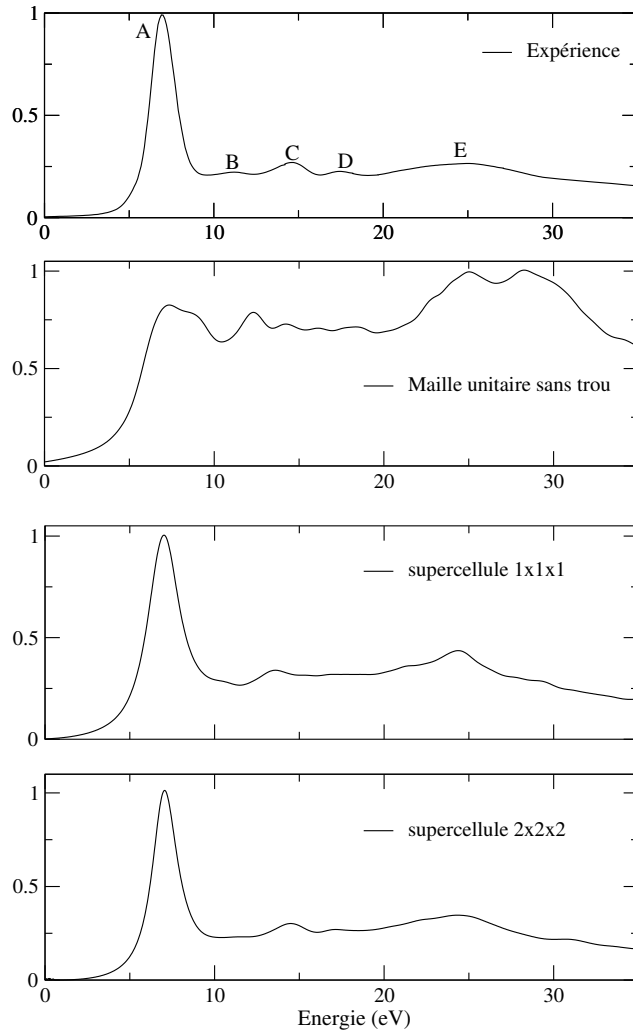


FIG. 5 – Effets de trou de cœur et de taille de supercellule dans le cas du seuil K du silicium dans le quartz α .

référence [48]. La figure 5 compare le spectre XANES expérimental (figure du haut)⁹ à des calculs effectués à partir de trois cellules différentes : la maille unitaire sans trou de cœur (calcul *ground state*, 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 la supercellule $2 \times 2 \times 2$ (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 α -SiO₂ 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. On augmente alors la taille de la supercellule (figure du bas) et l'on obtient un accord quasi-parfait entre théorie et expérience. Ainsi, dans le calcul effectué à partir de la maille unitaire excitée (supercellule $1 \times 1 \times 1$), la cellule est trop petite si bien que les interactions entre les atomes de silicium excités appartenant à des cellules voisines sont trop fortes (les paramètres de maille dans le quartz α sont de 4,9 Å et 5,4 Å [23]). 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 la 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. Un autre exemple de convergence de taille de supercellule est donnée dans la Ref.[5] au seuil K de l'aluminium dans α -Al₂O₃.

Trou de cœur ou approximation Z+1 Maintenant que l'on sait comment placer l'atome absorbeur dans une approche de cluster ou une approche utilisant des conditions aux limites périodiques, on peut se demander comment l'on considère le trou de cœur sur cet atome absorbeur.

Une approximation très utilisée pour modéliser l'effet du trou de cœur sur l'atome absorbeur est l'approximation Z+1. Par exemple, si l'on doit calculer le seuil K de l'aluminium dans α -Al₂O₃, on va prendre pour l'atome d'aluminium absorbeur du cluster (ou de la supercellule) la densité de charge de l'atome Z+1, à savoir le silicium. En effet, quand on arrache un électron sur l'orbitale $1s$ de l'aluminium, on crée un potentiel attractif sur le niveau $1s$ qui va provoquer une relaxation des niveaux de plus haute énergie. Les orbitales $n > 1$ se retrouvent ainsi plus enfoncées en énergie et leurs énergies propres sont alors similaires à celles de l'atome Z+1, d'où le nom de l'approximation. L'atome Z+1 a bien sûr Z+1 protons et deux électrons $1s$, dont on néglige les effets en pratique. Il a par ailleurs un électron en plus sur l'orbitale de plus haute énergie, qui peut représenter une manière de simuler les effets d'écrantage du trou de cœur en plus de la relaxation des niveaux des orbitales. Dans le programme FDMNES, par exemple, on peut choisir la population des orbitales de valence des différents atomes du cluster et donc aussi choisir l'écrantage du trou de cœur, soit le nombre d'électrons que l'on va mettre sur l'orbitale

9. Le seuil K du silicium dans α -SiO₂ a été enregistré sur la ligne SA32 de l'anneau Super-ACO du LURE à Orsay.

TAB. 2 – *Energies (en Ry) des orbitales occupées de Al, Si et Al**.

orbitale	Al	Si	Al*
1s	-110.312	-130.369	-120.458
2s	-8.868	-10.149	-10.337
2p	-5.127	-7.029	-7.787
3s	-0.574	-0.797	-1.364
3p	-0.206	-0.307	-0.877

de plus haute énergie de l'atome $Z+1$.

Une méthode moins approximative consiste à générer la densité de charge de l'atome absorbeur en ne considérant qu'un seul électron 1s dans son cortège électronique. Les orbitales de plus haute énergie sont alors relaxées de façon autocohérente. Ensuite, lors de la procédure d'autocohérence du calcul du potentiel (i.e. la résolution des équations de Kohn et Sham) de tout le cluster ou de toute la supercellule, les électrons de valence vont venir écranter cet atome chargé. Dans une approche avec conditions aux limites périodiques, la neutralité électronique de la supercellule est conservée par une charge négative de *background* complètement délocalisée sur tout le volume de la supercellule. C'est de mon point de vue un moyen plus séduisant que l'approximation $Z+1$ pour représenter les effets dus à la présence du trou de cœur. Nous verrons néanmoins, dans la section 3.2, que l'interaction électron-trou ainsi modélisée ne donne pas toujours des résultats complètement satisfaisants. C'est le cas notamment lorsqu'on regarde des transitions quadripolaires électriques dans le préseuil K des éléments de transition, impliquant donc des orbitales d qui ne sont pas parfaitement reproduites en LDA, du fait qu'elles sont très localisées.

A titre d'exemple, le tableau 2 donne les valeurs propres des orbitales occupées de l'aluminium (en Ry), du silicium et de l'aluminium excité, noté Al* (avec un seul électron sur son orbitale 1s), calculées par le programme `atom` en DFT-LDA, dans la formulation Ceperley-Alder [8].

2 Calcul du XANES par une méthode de pseudopotentiels

Au laboratoire, nous avons choisi d'implémenter le calcul de $\sigma(\omega)$ (Eq. 22) 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 $|\widetilde{\psi}_f\rangle$, qui est une version *pseudisée* 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 *pseudisée*. 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.

2.1 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 6.

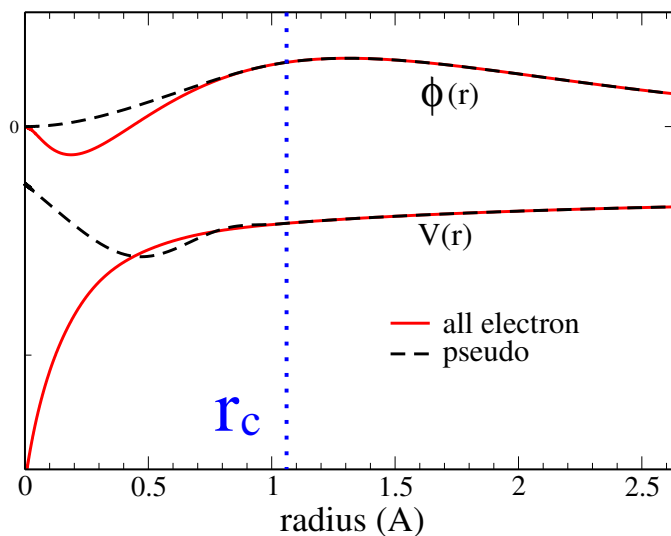


FIG. 6 – Pseudisation de l'orbitale atomique $3p$ du titane.

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.

2.2 La méthode PAW

La méthode PAW (*Projector Augmented Wave*), introduite par Peter Blöchl en 1994 [3], permet de reconstruire la fonction d'onde dite *all electron* en appliquant un opérateur linéaire \mathcal{T} à la pseudo-fonction d'onde :

$$|\psi_f\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\psi}_f\rangle. \quad (24)$$

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 :

$$\mathcal{T} = \mathbf{1} + \sum_{\mathbf{R},n} \left[|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle - |\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle \right] \langle \tilde{p}_{\mathbf{R},n}|, \quad (25)$$

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 partielles¹⁰ 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

$$\langle \tilde{p}_{\mathbf{R},n} | \tilde{\phi}_{\mathbf{R}',n'} \rangle = \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \delta_{nn'}. \quad (26)$$

L'indice n correspond en fait à trois indices : les nombres quantiques (ℓ, 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 (ℓ, 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 $\langle \tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}|$ vérifient :

$$\sum_n \langle \tilde{\psi} | \tilde{p}_{\mathbf{R},n} \rangle \langle \tilde{\phi}_{\mathbf{R},n} | \chi_{\mathbf{R}} \rangle = \langle \tilde{\psi} | \chi_{\mathbf{R}} \rangle. \quad (27)$$

Nous allons maintenant introduire ce formalisme dans l'expression de $\sigma(\omega)$ (Eq. 22), plus précisément dans l'élément de matrice $\langle \psi_f | \mathcal{O} | \psi_i \rangle$:

$$\langle \psi_f | \mathcal{O} | \psi_i \rangle = \langle \tilde{\psi}_f | \mathcal{O} | \psi_i \rangle + \sum_{\mathbf{R},n} \langle \tilde{\psi}_f | \tilde{p}_{\mathbf{R},n} \rangle \langle \phi_{\mathbf{R},n} | \mathcal{O} | \psi_i \rangle - \sum_{\mathbf{R},n} \langle \tilde{\psi}_f | \tilde{p}_{\mathbf{R},n} \rangle \langle \tilde{\phi}_{\mathbf{R},n} | \mathcal{O} | \psi_i \rangle. \quad (28)$$

10. 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 (28), 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 :

$$\langle\psi_f|\mathcal{O}|\psi_i\rangle = \langle\tilde{\psi}_f|\mathcal{O}|\psi_i\rangle + \sum_n \langle\tilde{\psi}_f|\tilde{p}_{\mathbf{R}_0,n}\rangle\langle\phi_{\mathbf{R}_0,n}|\mathcal{O}|\psi_i\rangle - \sum_n \langle\tilde{\psi}_f|\tilde{p}_{\mathbf{R}_0,n}\rangle\langle\tilde{\phi}_{\mathbf{R}_0,n}|\mathcal{O}|\psi_i\rangle. \quad (29)$$

En outre, il faut remarquer la fonction d'onde l'état initial est très localisée sur le site de l'atome absorbeur¹¹. 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 (27), en remplaçant $|\chi_{\mathbf{R}}\rangle$ par $\mathcal{O}|\psi_i\rangle$ pour le troisième terme du membre de droite de l'équation (29). Il ne reste alors qu'un seul terme :

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

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

$$|\tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0}\rangle = \sum_n |\tilde{p}_{\mathbf{R}_0,n}\rangle\langle\phi_{\mathbf{R}_0,n}|\mathcal{O}|\psi_i\rangle, \quad (31)$$

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

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2\alpha_0\hbar\omega \sum_f |\langle\tilde{\psi}_f|\tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0}\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (32)$$

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 (32) 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 (32), on va être limité par la taille de la supercellule. Par exemple, Chris Pickard, dans sa thèse [42], 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 [48].

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) [21, 22], 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 $|\tilde{\psi}_f\rangle$.

2.3 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 (32) dans le formalisme des fonctions de Green¹².

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

12. 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(32) 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 :

$$\tilde{G}(E) = (E - \tilde{H} + i\gamma)^{-1}, \quad (33)$$

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

On a en effet :

$$\sum_f |\tilde{\psi}_f\rangle \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \langle \tilde{\psi}_f| = -\frac{1}{\pi} \text{Im}[\tilde{G}(E)]. \quad (34)$$

Donc, la section efficace d'absorption devient :

$$\sigma(\omega) = -4\pi\alpha_0\hbar\omega \text{Im} \left[\langle \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} | (E - \tilde{H} + i\gamma)^{-1} | \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} \rangle \right]. \quad (35)$$

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 continue¹³. 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 [30]. 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 :

$$\tilde{H} |u_i\rangle = a_i |u_i\rangle + b_{i+1} |u_{i+1}\rangle + b_i |u_{i-1}\rangle, \quad (36)$$

avec

$$a_i = \langle u_i | \tilde{H} | u_i \rangle \quad (37)$$

$$b_i = \langle u_{i-1} | \tilde{H} | u_i \rangle = \langle u_i | \tilde{H} | u_{i-1} \rangle \quad (38)$$

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 (36). On calcule ensuite la norme de ce terme, ce

13. 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 Filippini, le premier en 1991, a appliqué cette méthode au calcul de la section efficace d'absorption dans un code de diffusion multiple [14]

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 (37). La matrice \widetilde{H} a alors la forme tridiagonale suivante¹⁴ :

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

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 :

$$\sigma(\omega) = 4\pi\alpha\hbar\omega \times \text{Im} \frac{\langle \widetilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} | \widetilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} \rangle}{a_0 - E - i\gamma - \frac{b_1^2}{a_1 - E - i\gamma - \frac{b_2^2}{a_2 - E - i\gamma - \frac{b_3^2}{\ddots}}}} \quad (39)$$

Le calcul de la section efficace d'absorption par l'équation (39) a été implémenté dans le code PARATEC[1]. Voyons maintenant comment l'on procède au calcul d'un spectre XANES.

2.4 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) [8] et pour un calcul GGA, on utilise celle de Perdew, Burke et Ernzerhof [40]. 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 Rydberg¹⁵, 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 [33]. En général, pour une

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

15. 1 Ry = 13.6 eV.

supercellule d'une centaine d'atomes, un seul point \mathbf{k} suffit pour le calcul de la densité de charge¹⁶.

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 [49], avec une seule composante pour chaque canal (ℓ, m) . Les pseudopotentiels de Troullier-Martins sont des potentiels qui conservent la norme¹⁷. 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 (39).

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 $\mathcal{O} = \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \mathbf{r}$ pour des transitions de type dipolaire électrique (transitions $E1$). Pour des transitions de type quadrupolaire électrique¹⁸ (transitions $E2$), $\ell=2$ et $\mathcal{O} = \frac{i}{2} (\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$. Les vecteurs $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$ 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 ℓ . 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 [43].

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 γ (voir Eq. 39) de 0.3 eV¹⁹. 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

16. 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} .

17. 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 pseudonisées. 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*.

18. 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 3.

19. 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 γ

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.

3 Applications

3.1 Informations structurales

3.1.1 Environnement du chrome dans le rubis

Cet exemple est extrait de la thèse d'Emilie Gaudry, soutenue au laboratoire en février 2004 [15]. On pourra en trouver les principaux résultats dans les Refs. [17, 16, 19, 18]. 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 dues 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 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.

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 $R\bar{3}2/c (D_{3d}^6)$ [38]. Le groupe ponctuel du cristal est donc $\bar{3}m$ ou D_{3d} , il s'agit ainsi d'un cristal dichroïque²⁰. La maille rhomboédrique (unitaire) comporte trois motifs Al_2O_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 $1,86 \text{ \AA}$ et une plus longue à $1,97 \text{ \AA}$. La structure est constituée de groupes de deux octaèdres liés par face le long de l'axe ternaire, comme le montre la figure 7.

Le chrome se met en substitution de l'aluminium. Le rayon ionique de Cr^{3+} est de $0,615 \text{ \AA}$ alors que celui de Al^{3+} est de $0,535 \text{ \AA}$ [45]. 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.

Expériences au seuil K du chrome Afin d'accéder de façon fine à la distorsion du site du chrome, les expériences (XANES et EXAFS) 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.

20. 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.

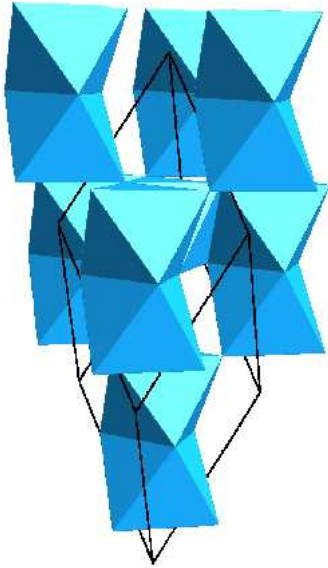


FIG. 7 – *Structure du corindon. L'axe ternaire (axe optique) est vertical.*

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 entâché 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 [17].

Construction d'un modèle structural 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. Afin d'obtenir un modèle structural, nous avons utilisé le fait que les programmes de structure électronique permettent des optimisations de structure en minimisant les forces qui s'exercent sur les atomes et l'énergie totale.

Nous sommes partis 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. Ce taux de substitution correspond à un dopage au chrome de 3%. Le résultat du calcul de relaxation des positions atomiques, que nous appelons *modèle relaxé*, est détaillé et discuté dans la référence [17]. 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 Cr^{3+} étant plus volumineux que l'ion 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, en accord avec le résultat du dépouillement du spectre EXAFS dichroïque, sont très proches des distances Cr-O dans l'eskolaïte (Cr_2O_3), de structure corindon. La relaxation des distances interatomiques est très locale car les distances Cr-Al (deuxièmes voisins) après relaxation sont quasi-identiques aux distances Al-Al dans le corindon. Enfin, les relaxations angulaires sont négligeables.

Il est alors légitime de se demander si un spectre XANES est influencé par les modifications structurales, aussi subtiles soient-elles, engendrées par la relaxation autour du

chrome, qui consiste uniquement en des augmentations de distance inférieure à 5% dans la sphère de coordination : 4,8 % pour la distance courte et 2,5 % pour la distance longue. Si l'EXAFS y est sans aucun doute sensible, le XANES résultant de processus complexes de diffusion multiple dans un volume de 6-7 Å autour de l'atome absorbeur y est peut-être moins. Le calcul des spectres peut apporter une réponse à cette question.

Modélisation des spectres expérimentaux dichroïques Pour le calcul du XANES, nous avons donc considéré deux modèles : le *modèle relaxé* précédemment cité et le *modèle non relaxé*, qui correspond à la substitution exacte de l'aluminium par du chrome dans le corindon. Les calculs ont été effectués à partir des supercellules $2 \times 2 \times 2$, en prenant en compte la polarisation en spin des électrons 3d de l'impureté paramagnétique Cr. Un électron 1s a été retiré du cortège électronique du chrome afin de prendre en compte les effets du trou de cœur. La base d'onde planes des fonctions d'ondes est étendue jusqu'à une énergie de coupure de 80 Ry, un seul point \mathbf{k} fut nécessaire pour la première étape du calcul (résolution autocohérente des équations de Kohn et Sham), et une grille $3 \times 3 \times 3$ points \mathbf{k} fut utilisée pour le calcul de la section efficace d'absorption.

La figure 8 compare les spectres expérimentaux (σ_{\parallel} et σ_{\perp}) aux spectres calculés à partir du modèle *relaxé* (trait plein) et du modèle *non relaxé* (trait tireté). Les spectres

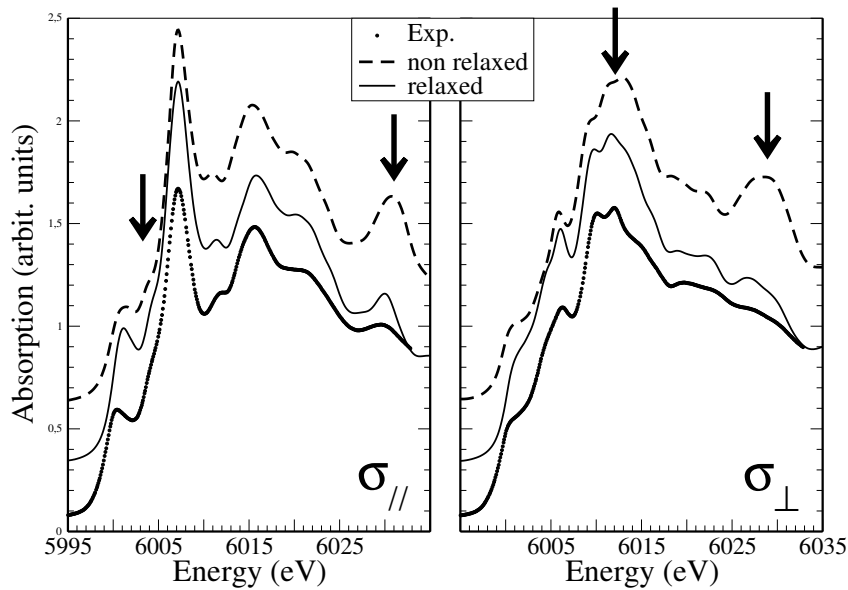


FIG. 8 – *Seuil K du chrome dans le rubis. Comparaison entre spectres expérimentaux et spectres calculés à partir des deux modèles structuraux, relaxé et non relaxé. A gauche: pour une polarisation du faisceau parallèle à l'axe ternaire du cristal. A droite: pour une polarisation du faisceau perpendiculaire 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 σ_{\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 sphère de coordination de l'atome absorbeur. D'autre part, l'accord entre le spectre *relaxé* et l'expérience (pour

σ_{\parallel} comme pour σ_{\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 inclu dans le calcul du potentiel. 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. Le traitement correct de l'état de spin des électrons d du chrome a une incidence non négligeable sur le spectre XANES calculé au seuil K du chrome, essentiellement sur le préseuil.

3.1.2 Fixation du CO dans la myoglobine

Cet exemple entre dans le cadre de la thèse de Mounir Arfaoui, actuellement en cours à l'IMPMC.

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 toxicité²¹. 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.

21. 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_2 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.

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 un hème (voir figure 9). La myoglobine, plus simple que l'hémoglobine, possède une structure tridimensionnelle qui fut la première à être élucidée [27, 28].

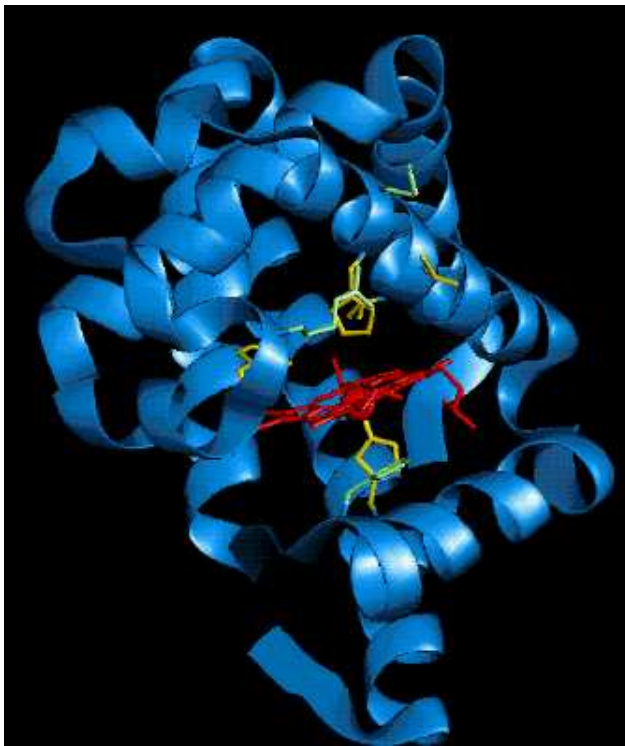


FIG. 9 – *Molécule de myoglobine. La chaîne polypeptidique est représentée sous la forme d'un ruban. Elle est caractérisée par huit segments hélicoïdaux (nommés de A à H par les biochimistes). Elle abrite un hème (en rouge). Les résidus des acides aminés proches de l'hème apparaissent en jaune.*

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 10). Le noyau tétrapyrrolique est un édifice plan.

La carboxymyoglobine est une myoglobine ou une molécule de CO est fixée sur le fer de l'hème. Elle est connue sous le nom générique de MbCO. La figure 11 montre l'environnement du fer de MbCO. Le fer occupe un site de coordinence 6 au maximum. Les quatre premières positions de coordinence sont occupées par les quatre atomes d'azote du noyau tétrapyrrolique, la cinquième position de coordinence est occupée par l'atome d'azote de l'histidine proximale F8 (8ème résidu du segment F de la chaîne polypepti-

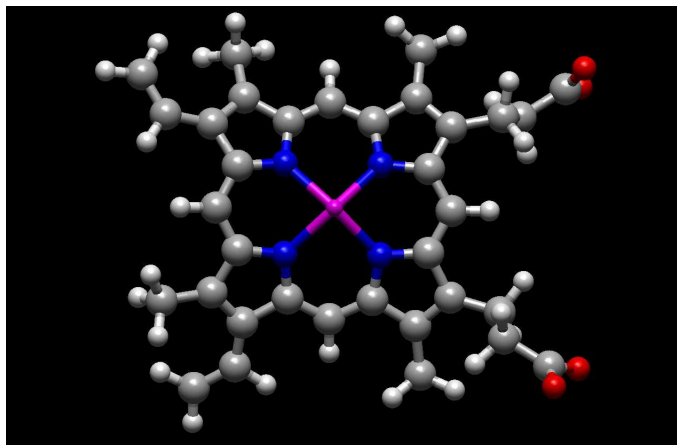


FIG. 10 – Hème (vue de dessus). Fer : magenta. Azote : bleu. Carbone : gris. Hydrogène : gris clair. Oxygène : rouge.

dique). La sixième position est celle du monoxyde de carbone. On appelle α , l'angle entre

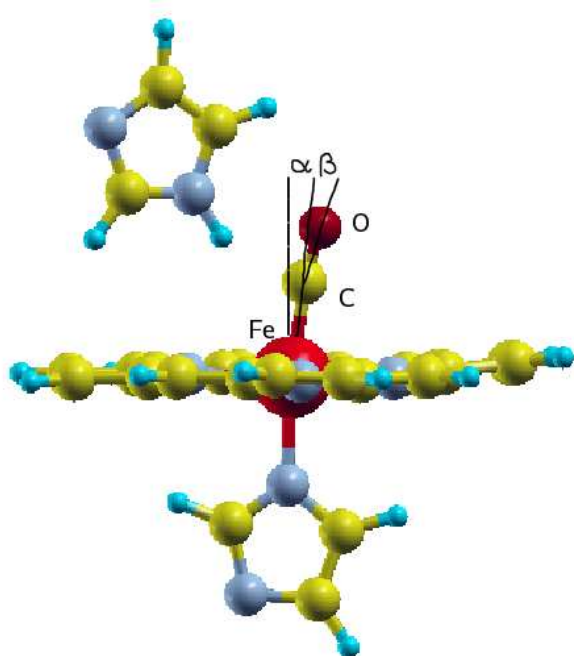


FIG. 11 – Environnement du fer dans la carboxymyoglobine (MbCO). Les extrémités de l'hème ont été remplacées ici par des atomes d'hydrogène. L'histidine proximale (histidine F8) est celle liée au fer, l'histidine proche de l'hème mais non liée à celui-ci est appelée histidine distale (histidine E7).

la normale au plan de l'hème et la direction de la liaison Fe-C et β , l'angle entre la direction de la liaison Fe-C et la direction de la liaison C-O. Par le calcul, nous voulons tester la sensibilité de la spectroscopie XANES aux paramètres structuraux définissant l'environnement proche du fer. Dans le cadre de cours, on se contente d'évaluer l'influence de la distance Fe-C et l'influence de l'angle β sur le spectre XANES enregistré pour une polarisation perpendiculaire au plan de l'hème (voir paragraphe suivant).

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[11, 10]. 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.

Construction de la supercellule Le point de départ d'un calcul de section efficace au seuil K est la construction d'une supercellule. 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 [26]. La structure cristallographique correspondante, référencée sous le nom de 1BZR est disponible sur la PDB (Protein Data Bank). 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 neutre²² (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 11. Ensuite, nous avons inséré ce cluster dans une cellule cubique suffisamment grande (de 18,5 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, σ_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.

Influence de la distance Fe-C Dans le modèle 1BZR, la distance Fe-C est de 1,74 Å. Dans la PDB, il existe un autre modèle pour MbCO déterminé à 100K (modèle 1A6G) dans lequel la distance Fe-C est de 1,82 Å. Nous avons donc effectué deux calculs, le premier à partir du modèle 1BZR et le deuxième toujours à partir du modèle 1BZR, mais en allongeant la distance Fe-C jusqu'à 1,82 Å. Les spectres calculés sont comparés au spectre expérimental (enregistré pour une polarisation perpendiculaire au plan de l'hème) sur la figure 12. On remarque que l'accord entre théorie et expérience est acceptable en ce sens que toutes les structures expérimentales (notées de A' à D) sont assez bien reproduites en termes de position en énergie et d'intensité relative. On s'aperçoit également qu'une diminution de la distance Fe-C de 1,82 Å à 1,74 Å se traduit par une augmentation importante de l'intensité du pic C, qui est faible sur le spectre expérimental, par un préseuil plus prononcé et par une diminution de l'intensité du pic B. Une distance de 1,82 Å donne un meilleur accord avec l'expérience. De plus, on peut en conclure que l'intensité du pic C est directement liée à la distance Fe-C. Ces calculs montrent également que le préseuil montre une grande sensibilité à l'environnement proche du fer. C'est ce que nous allons voir en examinant maintenant l'influence de l'angle β .

Influence de l'angle β La figure 13 compare le préseuil expérimental à des préseuil calculés pour des angles β variant de 6,9° à 15°. Les spectres calculés sont la somme des

22. Le système doit être neutre avant de prendre en compte le trou de cœur.

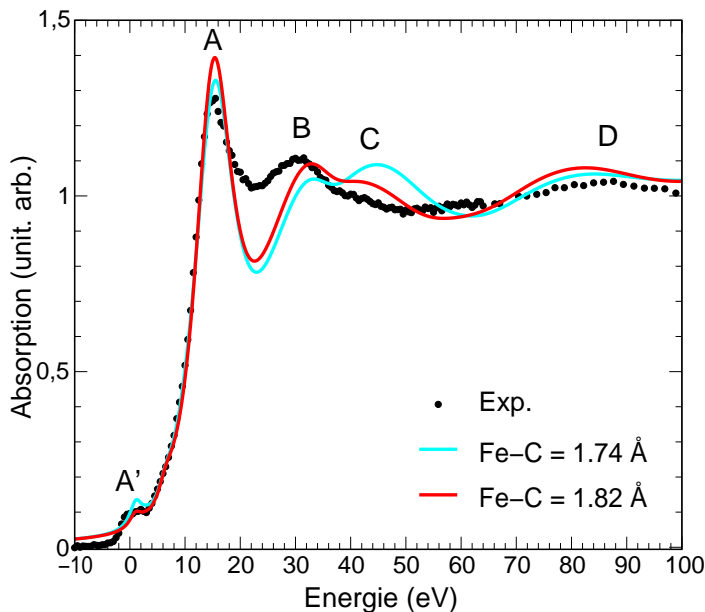


FIG. 12 – *Seuil K du fer dans la myoglobine (polarisation des photons perpendiculaire au plan de l'hème). Comparaison entre spectre expérimental et spectres calculés avec deux distances Fe-C différentes.*

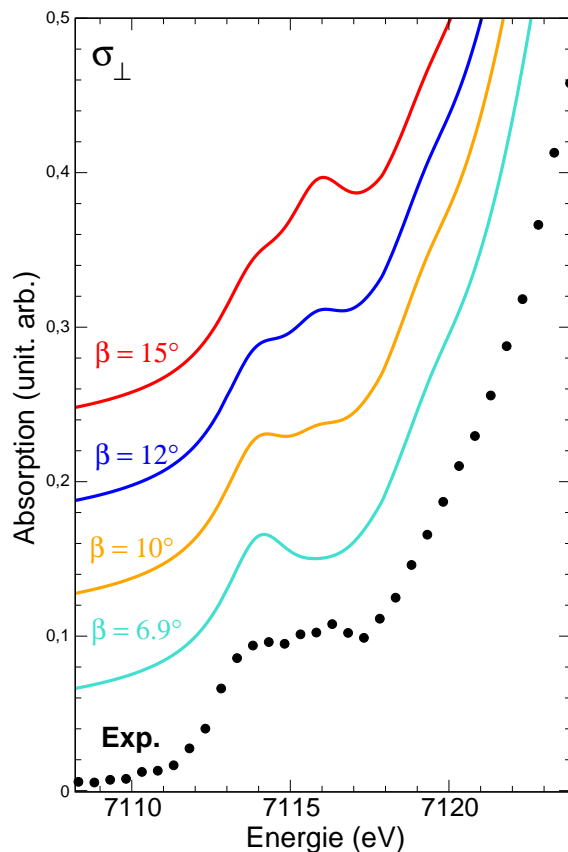


FIG. 13 – *Préseuil K du fer dans la myoglobine (polarisation des photons perpendiculaire au plan de l'hème). Comparaison entre spectre expérimental et spectres calculés avec différents angles β .*

contributions dipolaires et quadripolaires électriques (je reviendrai plus en détail sur le calcul de la section efficace d'absorption dans l'approximation quadripolaire électrique dans la section 3.2). On remarque que si l'angle est trop faible, on ne distingue pas les deux pics caractérisant le préseuil expérimental. Augmenter la valeur de l'angle β a pour effet d'augmenter l'intensité du deuxième pic. On obtient un bon accord avec le spectre expérimental pour un angle β de 10° environ. Nous avons constaté que l'analyse du préseuil permet de déterminer l'angle β avec plus de précision que l'analyse des structures du seuil.

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.

3.2 Information électronique en termes d'hybridation : étude détaillée d'un préseuil

Dans cette troisième et dernière application, nous allons analyser, grâce aux calculs monoélectroniques, les structures d'un préseuil relativement complexe, dans un composé

de structure cristallographique simple : le préseuil K du titane dans SrTiO_3 .

3.3 Structure cristallographique de SrTiO_3 et expériences sur monocristal

SrTiO_3 est une pérovskite cubique à l'ambiante, elle cristallise dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Les atomes d'oxygène occupent des sites de symétrie D_{4h} (ou $\frac{4}{m}mm$) et les atomes de strontium et de titane des sites de symétrie O_h (ou $m\bar{3}m$). Ainsi le site du titane est au centre d'un octaèdre parfait d'oxygènes (voir figure 14). La figure 15

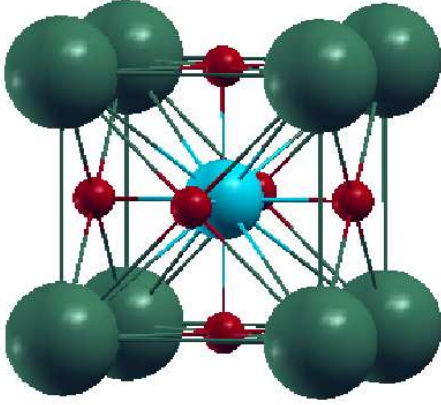


FIG. 14 – Structure cristallographique de la pérovskite cubique SrTiO_3 .

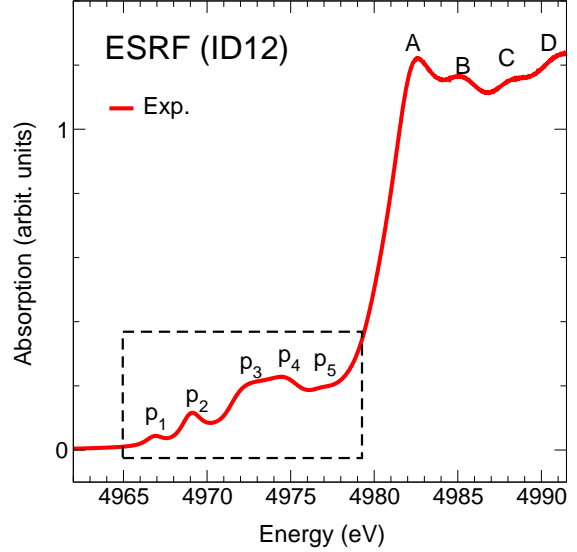


FIG. 15 – Spectre XANES expérimental enregistré au seuil K du titane dans SrTiO_3 .

montre le spectre expérimental (isotrope) enregistré au seuil K du titane sur la ligne ID12 de l'ESRF, à partir d'un échantillon monocristallin. Le spectre présente de nombreuses structures, spécialement dans le préseuil, dont on a fait un zoom sur la figure 16. Comme les expériences ont été réalisées sur monocristal, on a pu mesurer le signal dichroïque aussi appelé XNLD (X-ray Natural Linear Dichroism). Bien qu'étant cubique, SrTiO_3 présente une dépendance angulaire en absorption des rayons X mais exclusivement dans le préseuil. Le préseuil est le siège de transitions dipolaires ET quadrupolaires électriques au seuil K des éléments de transitions $3d$. La section efficace d'absorption est alors donnée, pour un matériau non magnétique par l'équation 40 :

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2\alpha\hbar\omega \sum_f \left(|\langle \psi_f | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2 + \frac{1}{4} |\langle \psi_f | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2 \right) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (40)$$

Seules les transitions dipolaires électriques, appelées également transitions E_1 , sont isotropes dans un composé cubique car la section efficace d'absorption dans l'approximation dipolaire électrique se met sous la forme d'un tenseur cartésien de rang 2. En revanche, la section efficace d'absorption dans l'approximation quadrupolaire électrique (on parle aussi de transitions E_2) est un tenseur cartésien de rang 4, qui n'est aucunement isotrope même

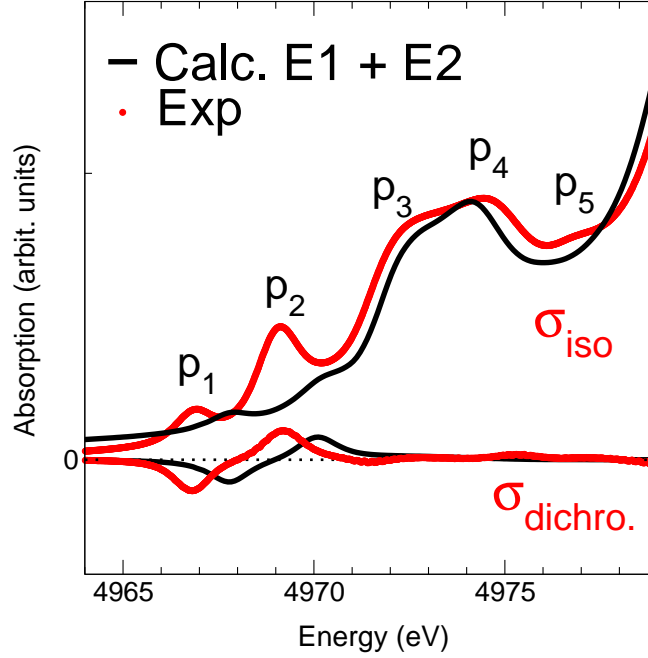


FIG. 16 – Spectres isotrope et dichroïque au seuil K du titane dans $SrTiO_3$. Comparaison entre expériences et calculs.

dans le système cubique. La théorie des groupes nous dit que dans un composé cubique l'on peut obtenir une dépendance angulaire maximale des transitions E_2 si l'on oriente le monocristal de façon à ce que le vecteur d'onde du faisceau incident soit parallèle à la direction $[110]$ du cristal. Le signal dichroïque s'obtient alors en soustrayant les spectres mesurés avec une polarisation du faisceau incident parallèle à $[\bar{1}10]$ et avec une polarisation parallèle à $[001]$. C'est à cette différence de spectres que correspond le signal appelé $\sigma_{\text{dichro.}}$ de la figure 16. Le spectre σ_{iso} est, quant à lui, obtenu en faisant la combinaison linéaire suivante :

$$\sigma_{\text{iso}} = \frac{2 \sigma(\varepsilon \parallel [\bar{1}10]) + 3 \sigma(\varepsilon \parallel [001])}{5}. \quad (41)$$

Ces mesures dichroïques montrent donc clairement que les transitions quadripolaires électriques sont impliquées seulement dans les pics p_1 et p_2 , les pics p_3 et p_4 étant purement dipolaires électriques (pas de dépendance angulaire observée dans la gamme d'énergie correspondante).

3.4 Simulations du préseuil

Sur la figure 16 sont également représentés les spectres calculés. Ils ont été obtenus avec une supercellule $3 \times 3 \times 3$ (135 atomes), un *cutoff* de 80 Ry, en un seul point \mathbf{k} pour la densité de charge et avec 27 points \mathbf{k} pour la section efficace d'absorption. On peut se demander s'il est raisonnable de calculer les transitions E_2 (soit $1s \rightarrow 3d$) avec une approche monoélectronique. Le titane est *a priori* un cas favorable : avec une charge formelle 4+ les orbitales d du titane sont vides donc, lorsque le photoélectron est éjecté vers ces niveaux liés, il se retrouve *a priori* seul. Donc on peut supposer que les interactions entre électrons de la couche d sont faibles et qu'une description des corrélations électroniques dans l'approximation LDA peut convenir. On remarque que le calcul reproduit les quatre

premiers pics, de p_1 à p_4 et que l'intensité du signal dichroïque calculé est en très bon accord avec le signal expérimental correspondant. Cependant, le calcul présente un certain nombre de désaccords avec l'expérience :

- (i) les positions des deux premiers pics, p_1 et p_2 ,
- (ii) l'intensité du pic p_2 ,
- (iii) le pic p_4 trop prononcé et l'absence du pic p_5 .

Malgré ces désaccords, les calculs monoélectroniques permettent de comprendre précisément l'origine des 5 pics. C'est ce que nous allons voir maintenant.

Décomposition des contributions E_1 et E_2 La figure 17 montre la décomposition du spectre calculé total en contributions purement dipolaire électrique (E_1) et purement quadripolaire électrique (E_2). Comme le montrait le spectre expérimental dichroïque, les

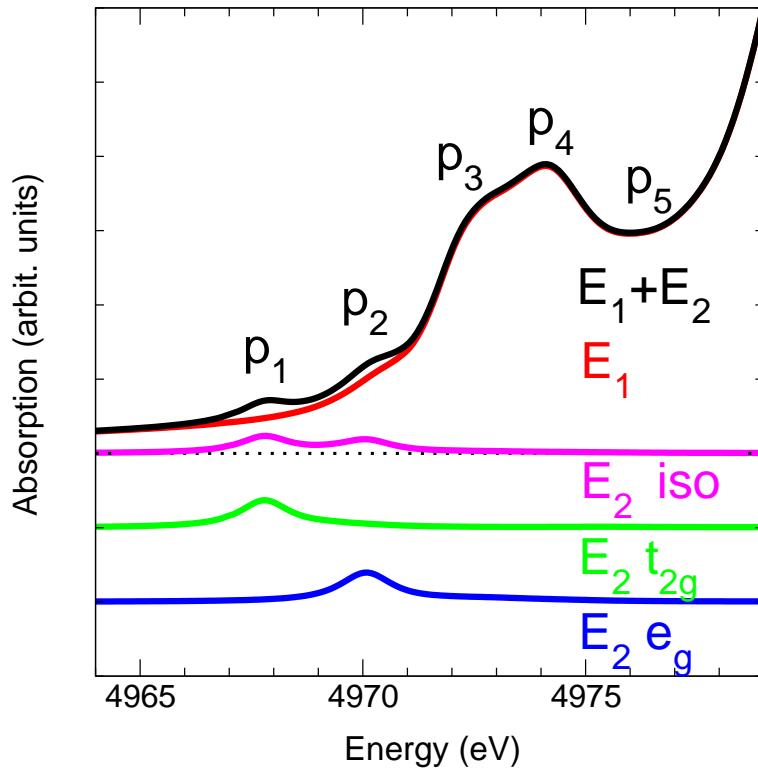


FIG. 17 – Spectres calculés au seuil K du titane dans $SrTiO_3$. Décomposition des contributions des transitions dipolaires (E_1) et quadripolaires (E_2) électriques.

calculs indiquent clairement que les contributions E_2 n'interviennent qu'au niveau des pics p_1 et p_2 . Les calculs montrent de plus que le pic p_1 n'est dû qu'à des transitions E_2 et le pic p_2 majoritairement à des transitions E_2 . En effet, on observe une très légère contribution E_1 au niveau du pic p_2 sur le spectre rouge.

Le signal isotrope E_2 comprend deux contributions distinctes relatives aux courbes verte et bleue (selon la combinaison linéaire donnée dans l'équation 41). La courbe verte correspond à une polarisation du faisceau incident selon la direction $[\bar{1}10]$ du cristal et la bleue, à une polarisation parallèle à $[001]$ le vecteur d'onde étant selon la direction $[110]$. D'autre part, le titane est dans un octaèdre parfait (symétrie O_h), ses orbitales $3d$ sont splittées en orbitales t_{2g} et e_g . Compte-tenu de la géométrie de l'orientation du cristal

lors des expériences d'absorption, il apparaît clairement que l'on sonde les orbitales t_{2g} quand la polarisation est parallèle à $[\bar{1}10]$ et les orbitales e_g quand elle est selon $[001]$ (voir aussi cours d'Yves Joly avec l'exemple sur le rutile TiO_2). Ainsi, les pics p_1 et p_2 sont dus respectivement à des transitions $1s \rightarrow 3d-t_{2g}$ et $1s \rightarrow 3d-e_g$ du titane absorbant.

Effets du trou de cœur La figure 18 montre les effets du trou de cœur sur le préseuil. Alors que le trou $1s$ a peu d'effets sur les transitions dipolaires électriques (les pics p_3 et p_4 sont peu modifiés par la présence du trou de cœur)²³, les transitions E_2 subissent un décalage vers les basses énergies d'environ 2,5 eV et une augmentation d'intensité. Un

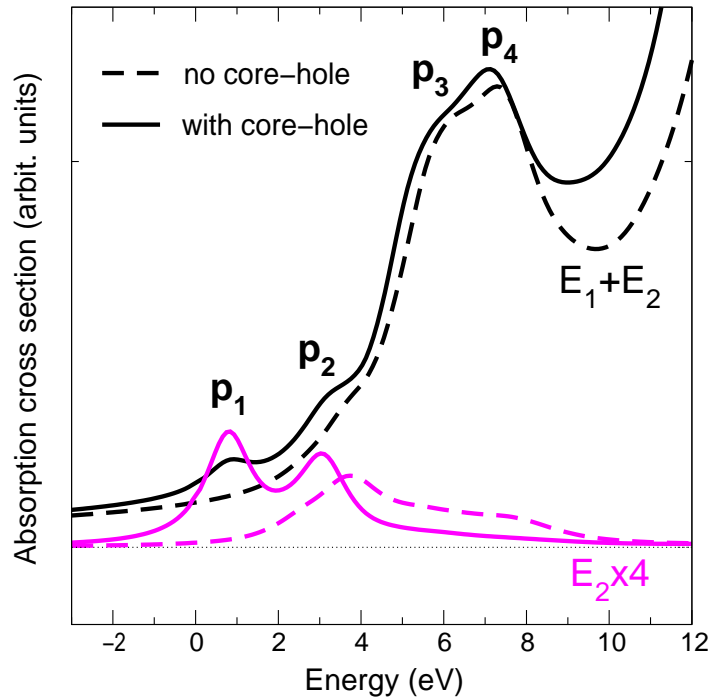


FIG. 18 – Effets du trou de cœur sur les spectres calculés au seuil K du titane dans SrTiO_3 .

autre effet apparaît dans la forme des transitions e_g (celles de plus haute énergie) : sous l'effet du trou, elles sont plus localisées.

En comparant avec l'expérience (fig. 16), nous avons vu que les deux pics p_1 et p_2 calculés étaient trop haut en énergie. Ce que nous montre de façon complémentaire la figure 18, c'est que les effets du trou $1s$, tels qu'ils sont calculés par l'approche monoélectronique, ne sont pas assez prononcés pour donner une position en énergie en bon accord avec le spectre expérimental. En d'autres termes, l'approche monoélectronique utilisée écranter trop le trou de cœur. C'est un défaut de la LDA. Dans le cas du rutile TiO_2 , présenté par Yves Joly, ce relatif échec des méthodes monoélectroniques n'est pas mis en évidence, pour la simple raison que le programme utilisé (FDMNES), n'étant pas autocohérent, autorise en quelque sorte le fit de la charge d'écran du trou de cœur, d'où l'excellent accord avec l'expérience obtenu. Dans le cas d'une approche SCF, la seule solution pour remédier à ce problème de position des niveaux $3d$ dans le préseuil est d'aller au delà de la DFT-LDA

²³. On est ici dans une situation très différente du seuil K de Si dans le quartz où les effets du trou de cœur ont un effet majeur.

de manière à effectuer un écrantage dynamique du trou. C'est ce que proposent les approches TD-DFT (Time Dependent DFT) ou Bethe-Salpeter. Des simulations du préseuil de TiO_2 -rutile ont été réalisées en résolvant l'équation de Bethe-Salpeter et montrent que les pics calculés E_2 sont en parfait accord avec l'expérience [46].

Examen des densités d'états vides partielles et locales Pour aller plus loin dans l'analyse des pics du préseuil, un examen des densités d'états partielles peut s'avérer très utile, dans la mesure où la section efficace d'absorption calculée ressemble aux densités d'états (DOS) vides partielles. En effet, contrairement à la section efficace, le calcul des DOS partielles dépend très fortement de la méthode monoélectronique. Pour illustrer ce point, je renvoie le lecteur à l'exemple donné dans l'annexe de ce cours. Il est montré dans l'annexe que la section efficace d'absorption peut se factoriser en un terme électronique (DOS partielle) et un terme atomique (élément de matrice radial). Ainsi, si le terme atomique ne dépend pas trop de l'énergie, les transitions dipolaires électrique d'un seuil K du titane peuvent être comparées à la densité d'états p vide du titane dans SrTiO_3 , en toute rigueur quand il y a un trou sur le niveau $1s$.

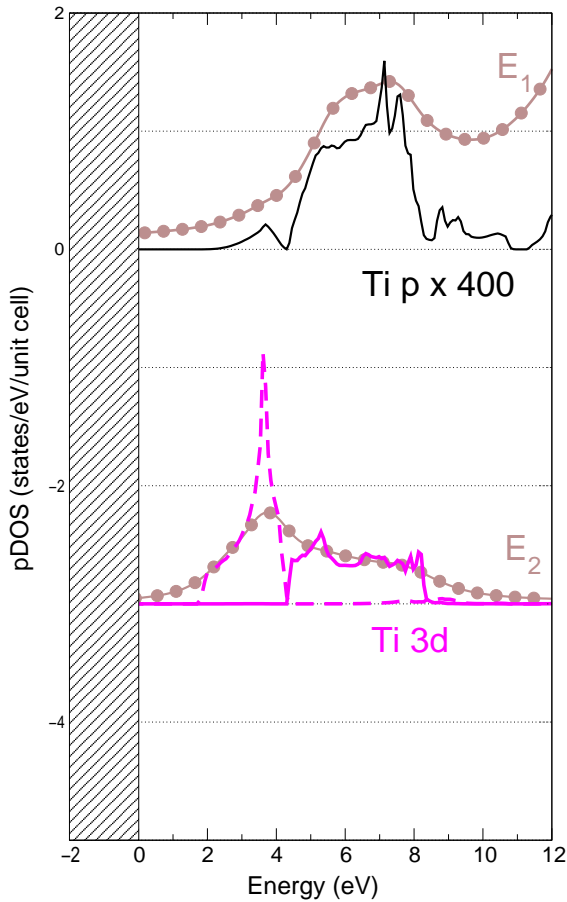


FIG. 19 – Comparaison entre les sections efficaces d'absorption E_1 et E_2 calculées sans trou de cœur avec les DOS partielles correspondantes.

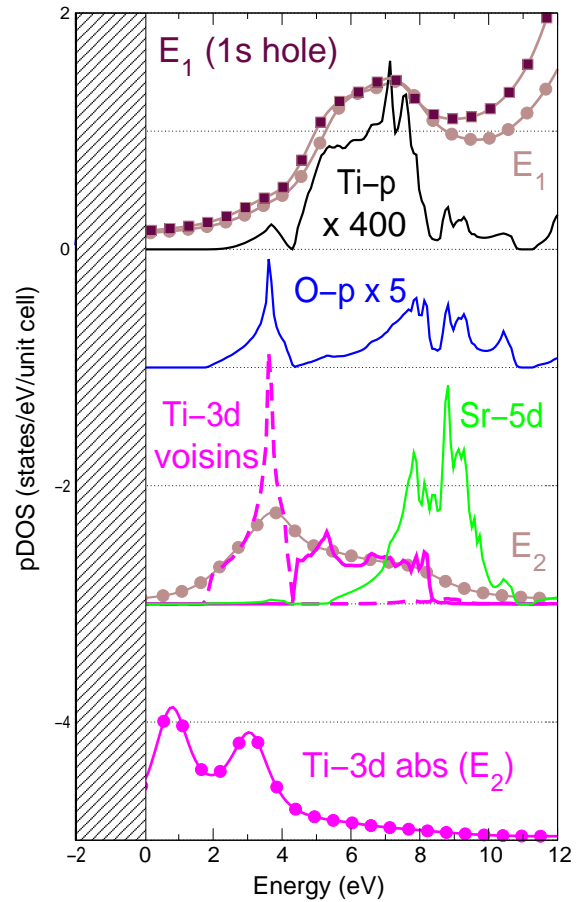


FIG. 20 – DOS vides partielles calculées sans trou de cœur mettant en évidence les hybridations donnant lieu aux différents pics du préseuil K du titane dans SrTiO_3 .

La figure 19 compare les DOS vides p et d du titane (calculées sans trou) aux sections

efficaces d'absorption correspondantes (également calculées sans trou). Le bas de bande de conduction est essentiellement constitué d'états d vides du titane, donc il a fallu multiplier les DOS p du titane par 400 pour effectuer la comparaison. L'objectif de cette figure est de montrer que l'approche en ondes planes et pseudopotentiels utilisées donne un bonne concordance entre les DOS partielles et les sections efficaces d'absorption, la différence entre les deux n'étant liée qu'à un effet de convolution par une lorentzienne. Le calcul des DOS ne permet pas en revanche de connaître la proportion des transition E_1 et E_2 dans le préseuil. C'est le rôle essentiel du terme atomique dans l'expression factorisée de la section efficace d'absorption.

La figure 20 présente toutes les DOS partielles permettant l'analyse des 5 pics en termes d'hybridation d'orbitales. Tout d'abord, j'ai reporté sur la partie haute de la figure, les spectres E_1 calculés avec et sans trou de cœur pour souligner de nouveau qu'ils sont très similaires et donc affirmer que nous pouvons poursuivre l'analyse des pics p_3 et p_4 en se basant sur les DOS p du titane calculées sans trou.

Premièrement, il faut remarquer que les DOS p du titane (qu'il soit absorbeur ou non) sont situées aux mêmes énergies que les DOS $3d-e_g$ du titane non absorbeur. A ces mêmes énergies, on a une contribution non-négligeable de DOS p de l'oxygène. Cela montre que les pics p_3 et p_4 sont dus à des transitions $1s$ vers les p du titane absorbeur et que ces orbitales p du titane sont hybridées avec les $3d-e_g$ des titanes voisins via les DOS p de l'oxygène. Les pics p_3 et p_4 sont donc liés à des effets de moyenne distance, contrairement aux pics p_1 et p_2 , qui sont des effets purement localisés sur le titane absorbeur en symétrie octaédrique.

Concernant le pic p_2 , on a vu qu'il contenait une faible proportion dipolaire électrique. En effet ici, on voit une petite contribution de DOS p du titane, qui est hybridée avec les $3d-t_{2g}$ des titanes voisins via à nouveau les p de l'oxygène.

Légèrement à droite du pic p_4 , on a une forte contribution des orbitales $5d$ du strontium. Il y a donc ici une contribution de moyenne distance caractérisée par une hybridation des orbitales p du titane absorbeur avec les $5d$ de Sr via les p de l'oxygène. Des calculs complémentaires ont montré que la position des $5d$ de Sr étaient sous-estimée et devrait se trouver au niveau du pic absent dans le calcul, à savoir le pic p_5 . Des corrections pleinement relativistes pourraient améliorer ce défaut du calcul, ou alors sommes-nous peut-être à nouveau en présence d'une limite de la DFT-LDA qui n'est pas adaptée à la description des états d en général.

La dernière information qu'apporte cette figure est qu'il y a une forte densité d'états d du titane absorbeur au niveau du pic p_2 qui ne peut pas s'hybrider avec les p du titane car le site est centrosymétrique. Nous allons voir dans la paragraphe suivant que si l'on rompt la symétrie d'inversion, on autorise l'hybridation $p-d$ locale sur le site de l'atome absorbeur et l'on augmente l'intensité de p_2 .

Effet du déplacement du titane de son site, rupture de la centrosymétrie La figure 21 présente des simulations effectuées avec des atomes de titane déplacés de leur site d'origine selon la direction $[111]$. Ce déplacement est noté ΔR (la situation $\Delta R = 0$ correspond aux calculs présentés jusqu'ici). Quand on déplace le titane de son site O_h , la symétrie d'inversion n'est plus conservée, le mélange des orbitales p et d du titane absorbeur se produit, provoquant une augmentation de l'intensité du pic p_2 . Le spectre expérimental présente une intensité beaucoup plus forte pour p_2 que le spectre calculé avec Ti au centre. Donc deux interprétations s'offrent à nous: soit le titane n'est pas

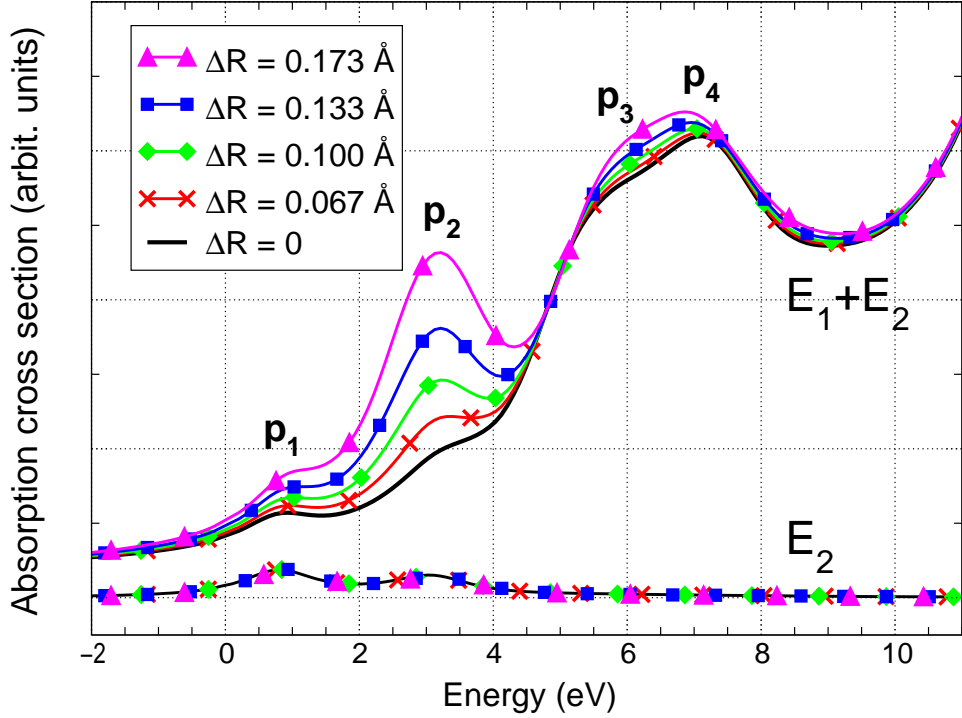


FIG. 21 – *Effet du déplacement du titane de son site sur les spectres au seuil K du titane dans $SrTiO_3$.*

rigoureusement au centre, soit l'intensité observée de p_2 est en grande partie due aux vibrations atomiques du titane. Pour trancher sur cette question, il serait intéressant d'effectuer des mesures à très basse température. Malheureusement, à basse température, $SrTiO_3$ n'est plus dans la phase cubique...

Bilan Le tableau 3 résume les résultats obtenus en donnant l'origine des 5 pics du préseuil K expérimental du titane dans $SrTiO_3$. Nos calculs ont également permis de comprendre la raison des trois désaccords énumérés dans la section 3.4 :

(i) les positions en énergie surestimées des deux premiers pics, p_1 et p_2 illustrent une limite de la DFT-LDA dans sa capacité à modéliser correctement l'interaction électron-trou quand les transitions impliquées sont de nature quadripolaire électrique,

(ii) l'intensité trop faible du pic p_2 provient du fait que dans le calcul le titane est figé dans un site de symétrie O_h ; le XANES est peut-être sensible, à cette énergie, aux vibrations de réseau, donnant lieu sur le spectre expérimental, mesuré à l'ambiante, à un pic p_2 nettement plus intense, ou alors s'agit-il d'un désordre statique de position des atomes de titane, la question reste ouverte...

(iii) l'absence apparente du pic p_5 vient du fait qu'il implique des orbitales $5d$ du strontium, qui, trop basses en énergie dans le calcul, contribuent de façon erronée au pic p_4 théorique.

Pour ce dernier point, nous sommes peut-être de nouveau en présence d'une limite de la DFT-LDA.

Les limites de la DFT-LDA ne se manifestent, en définitive, que lorsque l'on veut analyser finement un spectre. Dans de nombreux cas, cette théorie pourtant dédiée à l'état fondamental donne des résultats tout-à-fait satisfaisants. J'invite cependant le lecteur à

TAB. 3 – *Origine des 5 pics du préseuil K du titane dans SrTiO₃*

pic	origine
p ₁	- transition E ₂ uniquement → effet local et de trou profond
p ₂	- transition E ₂ → effet local et de trou profond - très faible contribution E ₁ → effet de moyenne distance : hybridation Ti <i>p</i> abs - Ti 3 <i>d-t_{2g}</i> voisins - importante contribution E ₁ → effet local : hybridation <i>p-d</i> de Ti-abs due au couplage vibronique ou à un titane pas rigoureusement en site O _h
p ₃	- transition E ₁ uniquement → effet de moyenne distance : hybridation entre Ti <i>p</i> (absorbeur) et Ti3 <i>d-e_g</i> (voisins) via O <i>p</i>
p ₄	idem à p ₃
p ₅	- transition E ₁ uniquement → effet de moyenne distance : hybridation entre Ti <i>p</i> (absorbeur) et Sr 5 <i>d</i> via O <i>p</i>

suivre les évolutions en cours sur la TD-DFT ou l'équation de Bethe-Salpeter qui sont deux voies de recherche actuelle très prometteuses pour modéliser les spectroscopies telles que le XANES.

4 Annexe : DOS et XANES

Dans cette annexe, on s'intéresse à la relation étroite qui existe entre un spectre XANES et un calcul de densité d'états partielle. Comme la règle de sélection dipolaire électrique ($\Delta\ell = \pm 1$) gouverne les transitions électroniques mises en jeu en spectroscopie d'absorption des rayons X (préseuil exclu), un spectre XANES enregistré 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 1*s*. Ainsi souvent dans la littérature, comme première approche, on compare les spectres expérimentaux à des calculs de densité d'états vides, locales et partielles (appelées indifféremment DOS, LDOS, PDOS ou LPDOS). Contrairement à la section efficace d'absorption, ces grandeurs sont calculées par tous les logiciels de calcul *ab initio* de structures électroniques.

Dans la suite, nous allons établir la relation mathématique entre les DOS partielles et la section efficace d'absorption (Eq. 22). Puis nous allons montrer que l'interprétation du XANES par les DOS partielles peut s'avérer ambiguë, voire erronée. Mais avant cela, rappelons brièvement ce qu'on appelle densité d'états.

4.1 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. 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

$$n(E) = \sum_n \int_{BZ} \frac{d^3k}{4\pi^3} \delta(E - \epsilon_n(\mathbf{k})), \quad (42)$$

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.42) sur une certaine orbitale d'un atome donné.

4.2 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. 22) 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

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (43)$$

Dans cette équation (Eq.43), 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.22) 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 :

$$\sigma(E) = 4\pi^2 \alpha_0 \hbar \omega \sum_{n,\mathbf{k}} |M_{n,\mathbf{k}}|^2 \delta(E - \epsilon_{n,\mathbf{k}}), \quad (44)$$

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 (44) 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 :

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m} \phi_{\ell m}^n(r) Y_{\ell}^m(\hat{r}). \quad (45)$$

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'écrit²⁴ :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \phi_{\ell_0}^i(r) Y_{\ell_0}^{m_0}(\hat{r}), \quad (46)$$

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 :

$$\hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} = \frac{4\pi}{3} r \sum_{\mu} Y_1^{\mu*}(\hat{\varepsilon}) Y_1^{\mu}(\hat{r}) \quad (47)$$

Introduisant les relations (45), (46) et (47) dans $M_{n,\mathbf{k}}$, on arrive à

$$M_{n,\mathbf{k}} = \frac{4\pi}{3} \sum_{\mu} Y_1^{\mu*}(\hat{\varepsilon}) \sum_{\ell m} \int_0^{R_c} r^3 \phi_{\ell m}^n(r) \phi_{\ell_0}^i(r) dr \int Y_{\ell}^{m*}(\hat{r}) Y_{\ell_0}^{m_0}(\hat{r}) Y_1^{\mu}(\hat{r}) d\Omega. \quad (48)$$

L'intégrale sur les angles est un coefficient de Gaunt (voir pages 11-12 dans Ref.[50]), défini par

$$\begin{aligned} C_{\ell' m', \ell'' m''}^{\ell m} &= \int Y_{\ell}^{m*}(\hat{r}) Y_{\ell'}^{m'}(\hat{r}) Y_{\ell''}^{m''}(\hat{r}) d\Omega \\ &= (-1)^m \sqrt{\frac{(2\ell+1)(2\ell'+1)(2\ell''+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} \ell & \ell' & \ell'' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & \ell' & \ell'' \\ -m & m' & m'' \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (49)$$

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

$$\ell + \ell' + \ell'' = 2n \quad (n \text{ entier naturel}) \quad (50)$$

et les inégalités triangulaires

$$|\ell - \ell'| \leq \ell'' \leq \ell + \ell', \quad |\ell'' - \ell| \leq \ell' \leq \ell + \ell'', \quad |\ell' - \ell''| \leq \ell \leq \ell' + \ell''. \quad (51)$$

Compte tenu de ces conditions (Eq.50 et Eq.51), ℓ , dans l'équation (48), ne peut prendre que deux valeurs possibles²⁵: $\ell_0 - 1$ et $\ell_0 + 1$. Les éléments de matrice se mettent maintenant sous la forme :

$$M_{n,\mathbf{k}} = \frac{4\pi}{3} \sum_{\mu} Y_1^{\mu*}(\hat{\varepsilon}) \sum_m \left[C_{\ell_0 m_0, 1\mu}^{\ell_0-1 m} \langle \phi_{\ell_0-1 m}^n | r | \phi_{\ell_0}^i \rangle + C_{\ell_0 m_0, 1\mu}^{\ell_0+1 m} \langle \phi_{\ell_0+1 m}^n | r | \phi_{\ell_0}^i \rangle \right]. \quad (52)$$

Pour calculer les coefficients de Gaunt, on utilise successivement les deux relations suivantes (Ref.[50], pages 33 et 31) :

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

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

$$\begin{pmatrix} \ell+1 & \ell & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{\ell-1} \sqrt{\frac{\ell+1}{(2\ell+3)(2\ell+1)}}, \quad (53)$$

$$\begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} = \frac{(-1)^{\ell_1-\ell_2-m}}{2\ell+1} (\ell_1 m_1 \ell_2 m_2 | \ell - m), \quad (54)$$

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

$$M_{n,\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_{\mu} Y_1^{\mu*}(\hat{\varepsilon}) \times \quad (55)$$

$$\left[\sqrt{\frac{\ell_0}{2\ell_0-1}} \sum_m (\ell_0 m_0 \ 1\mu | \ell_0 - 1 \ m) \langle \phi_{\ell_0-1}^n \ m | r | \phi_{\ell_0}^i \rangle + \quad (56)$$

$$\sqrt{\frac{\ell_0+1}{2\ell_0+3}} \sum_m (\ell_0 m_0 \ 1\mu | \ell_0 + 1 \ m) \langle \phi_{\ell_0+1}^n \ m | r | \phi_{\ell_0}^i \rangle \right]. \quad (57)$$

Pour calculer $\sigma(E)$ (Eq.44), 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.[50], page 5) définie par

$$\int Y_{\lambda}^{\mu*}(\hat{\varepsilon}) Y_{\lambda'}^{\mu'}(\hat{\varepsilon}) d\Omega = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\mu\mu'}, \quad (58)$$

ce qui permet ensuite d'utiliser la propriété suivante (Ref.[50], page 31) pour calculer $|M_{n,\mathbf{k}}|^2$

$$\sum_{m_1 m_2} (\ell_1 m_1 \ell_2 m_2 | \ell m) (\ell_1 m_1 \ell_2 m_2 | \ell' m') = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}. \quad (59)$$

La section efficace d'absorption pour une poudre²⁶ est donc proportionnelle à

$$\begin{aligned} \sigma(E) &\propto \frac{\ell_0}{2\ell_0-1} \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_m |\langle \phi_{\ell_0-1}^n \ m | r | \phi_{\ell_0}^i \rangle|^2 \delta(E - \epsilon_{n\mathbf{k}}) \\ &+ \frac{\ell_0+1}{2\ell_0+3} \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_m |\langle \phi_{\ell_0+1}^n \ m | r | \phi_{\ell_0}^i \rangle|^2 \delta(E - \epsilon_{n\mathbf{k}}). \end{aligned} \quad (60)$$

Si le potentiel dans les sphères est à **symétrie sphérique**, on peut développer les fonctions d'onde dans les sphères sous la forme (Ref. [2], page 197)

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m} \phi_{\ell m}^n(r) Y_{\ell}^m(\hat{r}) = \sum_{\ell m} A_{\ell m}^n \phi_{\ell}^n(r) Y_{\ell}^m(\hat{r}), \quad (61)$$

²⁶. 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 $\ell_0 + 1$.

où les fonctions ϕ_ℓ^n sont solutions de l'équation de Schrödinger radiale²⁷.

On arrive ainsi à une expression factorisée de la section efficace d'absorption (Eq.60), semblable à celle obtenue par Müller et Wilkins en 1984 [35] (souvent citée dans la littérature),

$$\sigma(E) \propto \frac{\ell_0}{2\ell_0 - 1} n_{\ell_0-1} r_{\ell_0-1}^2 + \frac{\ell_0 + 1}{2\ell_0 + 3} n_{\ell_0+1} r_{\ell_0+1}^2. \quad (62)$$

• 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 :

$$n_\ell(E) = \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_m |\langle Y_\ell^m | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle|^2 \delta(E - \epsilon_{n,\mathbf{k}}), \quad (63)$$

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

$$\langle Y_\ell^m | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle = A_{\ell m}^n \phi_\ell^n(r). \quad (64)$$

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

$$r_\ell(E) = \frac{\langle \phi_\ell^n | r | \phi_{\ell_0}^i \rangle}{\sqrt{|\langle \phi_\ell^n | \phi_\ell^n \rangle|}}, \quad (65)$$

où, tout comme la fonction d'onde de cœur, les fonctions ϕ_ℓ ϕ_ℓ 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 2.2, l'expression factorisée s'obtient facilement à partir des équation (31) et (32). Ainsi pour un seuil K , en ne considérant qu'un seul projecteur par canal, on a :

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2 \alpha_0 \hbar \omega \underbrace{\sum_m \sum_f |\langle \tilde{\psi}_f | \tilde{p}_{\mathbf{R}_0, 1, m} \rangle|^2}_{\text{LDOS}} \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \underbrace{|\langle \phi_{\mathbf{R}_0, 1, m} | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | \phi^{1s} \rangle|^2}_{\text{terme atomique}}. \quad (66)$$

27. L'équation de Schrödinger radiale pour les fonctions ϕ_ℓ s'écrit

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

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.

La valeur de m est conditionnée par la direction de $\hat{\epsilon}$ 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).

4.3 Dépendance en énergie des éléments de matrice radiaux

Récemment, Mo et Ching [32] ont calculé, par une méthode LCAO-orthogonalisée [9], les seuils K et $L_{2,3}$ du silicium et le seuil K de l'oxygène dans le quartz α et la stishovite²⁸. 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 22. L'accord entre théorie et expérience est très bon aux deux

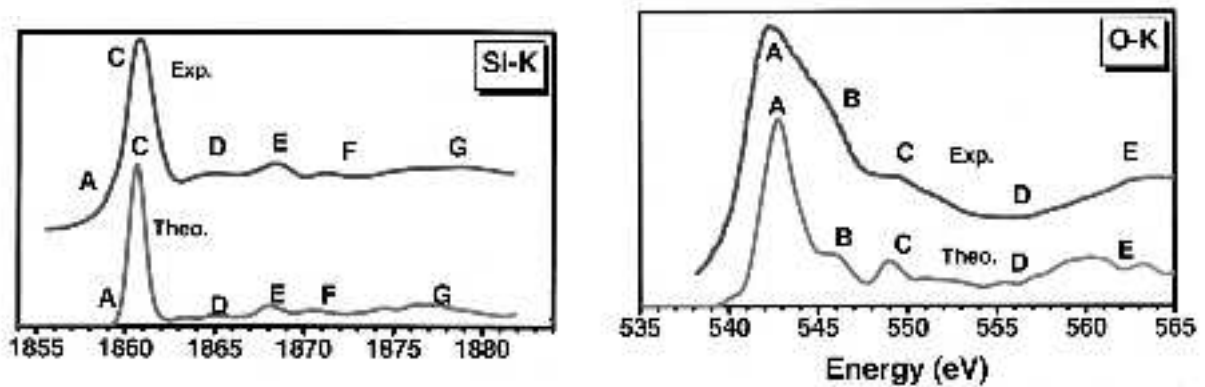


FIG. 22 – Comparaison entre spectre XANES expérimentaux et calculés par une approche LCAO dans le quartz α : Seuil K du silicium (à gauche) et seuil K de l'oxygène à droite. Figures extraites de Ref.[32].

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

Maintenant, regardons seulement les DOS (figure 23), pour déterminer la dépendance en énergie des éléments de matrice. On s'aperçoit que la densité d'états p vides du silicium (figure 23 à gauche) est très semblable au spectre XANES théorique correspondant (figure 22 à gauche). Les auteurs de cette étude [32] 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 22 droite) ne ressemble en rien au spectre théorique (figure 22 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?...

Nous avons calculé les densités d'états p du silicium et de l'oxygène dans le quartz α avec le code PARATEC [48]. Ces calculs ont été réalisés avec les mêmes supercellules

²⁸. La stishovite est une phase haute pression de SiO_2 , où le silicium est en coordinence 6.

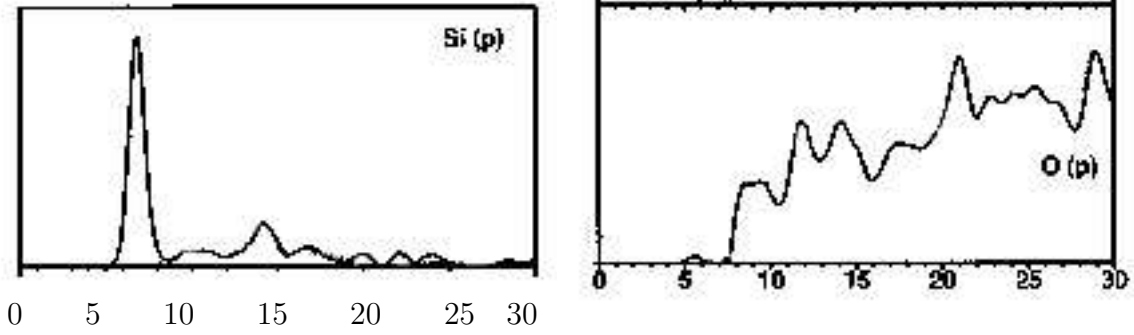


FIG. 23 – Calculs LCAO de LPDOS. A gauche : Densité d'états p vide du silicium excité. A droite : Densité d'états p vide de l'oxygène excité. Figure extraites de Ref.[32].

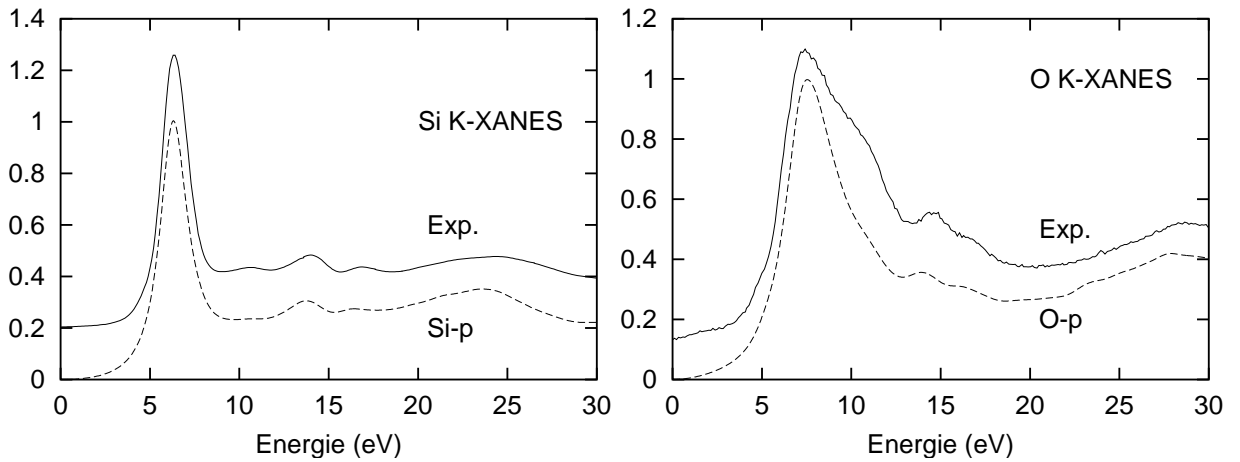


FIG. 24 – Calculs PAW en pseudopotentiels de LPDOS. A gauche : Densité d'états p vide du silicium excité. A droite : Densité d'états p vide de l'oxygène excité.

que celles utilisées par Mo et Ching [32]. Les résultats²⁹ sont présentés sur la figure 24. L'accord théorie-expérience est aussi bon que celui obtenu par Mo et Ching sur la figure 22. 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

$$|\langle \phi_\ell^n | r | \phi_{\ell_0}^i \rangle|^2 \quad (67)$$

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

²⁹. Le seuil K de l'oxygène a été enregistré sur la ligne SA72 de Super-ACO du LURE à ORSAY.

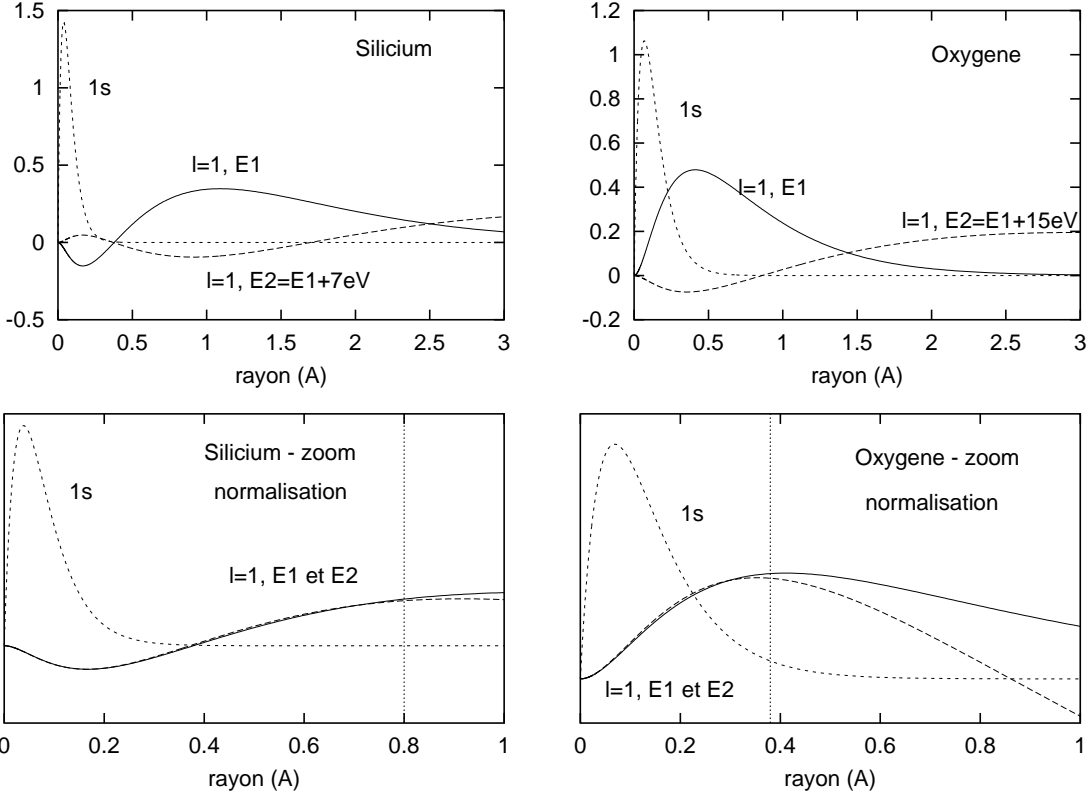


FIG. 25 – Fonctions d’onde partielles du silicium (à gauche) et de l’oxygène (à droite), sous la forme $r\phi_\ell^n(r)$ en fonction du rayon exprimé en Å. Les graphes du haut représentent la fonction d’onde $1s$ et deux fonctions d’onde p prises à des énergies différentes, E_1 et E_2 : $E_1 - E_2 = 7$ 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 (≈ 0.8 Å pour Si et ≈ 0.4 Å 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.67) ne dépendent plus trop de l’indice de bande n , donc de l’énergie. Pour illustrer ceci, nous avons tracé sur la figure 25, 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 (≈ 0.8 Å pour Si et ≈ 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 24. 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 [36]. 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 [9]. 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.

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.
- [2] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, international edition, 1976.
- [3] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50(24):17953–17979, 1994.
- [4] D. Cabaret. *La théorie de la diffusion multiple comme modèle de l'absorption des rayons X. Applications aux seuils K de l'aluminium et du magnésium dans des géomatériaux*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 1997.
- [5] D. Cabaret, E. Gaudry, M. Taillefumier, Ph. Saintavit, and F. Mauri. XANES calculation with an efficient “non muffin-tin” method: application to the angular dependence of the Al K-edge in corundum. *Physica Scripta, Proc. XAFS-12 conference*, T115:131–133, 2005.
- [6] Delphine Cabaret, Mikael Le Grand, Aline Ramos, Anne-Marie Flank, Stéphanie Rossano, Laurence Galois, Georges Calas, and Dominique Ghaleb. Medium range structure in borosilicate glasses from si k-edge xanes: a combined approach based on multiple scattering and molecular dynamics calculations. *Journal of Non-crystalline Solids*, 289:1–8, 2001.
- [7] J. Callaway and N. H. March. Density functional methods: theory and applications. *Solid State Physics*, 38:135–221, 1984.

- [8] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566–569, 1980.
- [9] W.Y Ching. Theoretical studies of the electronic properties of ceramic materials. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73:3135, 1990.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] J.-P. Desclaux. Hartree Fock Slater self consistent field calculations. *Comp. Phys. Commun.*, 1:216–222, 1970.
- [13] F. Farges, G.E. Brown Jr., and J.J. Rehr. Ti k-edge xanes studies of ti coordination and disorder in oxide compounds: Comparison between theory and experiment. *Phys. Rev. B*, 56:1809–1819, 1997.
- [14] A. Filipponi. Continued fraction expansion for the x-ray absorption cross section. *J. Phys.: Condens. Matter*, 3:6489–5607, 1991.
- [15] 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.
- [16] E. Gaudry, D. Cabaret, Ph. Saintavit, Ch. Brouder, F. Mauri, A. Rogalev, and J. Goulon. Ab initio calculation of the cr k edge in alpha-al2o3:cr3+. *Physica Scripta, Proc. XAFS-12 conference*, T115:191–192, 2005.
- [17] E. Gaudry, A. Kiratisin, Ph. Saintavit, Ch. Brouder, F. Mauri, A. Ramos, A. Rogalev, and J. Goulon. Structural and electronic relaxations around substitutional Cr³ and Fe³ ions in corundum. *Phys. Rev. B*, 67:094108:1–10, 2003.
- [18] E. Gaudry, P. Saintavit, F. Juillot, F. Bondioli, P. Ohresser, and I. Letard. From the green color of eskolaite to the red color of ruby: an x-ray absorption spectroscopy study. *Phys. Chem. Minerals*, 32:710–720, 2006.
- [19] Emilie Gaudry, Delphine Cabaret, Philippe Saintavit, Christian Brouder, Francesco Mauri, José Goulon, and Andrei Rogalev. Structural relaxations around ti, cr and fe impurities in alpha-al2o3 probed by x-ray absorption near edge structure combined with first-principles calculations. *J. Phys.: Condens. Matter*, 17:5467–5480, 2005.
- [20] N. Hadjisavvas and A. Theophilou. Rigorous formulation of the kohn and sham theory. *Phys. Rev. A*, 30:2183–2186, 1984.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.

- [24] L. Hedin and B.I. Lundqvist. Explicit local exchange-correlation potential. *J. Phys. C: Solid state Phys.*, 4:2064–2083, 1971.
- [25] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136:B864–B871, 1964.
- [26] 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.
- [27] J. C. Kendrew. The three-dimensional structure of a protein molecule. *Sci. Amer.*, 205:96–111, 1961.
- [28] J. C. Kendrew. Myoglobin and the structure of proteins. *Science*, 139:1259–1266, 1963.
- [29] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, 1965.
- [30] 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.
- [31] C. Levelut, D. Cabaret, M. Benoit, P. Jund, and A.-M. Flank. Multiple scattering calculations of the xanes si k-edge in amorphous silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 293-295:100–104, 2001.
- [32] 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.
- [33] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192, 1976.
- [34] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams. *Calculated Electronic Properties of Metals*. Pergamon, New York, 1978.
- [35] J.E. Müller and J.W. Wilkins. Band structure approach to the x-ray spectra of metals. *Phys. Rev. B*, 29:4331–4348, 1984.
- [36] R.S. Mulliken. Electron population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I and II. *J. Am. Chem. Soc.*, 23:1833–1846, 1955.
- [37] 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.
- [38] R. E. Newnham and Y. M. de Haan. Refinement of the α Al_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_3 and Cr_2O_3 structures. *Zeit. Kristallogr.*, 117:235–237, 1962.
- [39] R. G. Parr and W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford Science Publications, 1989.
- [40] J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865, 1996.
- [41] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45:13244, 1992.
- [42] Ch. J. Pickard. *Ab Initio Electron Energy Loss Spectroscopy*. PhD thesis, University of Cambridge, 1997.
- [43] Ch. J. Pickard and F. Mauri. All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts. *Phys. Rev. B*, 63:245101, 2001.
- [44] K. Schwarz. Optimization of the statistical exchange parameter α for the free atoms H to Nb. *Phys. Rev. B*, 5:2466–2468, 1972.

- [45] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta. Cryst.*, A32:751–767, 1976.
- [46] E.L. Shirley. Ti ls pre-edge features in rutile: a bethe-salpeter calculation. *J. Electron Spectr. Rel. Phenomena*, 136:77–83, 2004.
- [47] J. C. Slater. A simplification of the Hartree-Fock method. *Phys. Rev.*, 81:385–390, 1951.
- [48] 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 α -quartz. *Phys. Rev. B*, 66:195107(1–8), 2002.
- [49] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43:1993–2006, 1991.
- [50] M. Weissbluth. *Atoms and Molecules*. Academic Press, student edition, 1978.
- [51] Ph. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odellius, H. Ogasawara, L. A. Näslund, T. K. Hirsch, L. Ojamäe, P. Glatzel, L. G. M. Pettersson, and A. Nilsson. The structure of the first coordination shell in liquid water. *Science*, page 1096205, 2004.
- [52] 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.
- [53] A. Zunger and A. J. Freeman. Ground-state electronic properties of diamond in the local-density formalism. *Phys. Rev. B*, 15:5049–5065, 1977.
- [54] A. Zunger and A. J. Freeman. Self-consistent numerical-basis-set linear-combination-of-atomic-orbitals investigation of the electronic structure and properties of TiS₂. *Phys. Rev. B*, 16:906–924, 1977.
- [55] 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.