

XANES

approche monoélectronique

Delphine CABARET



Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés
Université Pierre et Marie Curie, Paris 6

Introduction

Section efficace d'absorption (approximation dipolaire électrique)

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_{\text{excited states}} \left| \langle \psi_{es} | \hat{\epsilon} \cdot \sum_i \mathbf{r}_i | \psi_{gs} \rangle \right|^2 \delta(E_{es} - E_{gs} - \hbar\omega)$$

Fonction d'onde à N corps
de l'état excité d'énergie E_{es}

avec trou de coeur

forte interaction $e^- - e^-$
approche multiélectronique
ex : seuils $L_{2,3}$ éléments 3d

Fonction d'onde à N corps
de l'état fondamental (*ground state*)
d'énergie E_{gs}

faible interaction $e^- - e^-$
approche monoélectronique
(Density Functional Theory)
ab initio
ex : seuils K

Plan du cours

I – Théorie de la fonctionnelle de la densité

I – 1) Généralités, approximation de la densité locale

I – 2) Procédure d'autocohérence

I – 3) Méthodes et codes de calcul

- potentiel muffin-tin ou complet
- trou de cœur

II – Applications

II – 1) Informations structurales (2 exemples)

II – 2) Hybridations (étude détaillée d'un pré-seuil)

Plan du cours

I – Théorie de la fonctionnelle de la densité

- I – 1) Généralités, approximation de la densité locale
- I – 2) Procédure d'autocoherence
- I – 3) Méthodes et codes de calcul
 - potentiel muffin-tin ou complet
 - trou de cœur

II – Applications

- II – 1) Informations structurales (2 exemples)
- II – 2) Hybridations (étude détaillée d'un pré-seuil)

DFT (1)

Approximation de Born-Oppenheimer :

mouvement des électrons découplé du mouvement des noyaux

$$m_e \ll M_l \quad \text{«approximation des noyaux gelés»}$$

→ hamiltonien multi-électronique

$$H = \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2}_T + \underbrace{\sum_i v(\mathbf{r}_i)}_{V^{ext}(\mathbf{r})} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{V^{el-el}} \quad \left\{ \begin{array}{l} H\psi = E\psi \\ \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \end{array} \right.$$

Hohenberg et Kohn (1964)

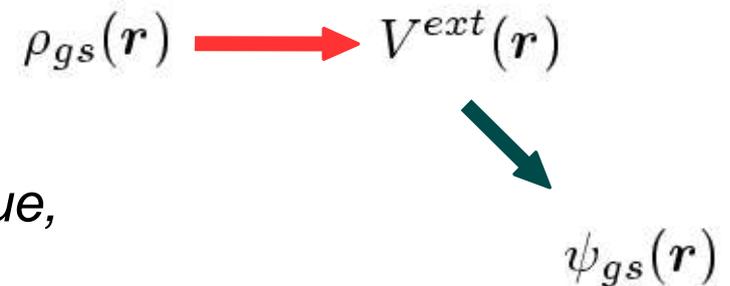
DFT : théorie exacte pour des systèmes à N électrons en interaction dans un potentiel externe

DFT (2)

Théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964)

Théorème 1

La densité électronique du système dans son état fondamental (gs), non dégénéré, détermine de manière unique, à une constante près, le potentiel externe



Théorème 2

Il existe une fonctionnelle universelle de la densité $F[\rho]$, indépendante de $V^{ext}(\mathbf{r})$

$$F[\rho] = \langle \psi_{gs}^{[\rho]} | T + V^{el-el} | \psi_{gs}^{[\rho]} \rangle \quad \text{avec} \quad \int d^3 \rho(\mathbf{r}) = N$$

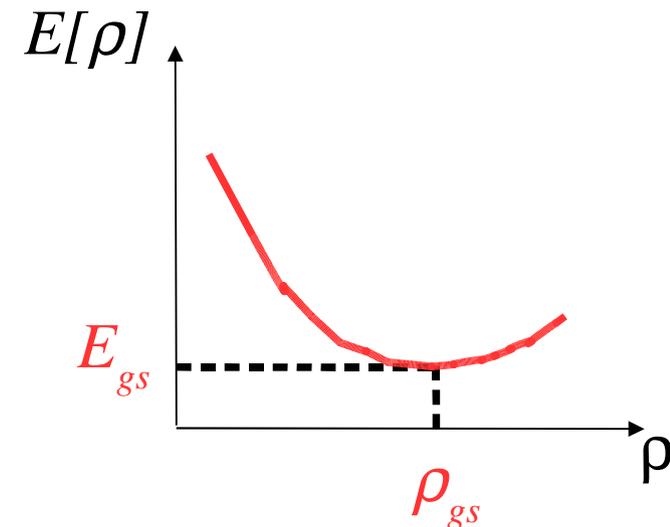
DFT (3)

Théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964)

Energie totale

$$E \equiv E[\rho] = F[\rho] + \int d^3r V^{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r})$$

Principe variationnel



Théorie exacte mais

$$F[\rho] = T[\rho] + V^{el-el}[\rho] = ???$$

Théorème de Hohenberg et Kohn valide
pour tout système à N électrons



Valide aussi pour N électrons indépendants ($V^{\text{el-el}} = 0$)



Idée de Kohn et Sham :

*On peut trouver un potentiel externe $V_{\text{KS}}(\mathbf{r})$
pour un **système fictif d'électrons indépendants**
et qui donne la **même densité électronique** de l'état fondamental
que le vrai système*

Comment exprimer $V_{\text{KS}}(\mathbf{r})$?

DFT (4)

Kohn et Sham (1965)

Système fictif de Kohn-Sham : *système d'électrons indépendants, dans un potentiel externe $V_{KS}(\mathbf{r})$, ayant la même densité électronique que le vrai système*

densité électronique

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\Psi_{KS}^i|^2$$

où
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right) \Psi_{KS}^i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_{KS}^i(\mathbf{r}) \quad (1)$$

Energie cinétique

$$T_s[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} 2 \sum_{i=1}^{N/2} \langle \Psi_{KS}^i | \nabla^2 | \Psi_{KS}^i \rangle$$

indice s : « single particle »

→
$$F[\rho] = T_s[\rho] + (T[\rho] - T_s[\rho]) + V^{el-el}[\rho] \dots$$

DFT (5)

Kohn et Sham (1965)

- à partir de la densité électronique,

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} V_H(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})$$

↳ énergie de Hartree (interaction coulombienne électron-électron)

$$\rightarrow F[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + \underbrace{(T[\rho] - T_s[\rho] + V^{el-el}[\rho] - E_H[\rho])}_{E_{xc}[\rho]}$$

- on note $V_H(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ et $V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})}$

- principe variationnel appliqué à $F[\rho]$

$$\rightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) + V^{ext}(\mathbf{r}) \right) \Psi_{KS}^i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_{KS}^i(\mathbf{r}) \quad (2)$$

Equation de Kohn-Sham

DFT (6)

Kohn et Sham (1965)

Equation de Schrödinger du système fictif

$$(1) \quad \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right) \Psi_{KS}^i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_{KS}^i(\mathbf{r})$$

Equation de Kohn-Sham

$$(2) \quad \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) + V^{ext}(\mathbf{r}) \right) \Psi_{KS}^i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_{KS}^i(\mathbf{r})$$

$$\rightarrow V_{KS}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) + V^{ext}(\mathbf{r})$$

DFT (6)

Kohn et Sham (1965)

Equation de Schrödinger du système fictif

$$(1) \quad \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right) \Psi_{KS}^i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_{KS}^i(\mathbf{r})$$

Equation de Kohn-Sham

$$(2) \quad \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) + V^{ext}(\mathbf{r}) \right) \Psi_{KS}^i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_{KS}^i(\mathbf{r})$$

$$\rightarrow V_{KS}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) + V^{ext}(\mathbf{r})$$

$$\text{MAIS} \quad V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = ???$$

DFT (7)

Calcul DFT : résolution autocohérente des équations de Kohn-Sham

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) + V^{ext}(\mathbf{r}) \right) \Psi_{KS}^i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_{KS}^i(\mathbf{r})$$

Théorie exacte *mais inutile...*

DFT (7)

Calcul DFT : résolution autocohérente des équations de Kohn-Sham

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) + V^{ext}(\mathbf{r}) \right) \Psi_{KS}^i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_{KS}^i(\mathbf{r})$$

Théorie exacte *mais inutile*...  Théorie approchée mais utile

Approximation de la densité locale

$E_{xc}^{LDA}[\rho] \equiv \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ **Juste une fonction de la densité locale** : énergie d'échange et corrélation / électron pour un gaz homogène d'électrons en interaction

 $V_{xc}^{LDA}[\rho] = V_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) = \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho(\mathbf{r})}$

La théorie reste exacte pour un gaz homogène d'électrons

Plan du cours

I – Théorie de la fonctionnelle de la densité

I – 1) Généralités, approximation de la densité locale

→ I – 2) Procédure d'autocoherence

I – 3) Méthodes et codes de calcul

- potentiel muffin-tin ou complet
- trou de cœur

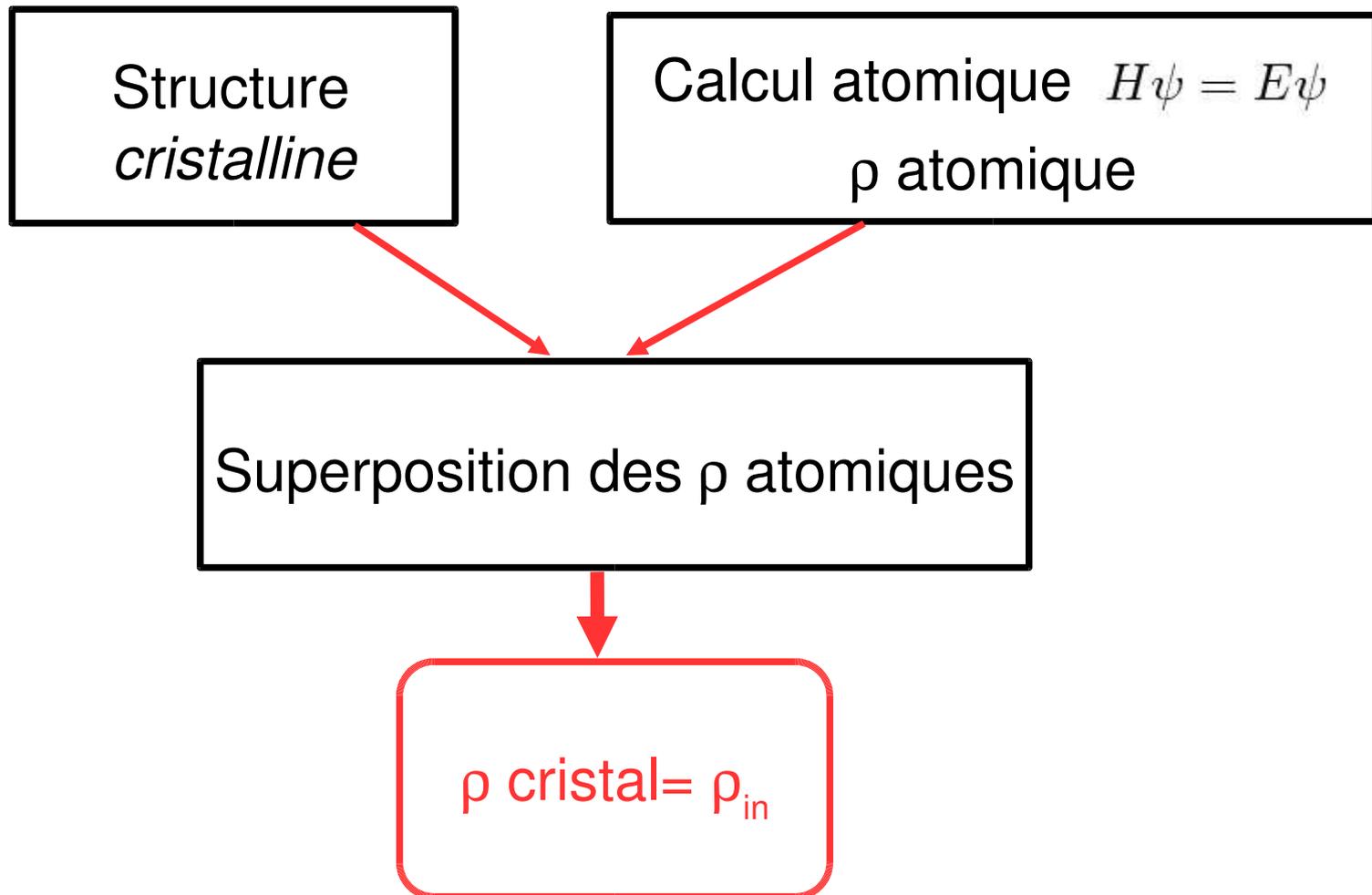
II – Applications

II – 1) Informations structurales (2 exemples)

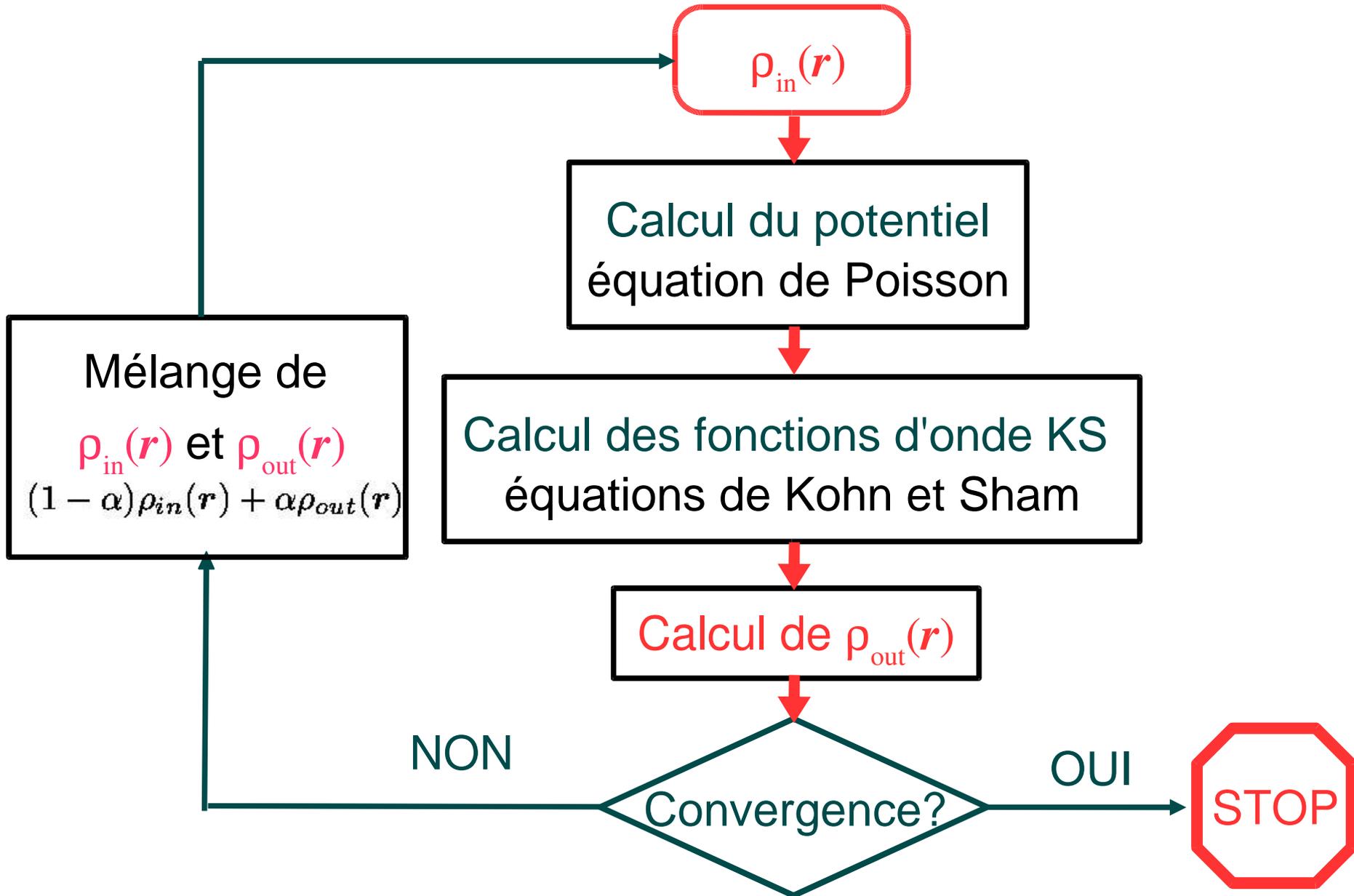
II – 2) Hybridations (étude détaillée d'un pré-seuil)

Procédure d'autocohérence – SCF (1)

Première étape



Procédure d'autocohérence – SCF (2)



Plan du cours

I – Théorie de la fonctionnelle de la densité

I – 1) Généralités, approximation de la densité locale

I – 2) Procédure d'autocohérence

→ I – 3) Méthodes et codes de calcul

- potentiel muffin-tin ou complet
- trou de cœur

II – Applications

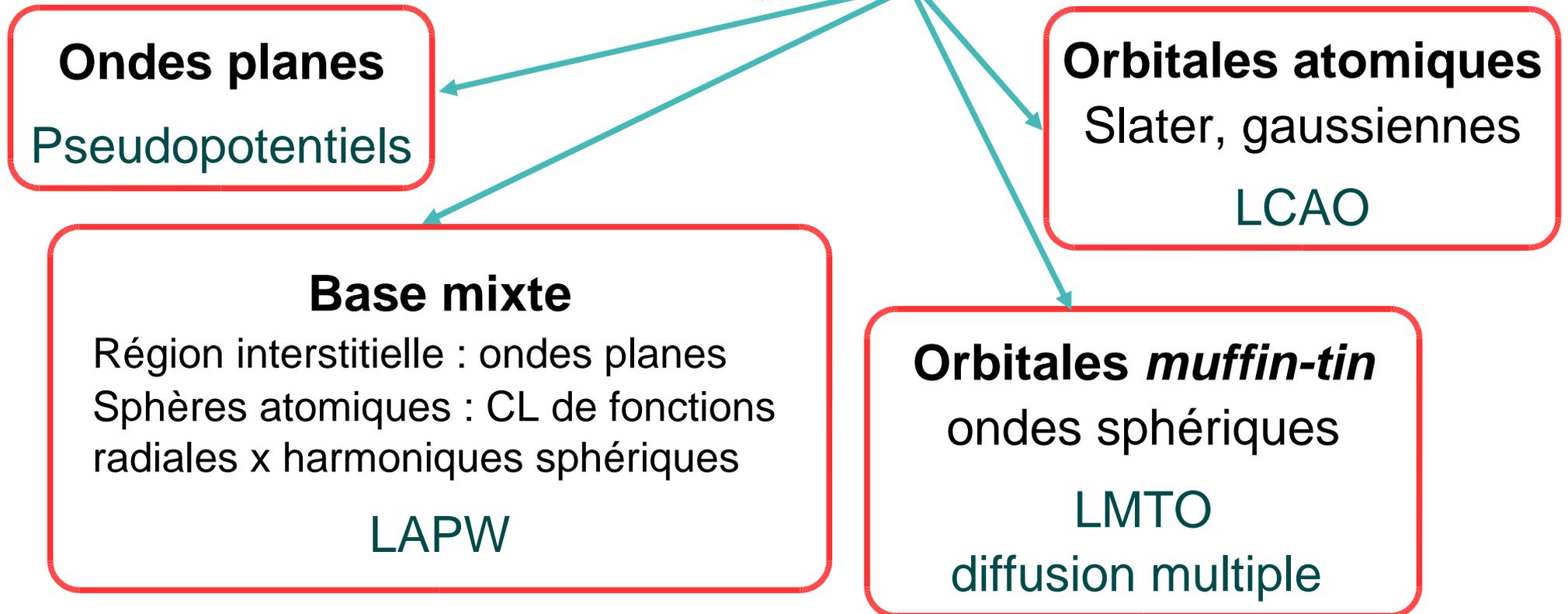
II – 1) Informations structurales (2 exemples)

II – 2) Hybridations (étude détaillée d'un pré-seuil)

Méthodes

Différence = base des fonctions d'onde de Kohn et Sham

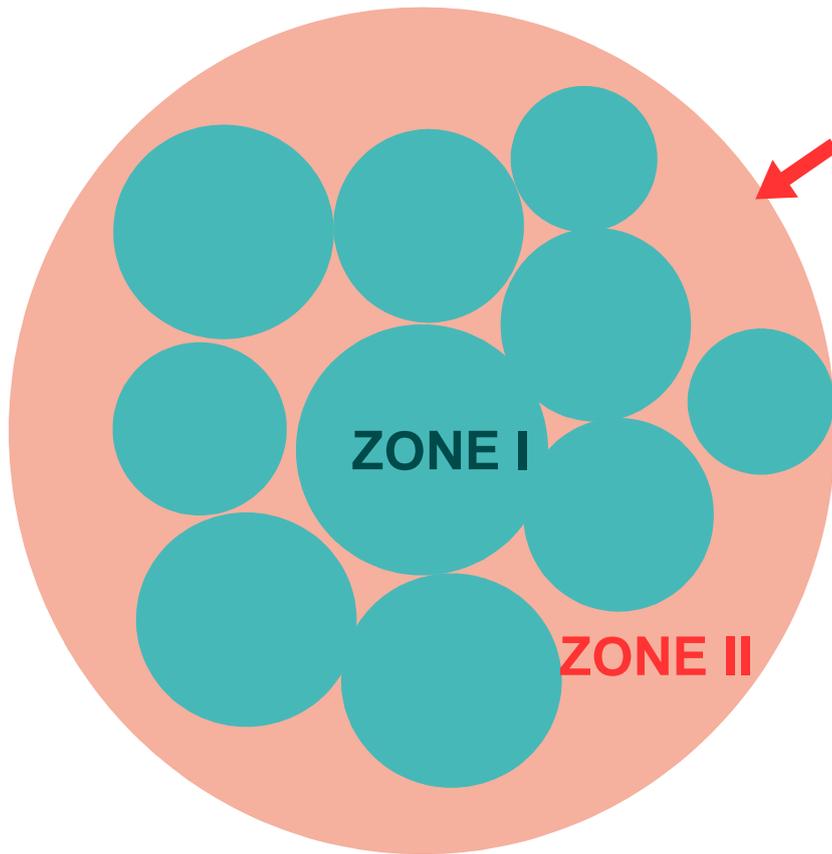
$$\Psi_{KS}^i(\mathbf{r}) = \sum_n c_n^i \phi_n(\mathbf{r})$$



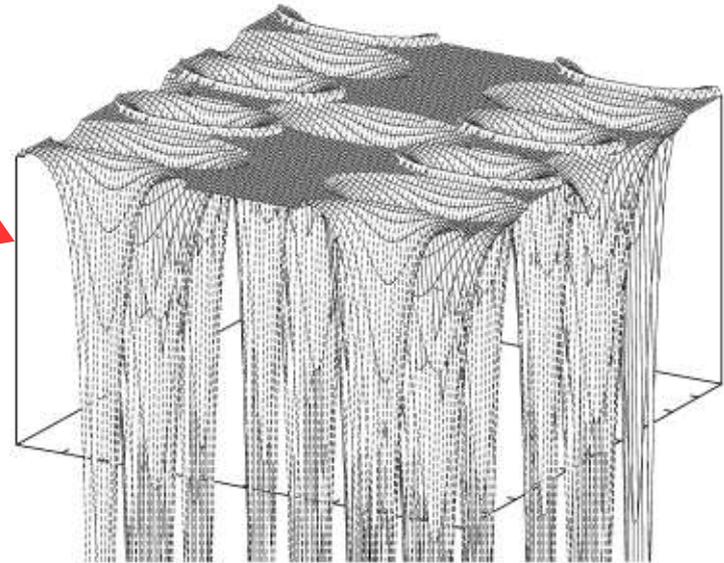
Codes de calcul de XANES : quelques exemples

	Cond. limites périodiques	Cluster	MT	FP	SCF	fit	relax
FDMNES www-cristallo.grenoble.cnrs.fr/simulation/ diffusion multiple / différences finies		X	X	X		X	
Feff8 diffusion multiple leonardo.phys.washington.edu/feff/		X	X		X		
MXAN diffusion multiple maurizio.benfatto@Inf.infn.it		X	X		X	X	
ParaTEC pseudopot.+ ondes planes www-ext.impmc.jussieu.fr/~cabaret/xanes.html	X			X	X		X
PY-LMTO fully relativistic LMTO yaresko@mpipks-dresden.mpg.de	X		X		X		X
StoBe LCAO http://w3.rz-berlin.mpg.de/~hermann/StoBe/		X		X	X		X
Wien2k LAPW www.wien2k.at/	X			X	X		X

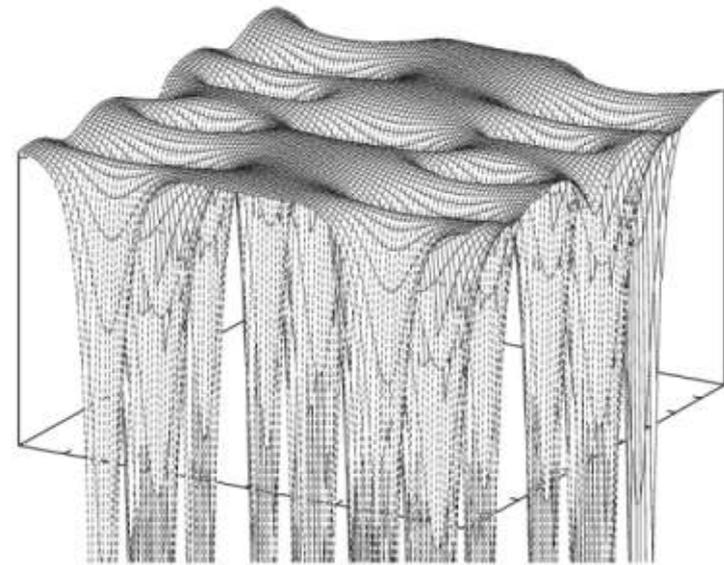
“MT” (Muffin-Tin) vs “FP” (Full-Potential)



MT



ZONE I : sphères atomiques
potentiels à sym. sphérique
ZONE II : zone interstitielle
potentiel constant

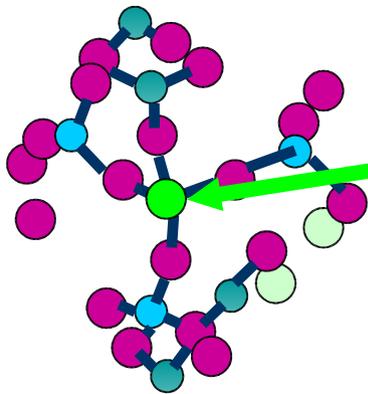


FP

“cluster” ou “conditions aux limites périodiques”

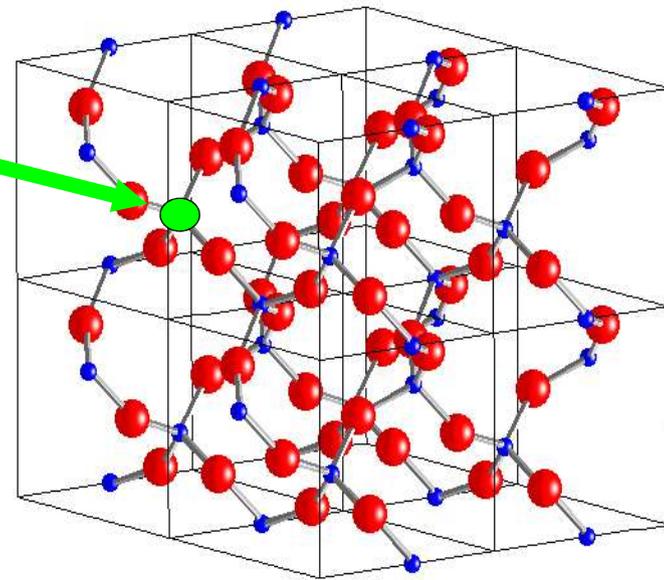
ou comment prend-on en compte le trou de cœur ?

dans l'espace réel
cluster



taille du cluster variable

conditions aux limites périodiques
super-cellule



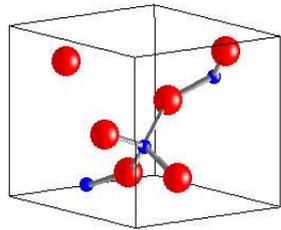
taille de la super-cellule à
faire converger

Convergence de la taille de la supercellule

maille unitaire

$a = 4.91\text{\AA}$, $c = 5.40\text{\AA}$

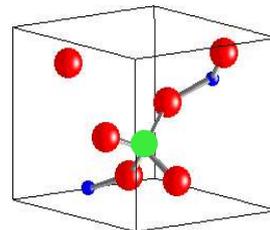
3 Si 6 O



super-cellule 1x1x1

= maille unitaire avec
trou de cœur

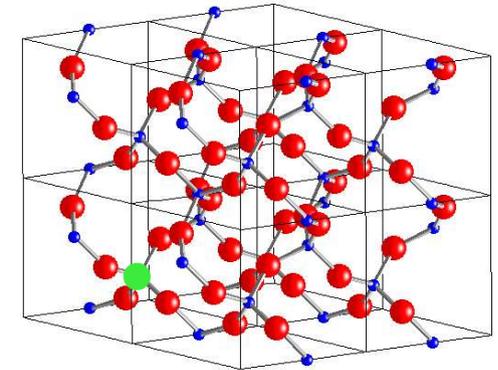
1 Si* 2 Si 6 O



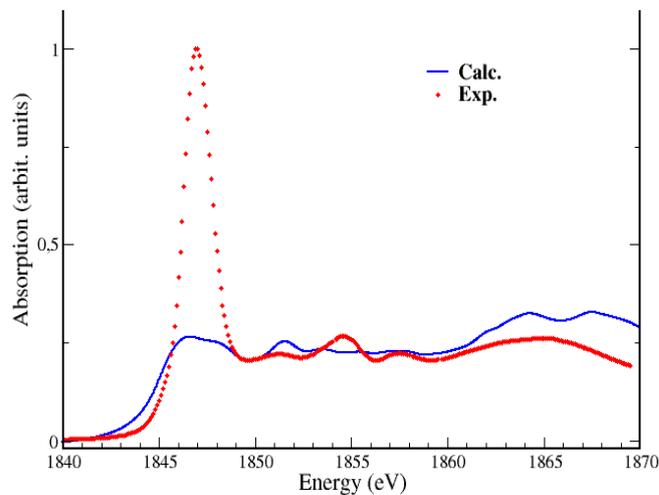
super-cellule 2x2x2

$a = 9.82\text{\AA}$, $c = 10.80\text{\AA}$

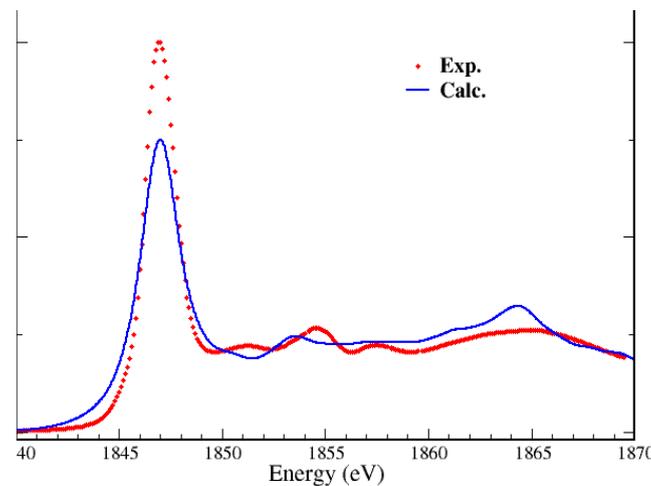
1 Si* 23 Si 48 O



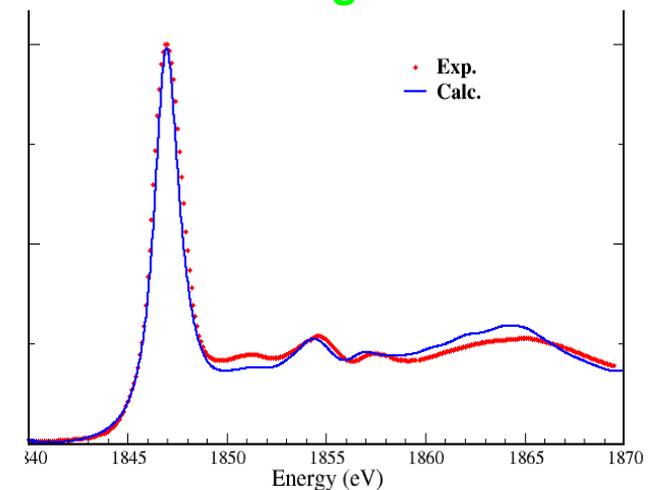
sans trou de cœur



interaction entre trous de cœur

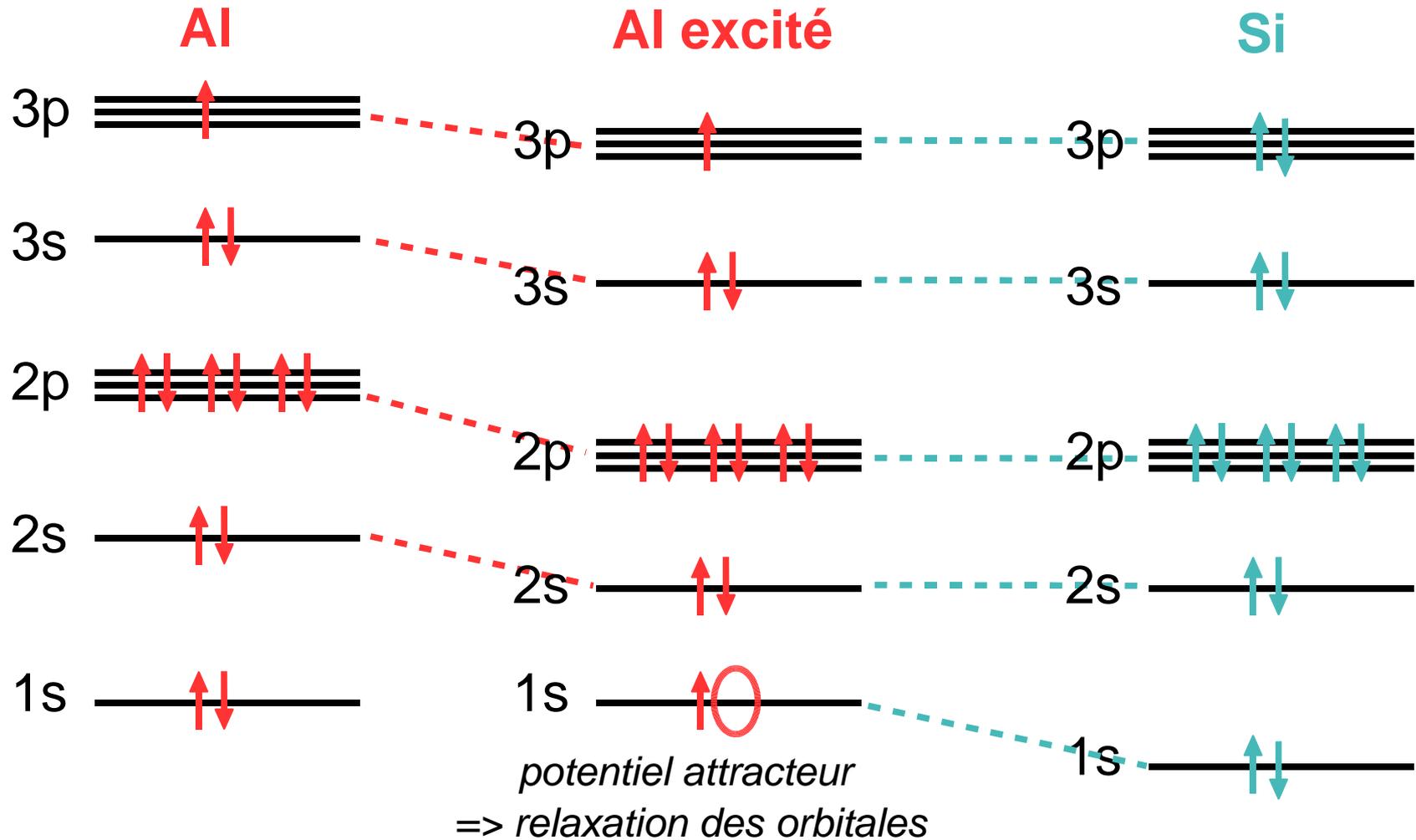


convergence



Seuil K Si dans α -quartz – exp. : LURE (SA32) – calc. : ParaTEC

Comment prendre en compte le trou de cœur ?



1) calcul SCF atomique pour atome chargé 2) approximation $Z+1$

puis calcul (SCF) pour tout le cluster ou la super-cellule

➔ écrantage du trou de cœur par les électrons de valence

Plan du cours

I – Théorie de la fonctionnelle de la densité

I – 1) Généralités, approximation de la densité locale

I – 2) Procédure d'autocohérence

I – 3) Méthodes et codes de calcul

- potentiel muffin-tin ou complet
- trou de cœur

II – Applications

→ II – 1) Informations structurales (2 exemples)

II – 2) Hybridations (étude détaillée d'un pré-seuil)

Exemple 1: seuil K du chrome dans le rubis

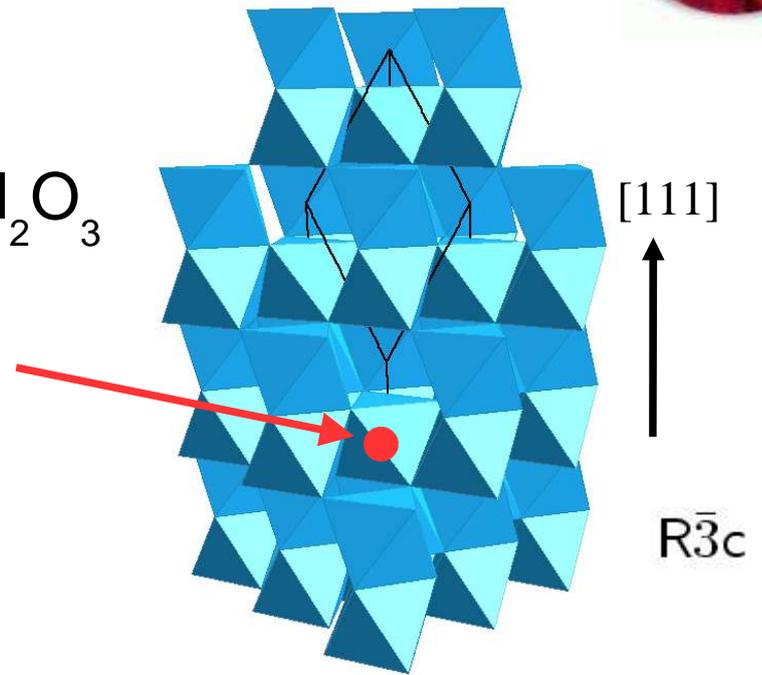


couleur rouge : impuretés de Cr
en substitution de Al
dans le corindon $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

$$r_{\text{Al}^{3+}} = 0.535 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{Cr}^{3+}} = 0.615 \text{ \AA}$$

impureté
Cr



Objectif : déterminer la relaxation structurale autour de Cr par

- EXAFS et XANES sur monocristaux
- calculs d'optimisation *ab initio* de la structure
- simulations des spectres XANES polarisés

Exemple 1: seuil K du chrome dans le rubis

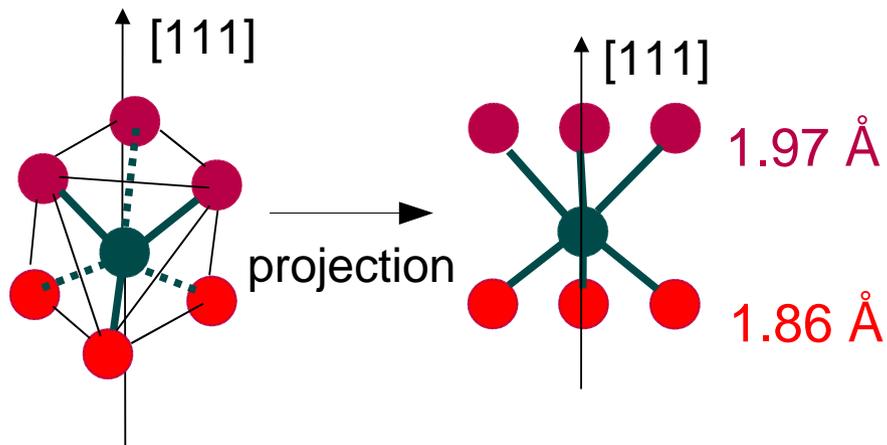


Super-cellule 2x2x2 (80 atomes): 1 Cr, 31 Al, 48 O

↳ relaxée par calcul *ab initio* (LSDA) de minimisation d'énergie

→ **relaxation locale : sphère de coordination**

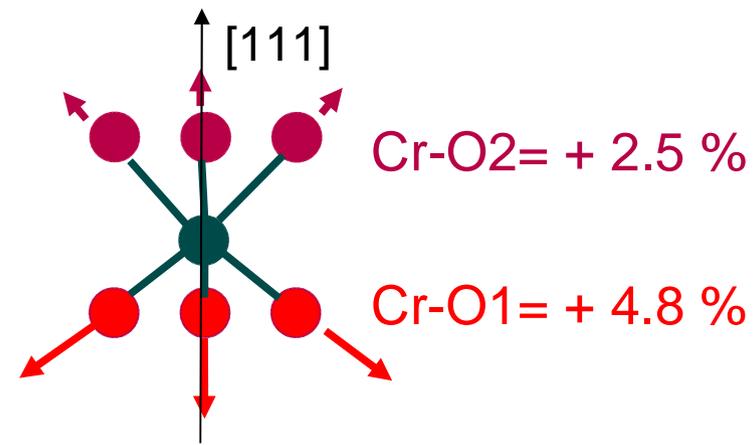
avant relaxation



site de l'aluminium

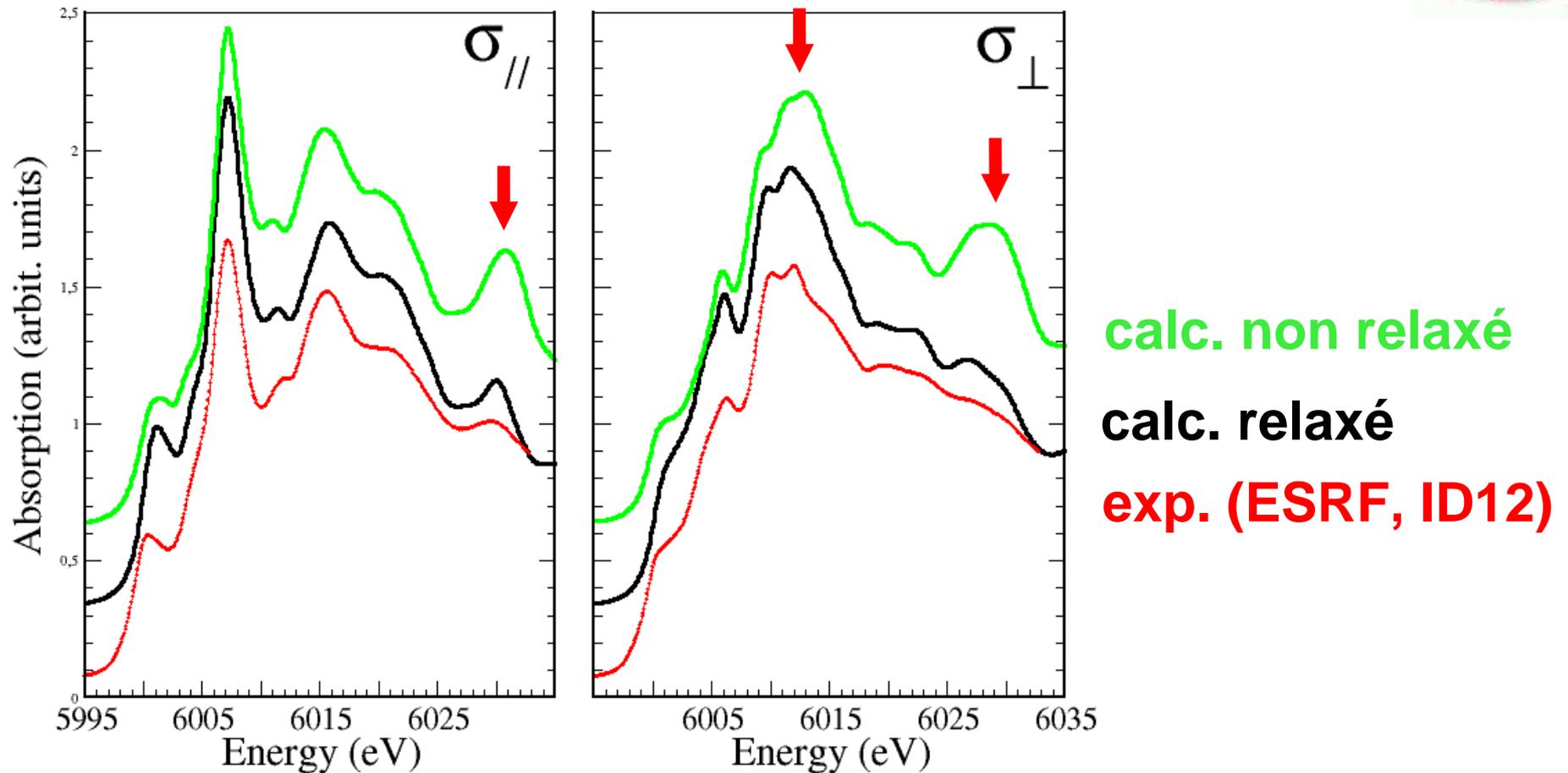
- symétrie ponctuelle C_3
- 2 distances : Al-O1, Al-O2
- octaèdre AlO_6

après relaxation



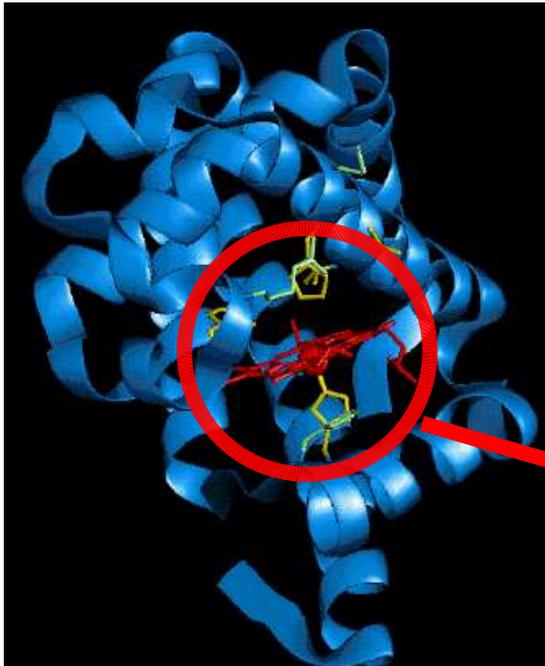
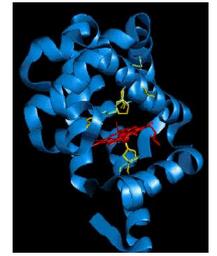
- symétrie C_3 conservée
- relaxation des distances en accord avec l'EXAFS (comme dans Cr_2O_3)
- relaxation angulaire négligeable

Exemple 1: seuil K du chrome dans le rubis



faibles différences entre modèles => petites différences entre spectres calc.
néanmoins : **validation du modèle relaxé**

Exemple 2: seuil K du fer dans MbCO



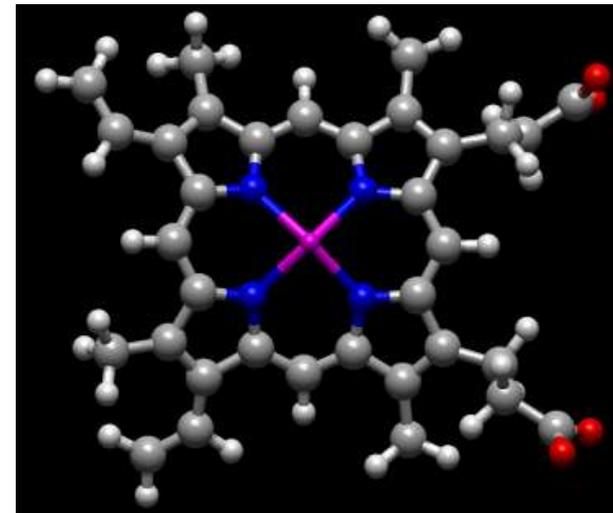
myoglobine (Mb) : stockage de O_2 ... et de CO

Protéine la plus simple :

- 1 seule chaîne polypeptidique
- 1 hème : lieu d' « accrochage » de CO

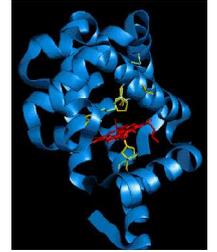
l'hème :- 1 noyau tétrapyrrolique + 1 Fe

- 4 méthyles
- 2 vinyles
- 2 propionates

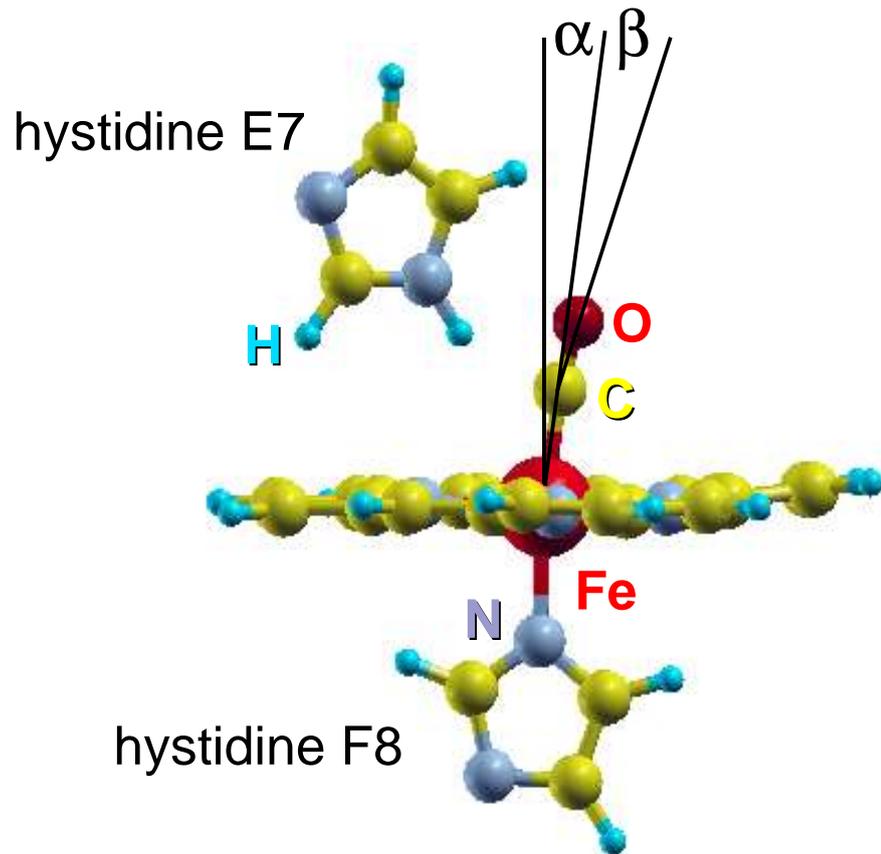


Objectif : connaître l'influence de la géométrie de la liaison Fe-C-O sur le spectre XANES

Exemple 2: seuil K du fer dans MbCO



environnement proche du fer



exp. : ESRF, BM32

sur monocristal,

polarisation au plan de l'hème

PRL 87:155501 (2001)

calc. : méthode « ondes planes »

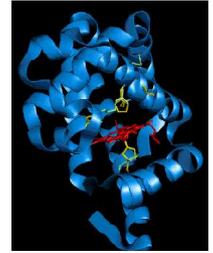
cluster (neutre) inséré

dans une super-cellule

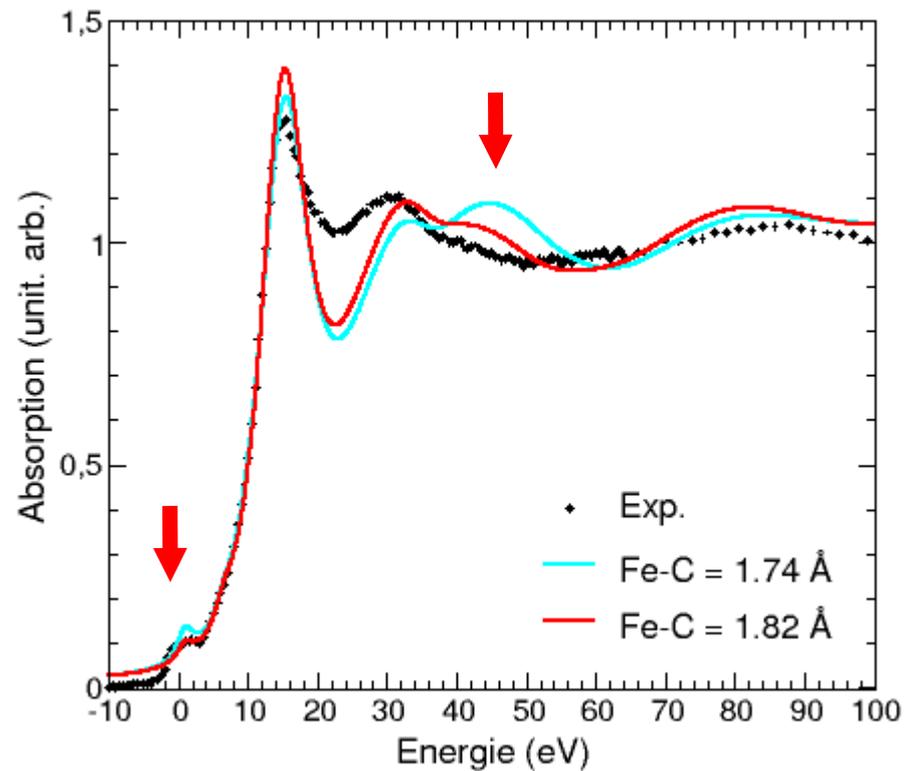
→ influence de la distance Fe-C

→ influence de l'angle β

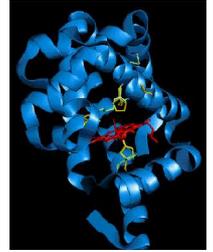
Exemple 2: seuil K du fer dans MbCO



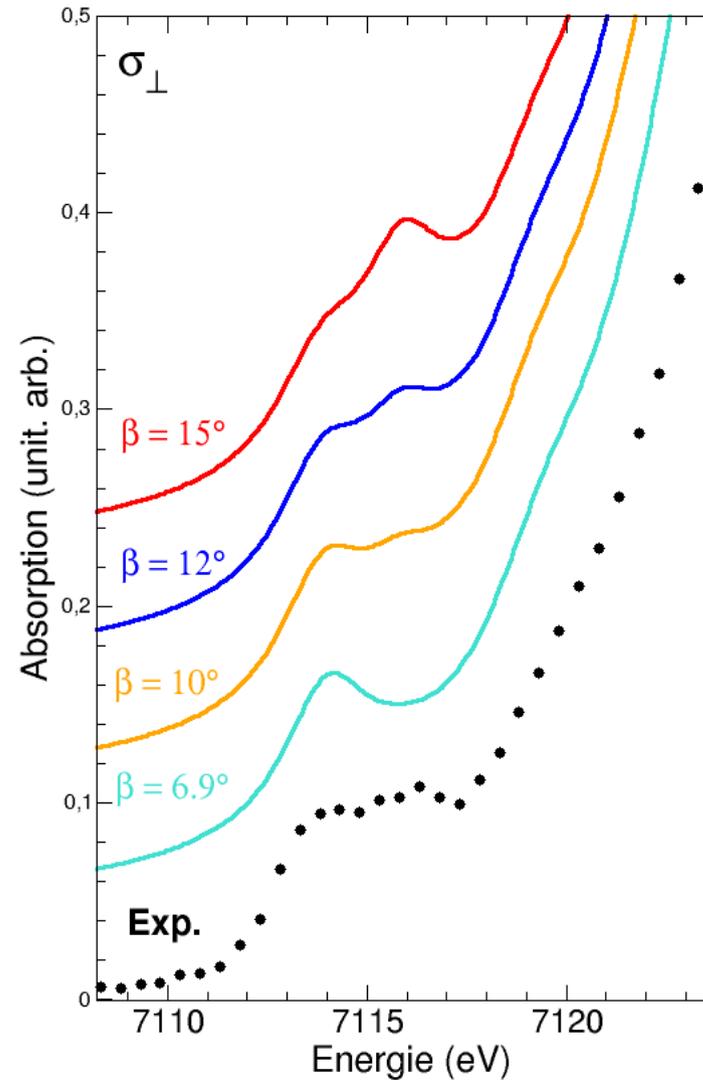
influence de la distance Fe-C



Exemple 2: seuil K du fer dans MbCO



influence de l'angle β
sur le préseuil



Plan du cours

I – Théorie de la fonctionnelle de la densité

I – 1) Généralités, approximation de la densité locale

I – 2) Procédure d'autocoherence

I – 3) Méthodes et codes de calcul

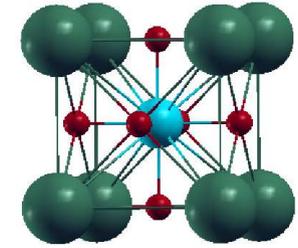
- potentiel muffin-tin ou complet
- trou de cœur

II – Applications

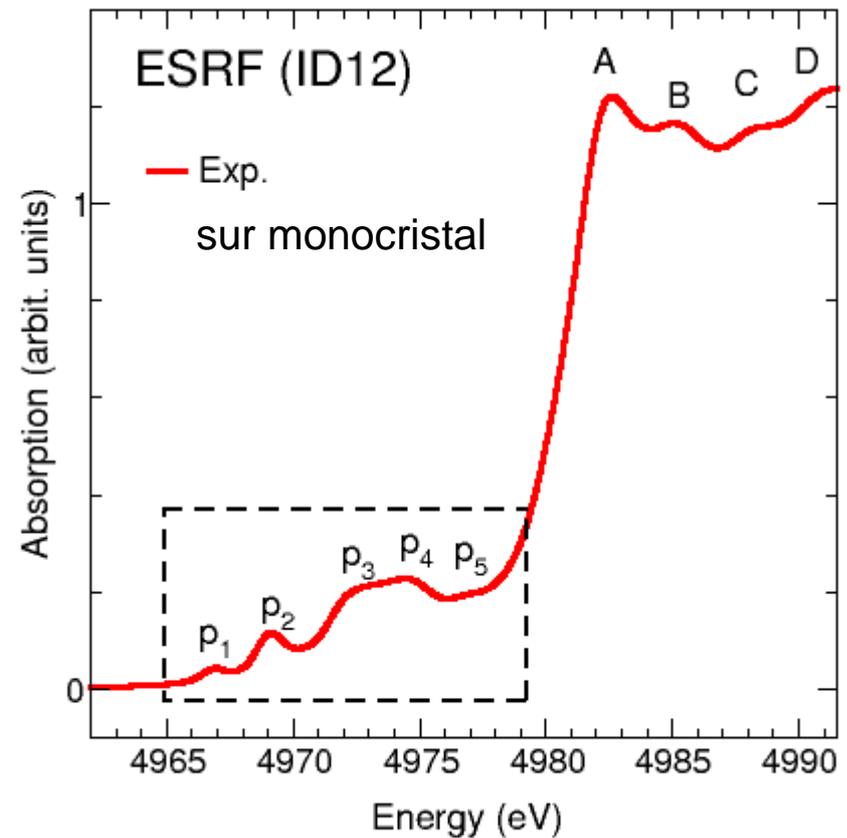
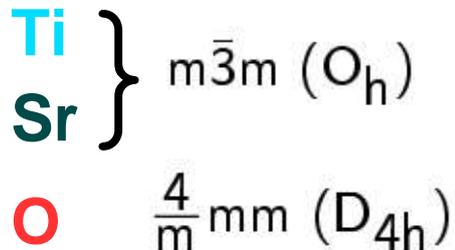
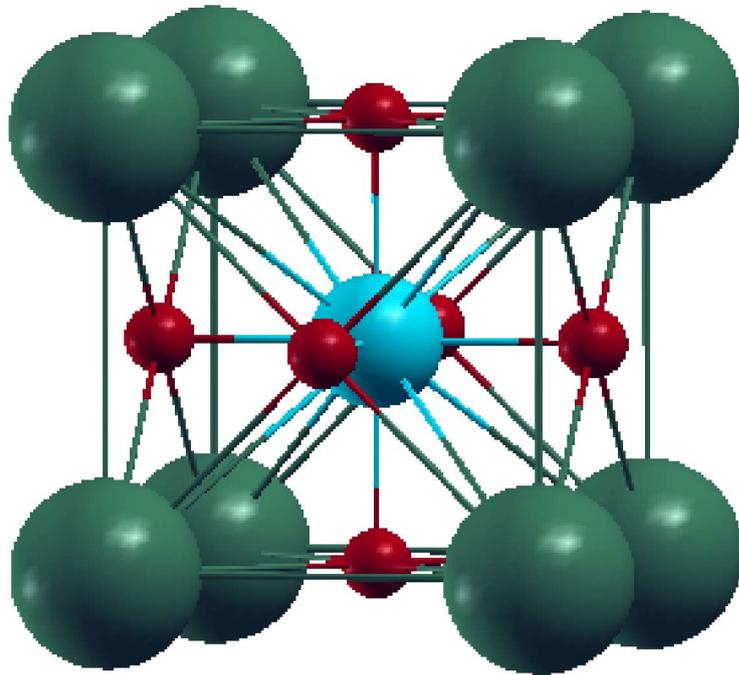
II – 1) Informations structurales (2 exemples)

→ II – 2) Hybridations (étude détaillée d'un pré-seuil)

Préseuil K du titane dans SrTiO_3

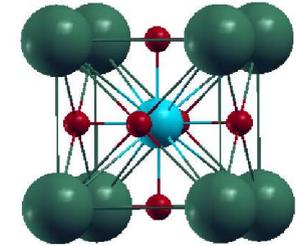


pérovskite cubique (à l'ambiante) : $Pm\bar{3}m$



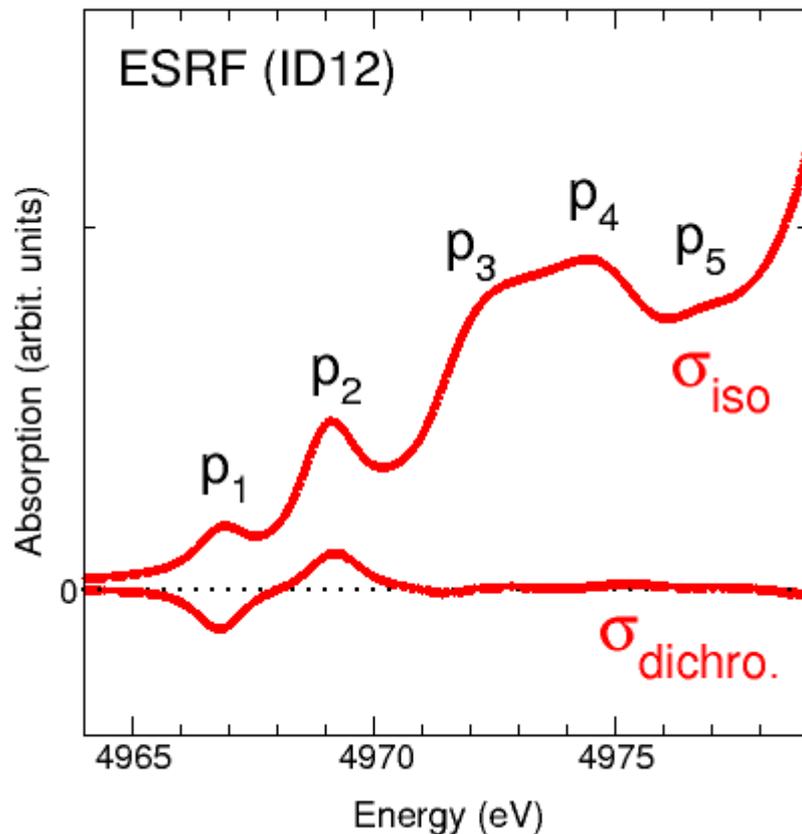
→ zoom sur le préseuil

Préseuil K du titane dans SrTiO₃



pérovskite cubique (à l'ambiante) : $Pm\bar{3}m$

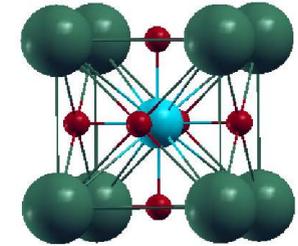
zoom sur le préseuil



Questions

Pourquoi voit-on du dichroïsme ?
A quoi est-il dû ?

Préseuil K du titane dans SrTiO₃



pérovskite cubique (à l'ambiante) : Pm $\bar{3}$ m

$$\sigma = 4\pi^2 \hbar \omega \sum_f \left(\underbrace{|\langle \psi_f | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2}_{E1} + \frac{1}{4} \underbrace{|\langle \psi_f | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2}_{E2} \right) \delta(E_f - E_i - \hbar \omega)$$

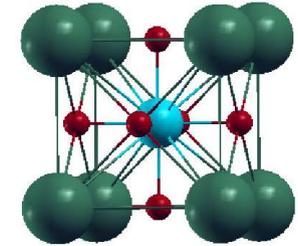
dipole électrique (E1)
1s → p

quadrupole électrique (E2)
1s → d

tenseur de rang 2
=> isotrope en cubique

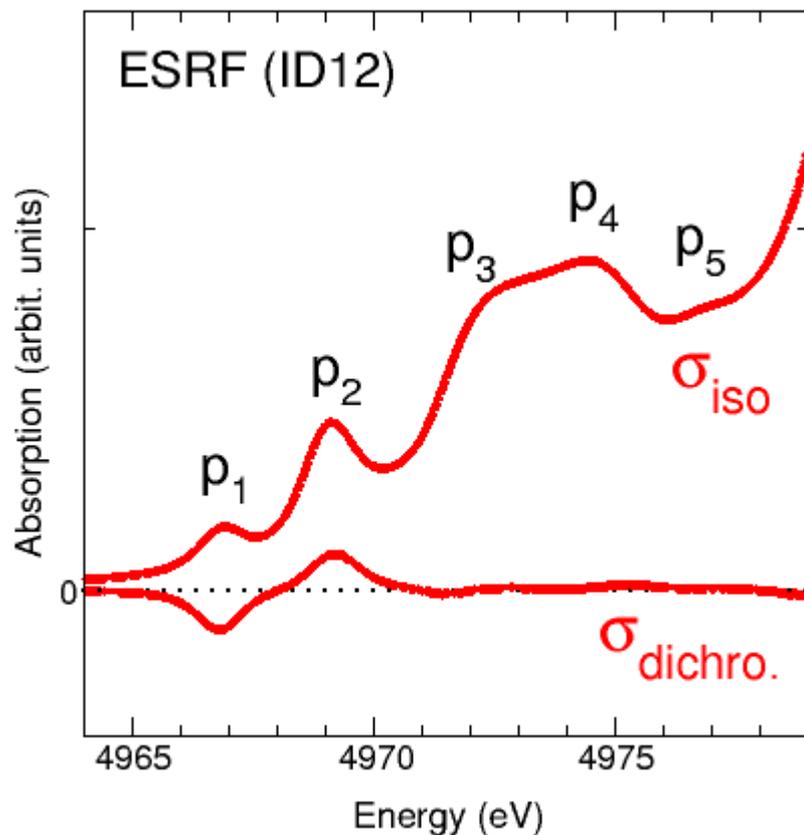
tenseur de rang 4
=> **pas isotrope**
même en cubique

Préseuil K du titane dans SrTiO₃



pérovskite cubique (à l'ambiante) : $Pm\bar{3}m$

zoom sur le préseuil



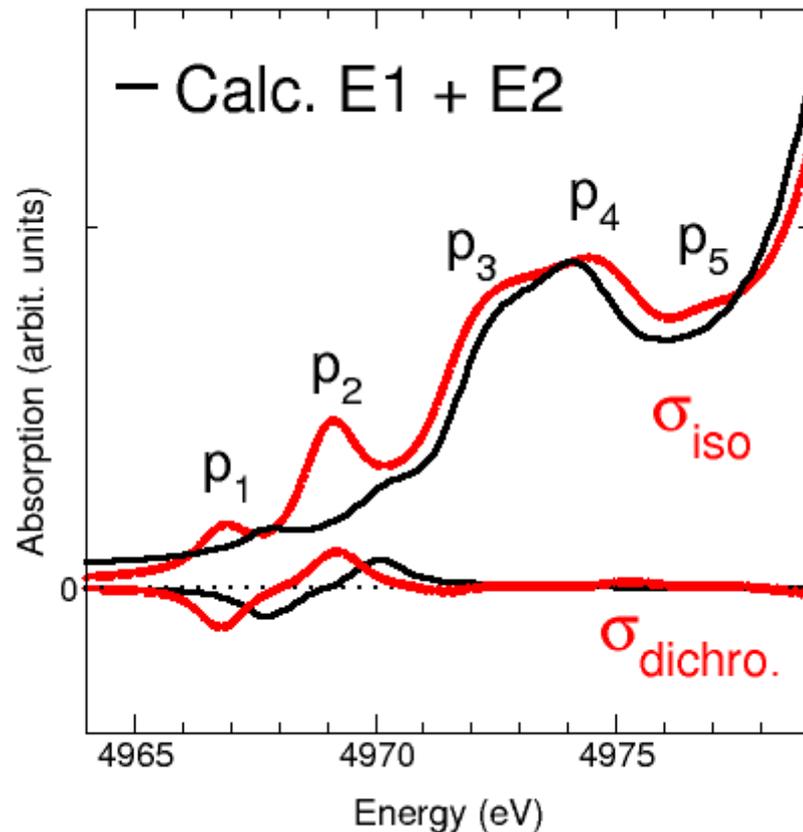
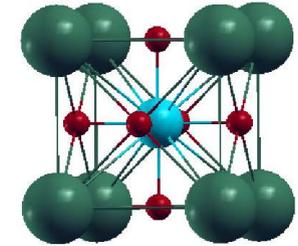
dichroïsme maximum pour $k // [110]$

$$\sigma_{dichro.} = \sigma(\varepsilon // [\bar{1}10]) - \sigma(\varepsilon // [001])$$

→ analyse du préseuil par le calcul

Mais peut-on
calculer les transitions E2 par une
approche monoélectronique ?

Préseuil K du titane dans SrTiO₃



Ce qui marche :

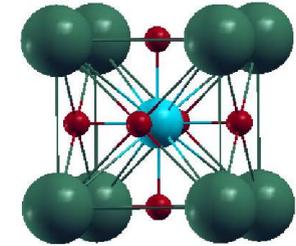
- p_1, p_2, p_3, p_4 reproduits
- dichroïsme reproduit

Ce qui ne marche pas :

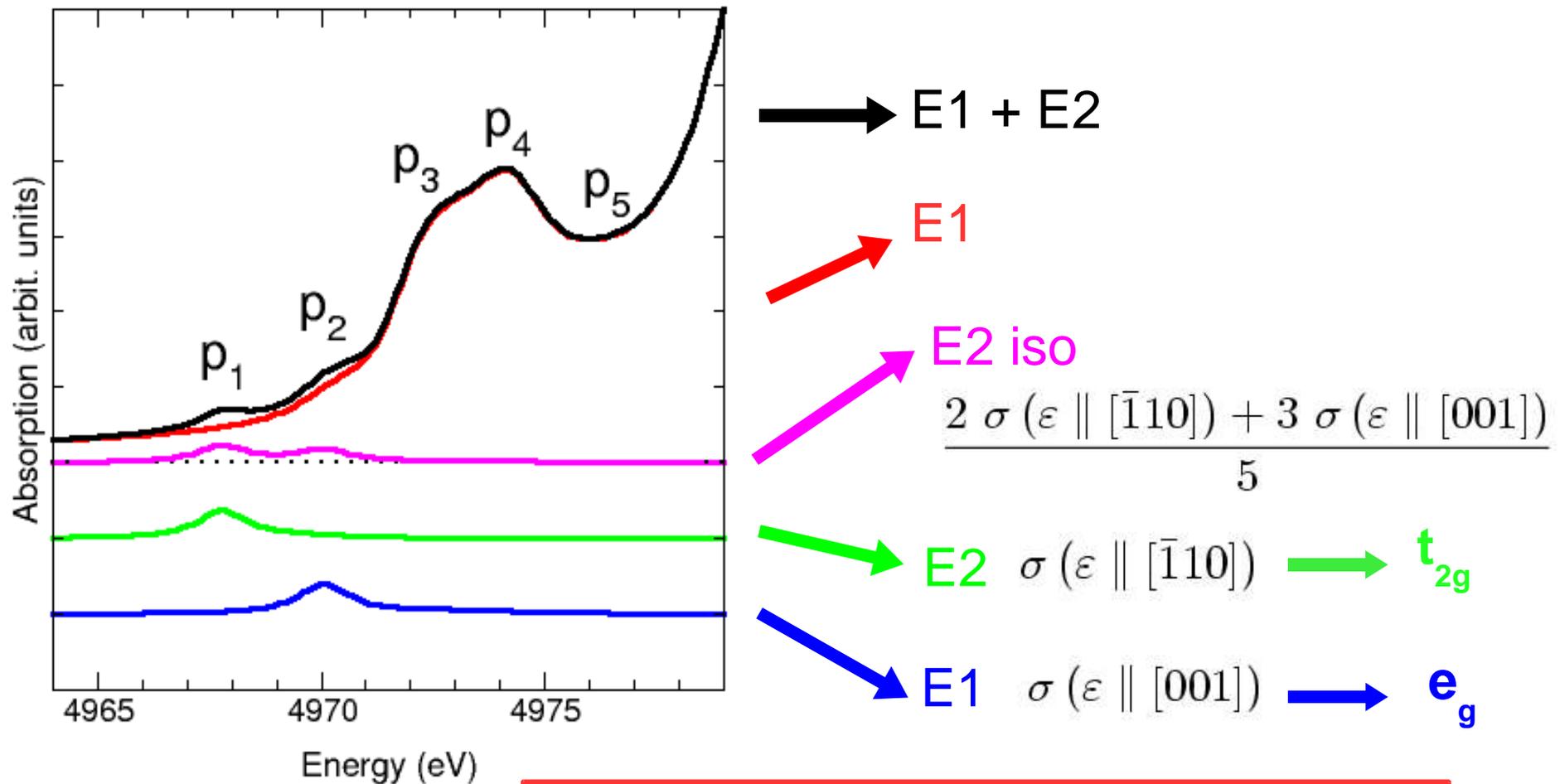
- positions de p_1 et p_2
- intensité de p_2
- absence de p_5

Néanmoins, **compréhension de l'origine des 5 pics...**

Préseuil K du titane dans SrTiO_3

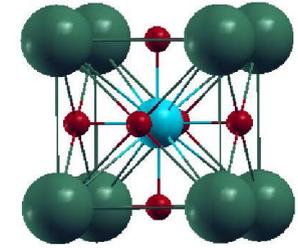


décomposition des contributions E1 et E2

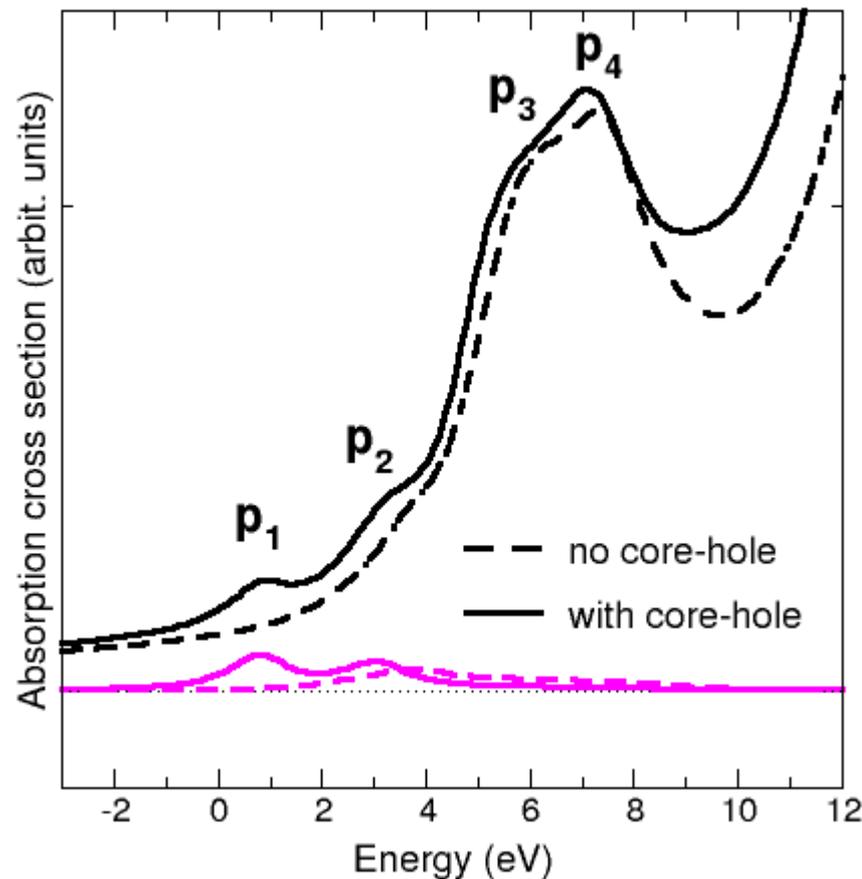


donc p_1 et p_2 : E2 p_3 et p_4 : E1

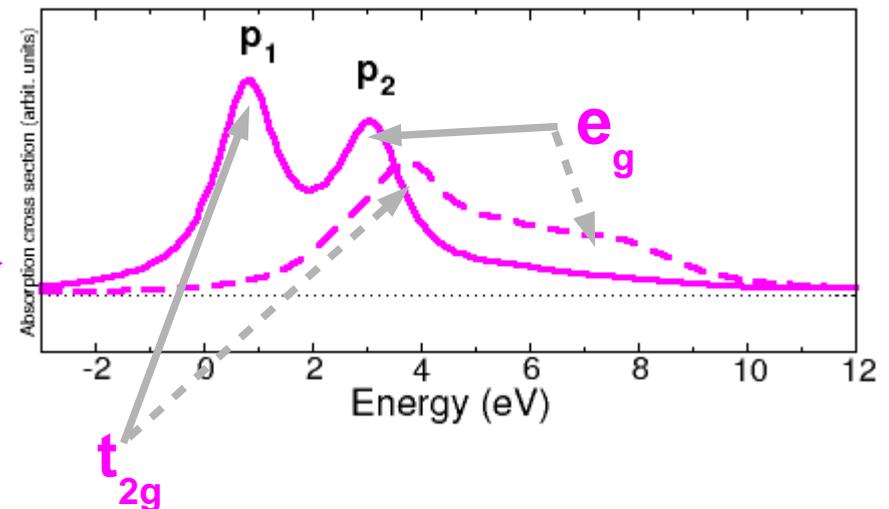
Préseuil K du titane dans SrTiO_3



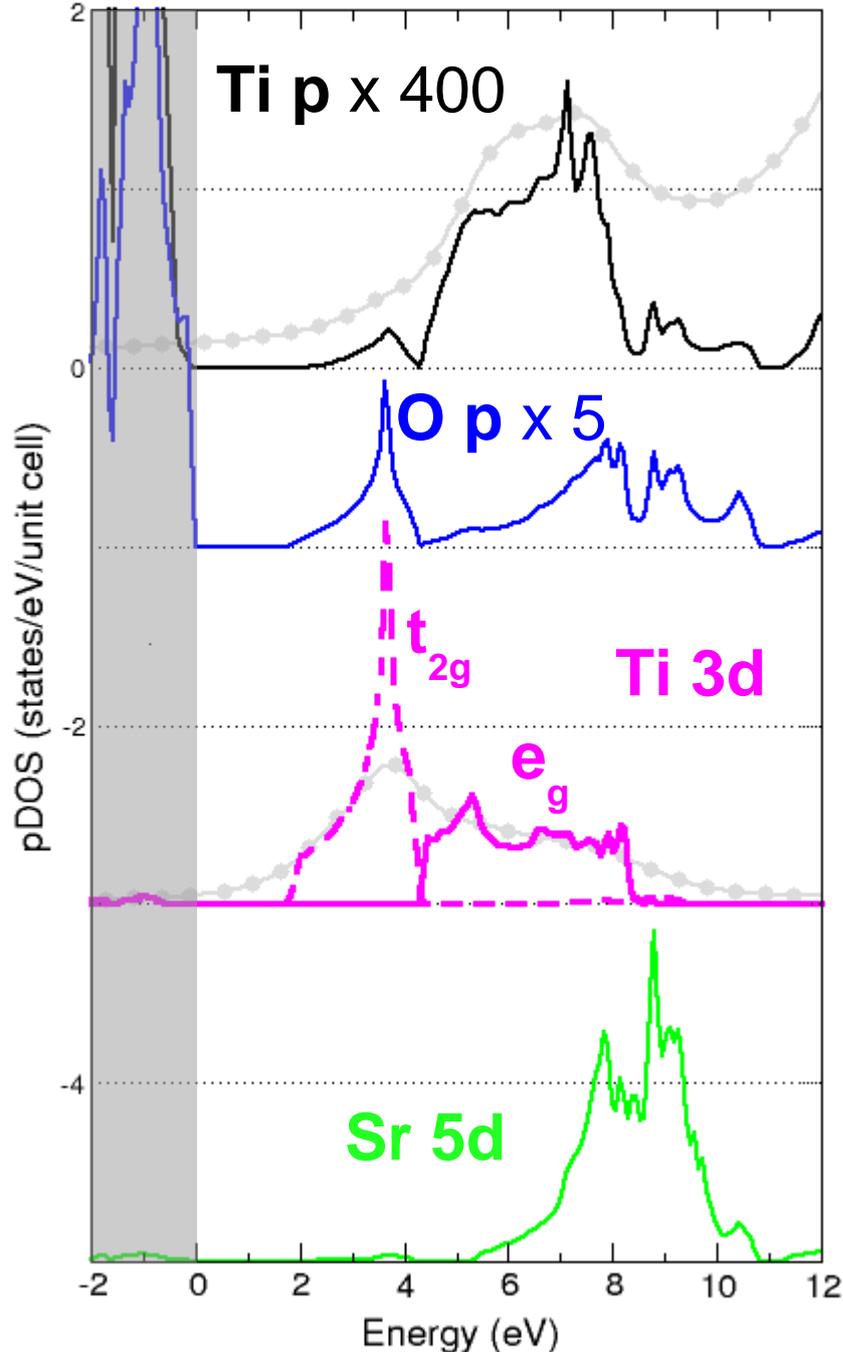
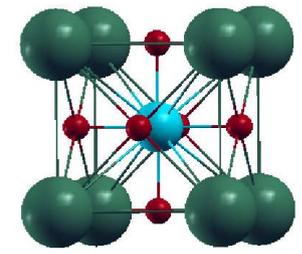
effet du trou de cœur



- transitions E1 peu affectées
- décalage des 3d du titane de 3,5 eV ... mais insuffisant (limite de la DFT-LDA ?)
- 3d- e_g plus localisées en présence du trou



Préseuil K du titane dans SrTiO₃



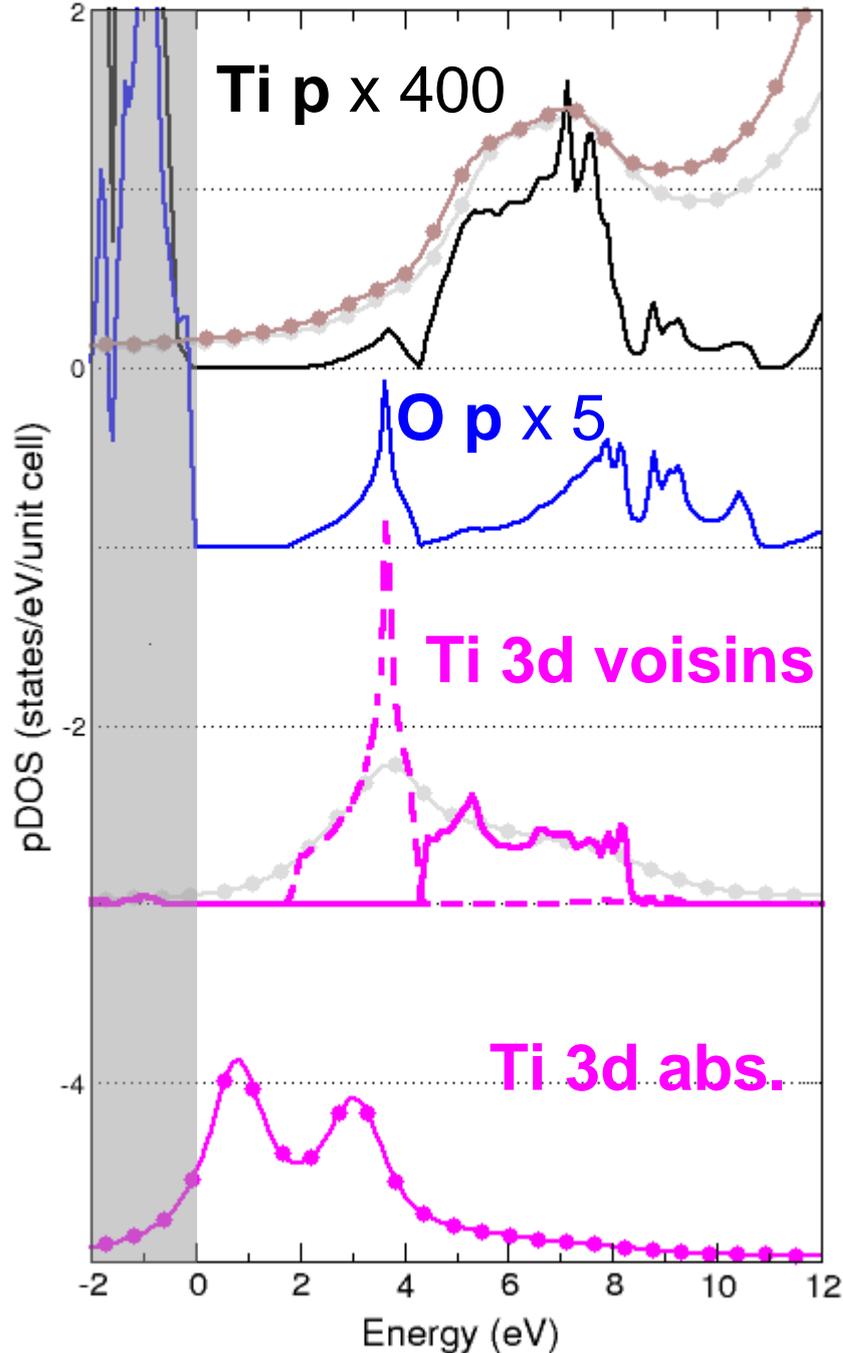
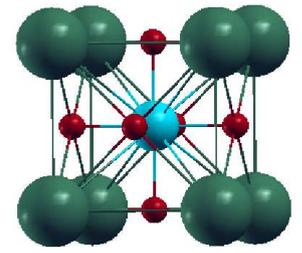
examen des densités d'état partielles
calculées sans trou de cœur

$$\sigma(E) \propto n_{\ell}(E) |\langle \phi_{\ell}^n | r | 1s \rangle|^2$$

- dépendance en énergie de l'élément de matrice radial négligeable (Ti-p et Ti-d)
- p_5 dû à l'hybridation entre Ti-p et Sr-5d via O-p (Sr-5d trop basses en énergies => pic p_5 calculé mal résolu)

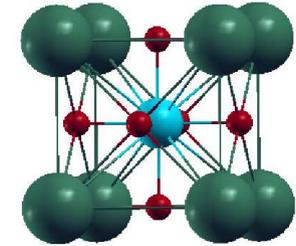
on continue l'analyse en termes d'hybridation...

Préseuil K du titane dans SrTiO₃

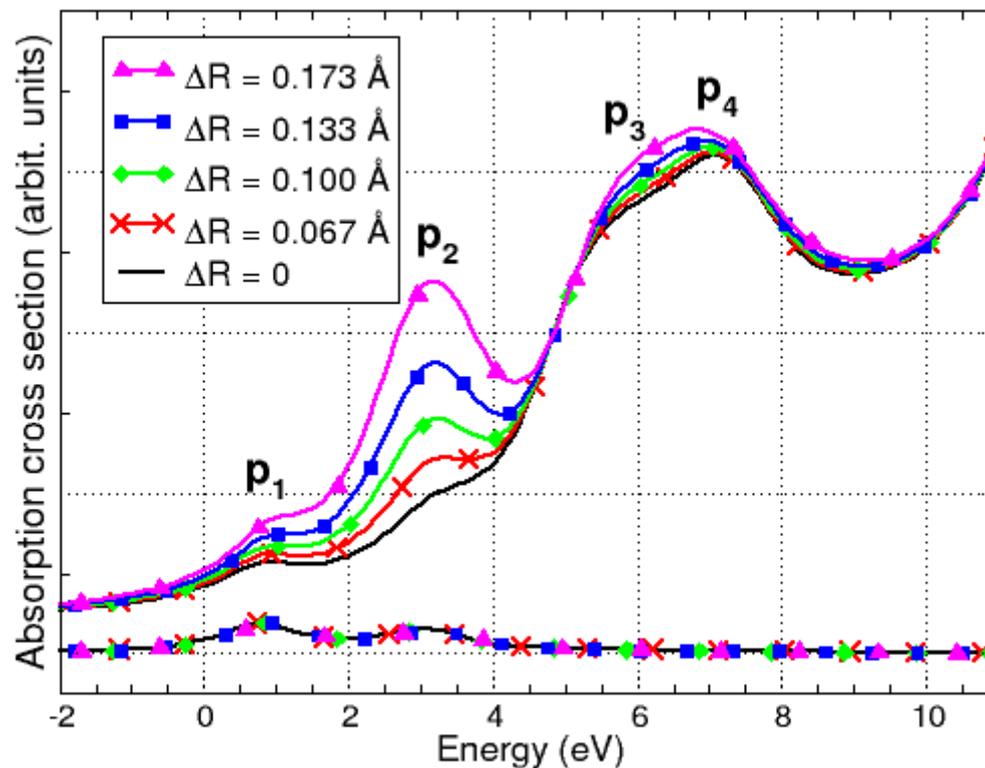


- DOS Ti-p (avec trou de cœur) \approx DOS Ti-p (sans trou de cœur)
- p_3 et p_4 : effet de moyenne distance, hybridation entre Ti-p (abs) et Ti 3d- e_g (voisins) via O-p
- sans centrosymétrie du site de Ti, mélange p-d possible $\Rightarrow p_2$ \nearrow

Préseuil K du titane dans SrTiO₃



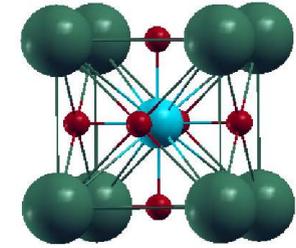
brisure de la symétrie O_h : Ti sorti de son site



ΔR : décalage de Ti de son site selon [111]

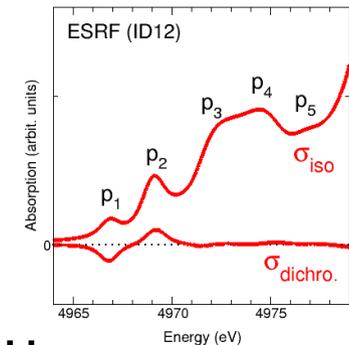
mélange p-d sur le site de Ti absorbeur possible → pic p₂

Préseuil K du titane dans SrTiO₃

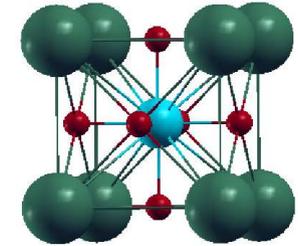


Origine des 5 pics :

- p_1E2 uniquement
→ effet local et de trou de cœur
- p_2E2 + E1 dû au mélange p-d (e_g) sur le site du titane absorbeur → effet local et de trou de cœur
- p_3 et p_4 ...hybridation entre Ti-p (absorbeur) et Ti-eg (voisins) via O-p → effet de moyenne distance (bande)
- p_5hybridation entre Ti-p (absorbeur) et Sr-5d via O-p
→ effet de moyenne distance (bande)



Préseuil K du titane dans SrTiO₃



Ce qui ne marche pas :

- positions de p_1 et p_2
 - ↳ interaction électron-trou (E2, niveaux d) mal modélisée en DFT-LDA (pb systématique)
- intensité de p_2
 - ↳ le titane pas exactement au centre dans SrTiO₃ cubique, perte de la centrosymétrie du site => hybridation p-d sur le site du titane absorbeur
- absence de p_5
 - ↳ hybridation entre Ti-p (absorbeur) et Sr-5d via O-p mais Sr-5d trop basses en énergie :
 - ↳ corrections relativistes (fully) nécessaires ou pb de la DFT-LDA (niveaux d)

aller au delà-de la DFT (TD-DFT, Bethe-Salpeter)...