



Les spectroscopies d'absorption X

Yves Joly

yves.joly@grenoble.cnrs.fr
Institut Néel, CNRS-UJF,
Bât. F, BP 166
38042 Grenoble Cedex 09, France

Février 2009

Avant-propos

L'absorption du rayonnement électro-magnétique dans la matière, qu'elle soit sous forme condensée ou gazeuse, est un phénomène d'une très grande richesse. Cette absorption s'accompagne d'un transfert d'énergie qui va entraîner des phénomènes physiques, chimiques ou biologiques de grands intérêts. Par ailleurs le processus même de l'absorption peut être utilisé comme sonde du matériau. On ne s'intéresse plus alors aux modifications induites dans la matière (on espère même souvent qu'elles soient négligeables), mais à la façon dont cette absorption se produit. Suivant le type de matériau et son épaisseur, suivant l'énergie et la polarisation du rayonnement incident, on aura des absorptions plus ou moins fortes. On voit que l'on pourra tirer des informations intéressantes par l'image qu'elle fournit du milieu. Si celui-ci n'est pas homogène, les zones absorbant plus laisseront moins transmettre de rayonnement. Une image en négatif des zones à forte absorption sera produite. C'est le principe même des radiographies X. Cette absorption dépend de l'épaisseur traversée mais aussi de la nature du matériau et est caractérisée par la loi de Beer-Lambert qui donne l'intensité transmise I en fonction de l'intensité du rayonnement incident I_0 :

$$I = I_0 e^{-\mu x \rho}$$

où x est l'épaisseur traversée, ρ la densité du matériau, tandis que μ est la section efficace d'absorption.

La section efficace d'absorption dépend de l'énergie et de la polarisation du rayonnement incident. Si on regarde son évolution en fonction de l'énergie, on constate qu'elle décroît régulièrement, sauf à certaines énergies, les seuils d'ionisations, où elle s'amplifie très fortement, puis, elle oscille légèrement avant de décroître de nouveau plus ou moins régulièrement. Ces seuils d'ionisations ont été expliqués par Einstein au début du vingtième siècle. Ce qui va nous intéresser par la suite, ce sont essentiellement les oscillations qui suivent la plupart des seuils d'ionisations. De l'analyse de ces oscillations on peut tirer des informations très fines sur le matériau, en particulier sur l'environnement proche des atomes absorbeurs. Suivant la polarisation du rayonnement incident (et éventuellement du rayonnement réémis), on peut tirer des informations encore plus fines, par exemple concernant le magnétisme du matériau.

Ce manuel traite donc de la théorie et de la simulation des spectroscopies associées à l'absorption du rayonnement électro-magnétique. Les phénomènes entrant en jeu dépendent fortement de la longueur d'onde des photons et on s'intéressera essentiellement à la gamme des rayons X allant typiquement de la centaine d'électron-Volt à 10000 électron-volts. Cette gamme recouvre la plupart des seuils d'ionisations des éléments où un électron subit une transition depuis un niveau dit « de cœur » vers un état libre. Les expériences sont la plupart du temps réalisées sur des synchrotrons. Le manuel ne traite pas l'aspect expérimental dans le détail, mais de nombreuses expériences seront présentées afin d'illustrer le propos.

Le premier chapitre décrit les phénomènes physiques généraux, le deuxième concerne les équations, ou la théorie générale de l'absorption X. Le troisième chapitre décrit deux techniques particulières pour simuler les spectres d'absorption X. Le dernier chapitre donne une série d'exemple d'application servant à la fois à illustrer physiquement les phénomènes en jeu et à montrer l'apport que peut fournir la confrontation expérience-théorie.

Table des matières

A- Généralités

- A-1) Absorption X et interaction rayonnement – matière
- A-2) Les différentes spectroscopies
- A-3) EXAFS et XANES
- A-4) Les temps caractéristiques
- A-5) Approches mono et multi-électronique
- A-6) Programmes mono-électroniques

B- Equations générales des spectroscopies d'absorption X

- B-1) Introduction
- B-2) Les matrices de transition
- B-3) Etats finals f
- B-4) Etat initial g
- B-5) Opérateur de transition o
- B-6) Règles de sélection
- B-7) Application au calcul du XANES
- B-8) Application à la diffraction anormale
- B-9) Approche tensorielle
- B-10) Tenseurs sphériques
- B-11) Contributions non résonantes
- B-12) Conclusion

C- Calcul des états finals

- C-1) Le potentiel
- C-2) La méthode des différences finies
 - a) Introduction*
 - b) Discrétisation*
 - c) Equation de Schrödinger dans la MDF*
 - d) Symétries*
 - e) Développement en harmoniques sphériques*
 - f) Application aux spectroscopies d'absorption X*
- C-3) La théorie de la diffusion multiple
 - a) La fonction de Green*
 - b) Application à la diffusion multiple pour un potentiel muffin-tin*
 - c) Cas des potentiels complexes et solutions irrégulières*
 - d) Relation avec l'approche tensorielle*

D- Applications

- D-1) Exemples formels
- D-2) Quelques oxydes
 - a) Le rutile TiO_2*
 - b) La magnétite Fe_3O_4*
 - c) La manganite $LaMnO_3$*
- D-3) Une molécule organique : l'acrylonitrile
- D-4) Le fullerène : C_{60}

A – Généralités

A-1) Absorption X et interaction rayonnement - matière

Lorsqu'un échantillon est placé sous un faisceau de rayons X, de nombreux processus de diffusion élastiques ou inélastiques entrent en jeu. Nous sommes ici particulièrement intéressés aux processus qui gouvernent l'absorption d'une partie du faisceau incident. Ce phénomène apparaît en grande partie à des énergies bien particulières, les seuils d'ionisation de chacun des éléments chimiques présents dans le matériau. Ces seuils correspondent à l'absorption du photon résultant de la transition d'un électron de cœur vers un état inoccupé au dessus du niveau de Fermi ou de la dernière orbitale moléculaire occupée dans le cas d'une molécule. Ces seuils portent des noms composés d'une lettre correspondant au premier nombre quantique du niveau de départ et d'un chiffre pour distinguer les sous-niveaux correspondant au second nombre quantique l et au quatrième j dans ces niveaux l'interaction spin-orbite est importante (Fig1.).

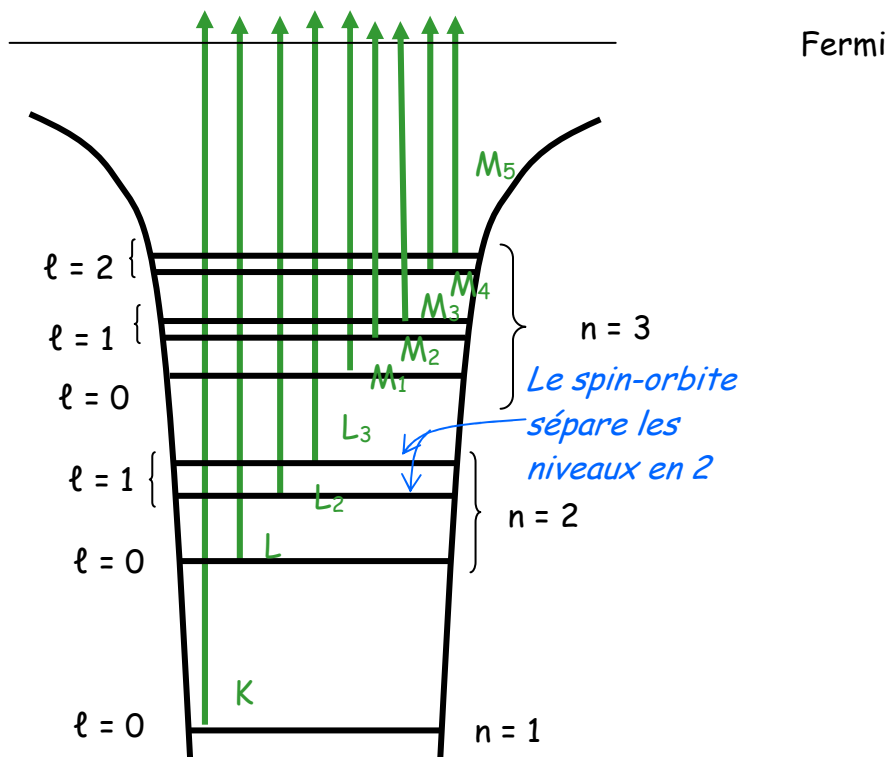


Fig. 1 – Les différents seuils d'absorption

Dans le tableau suivant sont données quelques énergies en eV de seuils d'éléments courants. On voit qu'ils s'étalent sur une très vaste gamme d'énergie.

	Z	K	L ₂	L ₃	M ₄	M ₅
H	1	13.6				
C	6	284.2				
Fe	26	7112	719.9	706.8		
Cu	29	8979	952.3	932.7		
Ag	47	25514	3524	3351	374.0	368.3
U	92	115606	20948	17166	3728	3552

Ces seuils d'absorption révèlent des spectres qui dépendent fortement de l'énergie et parfois de l'orientation de l'échantillon. Ces spectres sont une source d'information importante sur la structure et la nature du matériau sondé (Fig. 2).

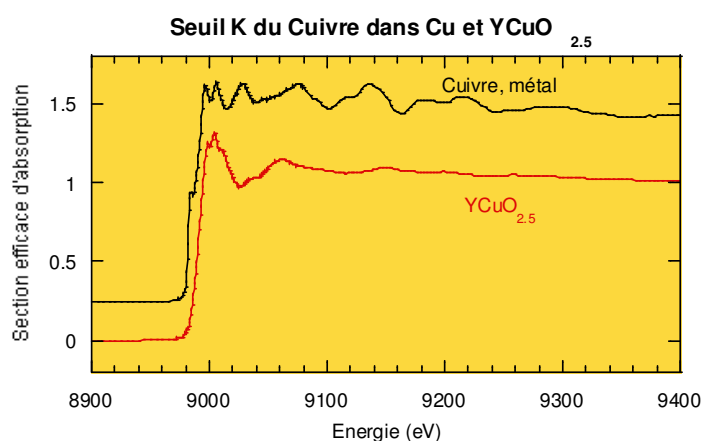


Fig. 2 - Spectres d'absorption expérimentaux au seuil K du cuivre dans le cuivre métallique (exp. D. Aberdam et coll.) et un délafossite, $YCuO_{2.5}$ (exp. C. Darié et coll.). La position du seuil en énergie et les structures qu'il présente ensuite renseignent sur la structure géométrique et électronique du matériau.

La mesure de l'absorption peut être effectuée de différentes façons suivant le type d'échantillon, en transmission ou en réflexion. On peut mesurer les photons non absorbés ou les particules réémises. Celles-ci peuvent être les électrons secondaires ou les photons émis par fluorescence. L'intensité de ces réactions secondaires est de toute façon proportionnelle à la quantité qui nous intéresse, la section efficace d'absorption (Fig. 3).

Ce cours s'intéresse essentiellement à partie théorique du phénomène. On va voir que suivant la nature du matériau et suivant le type de seuil, différentes théories seront plus ou moins appropriées pour décrire les phénomènes. Ces théories ne sont pas encore parfaites et

certains seuils nécessitent encore des investigations théoriques. Cependant, depuis les années 80 où les premiers résultats ont été rapportés, des progrès considérables ont été effectués. On est maintenant à même de simuler de façon satisfaisante beaucoup de seuils. Bien sûr, il n'est pas toujours nécessaire de recourir à la simulation. De nombreux résultats sont apportés en ne considérant que les expériences et en les comparant à des références de matériaux bien connus. On peut connaître ainsi par exemple la proportion de certaines phases dans un mélange ou avoir une idée du degré d'oxydation d'un métal en considérant le décalage de la position en énergie du seuil d'ionisation. Cependant les simulations sont importantes pour plusieurs raisons. Elles permettent d'abord de comprendre parfaitement la spectroscopie que l'on utilise et d'éviter ainsi de mauvaises interprétations. Elles sont indispensables quand le matériau étudié n'est pas parfaitement connu (nouvelle phase, nouveau composé...). Elles apportent des informations à la fois qualitative et quantitative sur des paramètres intéressants, en particulier la symétrie locale, l'environnement géométrique et électronique de l'atome absorbeur ainsi que sur son magnétisme.

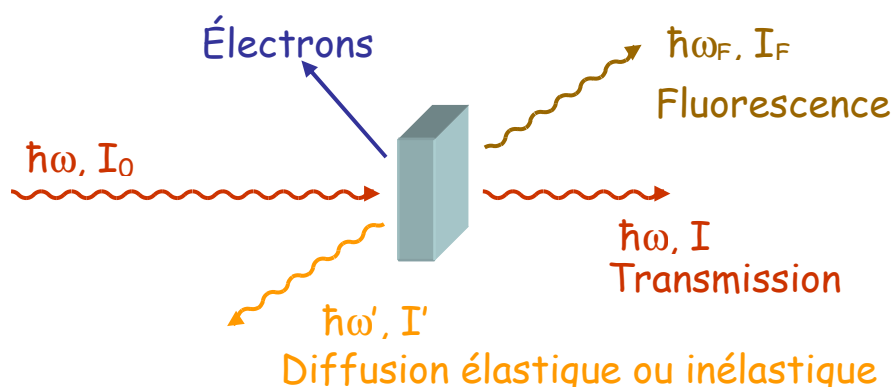


Fig. 3 – Quand un faisceau de rayons X d'énergie $\hbar\omega$ frappe une cible, de nombreux processus entrent en jeu. On peut détecter les photons transmis de même énergie, les photons issus de la fluorescence, les électrons secondaires ou les photons diffusés élastiquement ou inélastiquement.

Suivant l'énergie du photon incident les spectroscopies associées ont des sensibilités différentes. Ici, on ne s'intéresse qu'à l'absorption des rayons X donnant les spectroscopies XAS (X-ray Absorption Spectroscopy), ou XANES (X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy) car on se limite à la gamme d'énergie proche du seuil d'ionisation. L'EXAFS (Extended X-ray Absorption Spectroscopy), qui donne des informations à l'aide d'une gamme énergétique beaucoup plus étendue ne sera donc qu'évoquée.

On regardera aussi les mêmes phénomènes mais en mode diffraction, donnant le RXS (Resonant X-ray Spectroscopy) ou DAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure) ou DANES (Diffraction Anomalous Near Edge Structure) suivant les dénominations.

Les différents modes de détection (Fig. 4), transmission, fluorescence, électrons, ainsi que le Raman élastique, ou diffusion résonante, sont tous reliés à la transition entre un niveau de cœur et un état final (ou intermédiaire) se trouvant au dessus du niveau de Fermi, ou de la dernière orbitale occupée dans le cas d'une molécule. Noter que dans le mode détection d'électron, on peut mesurer soit l'ensemble des électrons secondaire sortant de l'échantillon, soit effectuer une résolution en énergie pour accéder aux électrons Auger, soit se concentrer sur la résolution spatiale des photoélectrons (XPS). La probabilité d'occurrence du phénomène sera liée d'une façon ou d'une autre à la densité d'état final ou tout du moins à sa projection sur l'atome absorbeur. Les spectroscopies d'absorption X sont donc une sonde

de la structure électronique autour des atomes absorbeurs. Par ailleurs, la structure électronique locale dépend étroitement de la structure géométrique autour de l'atome absorbeur. Ceci explique pourquoi l'absorption X est si sensible à la structure cristallographique ou moléculaire.

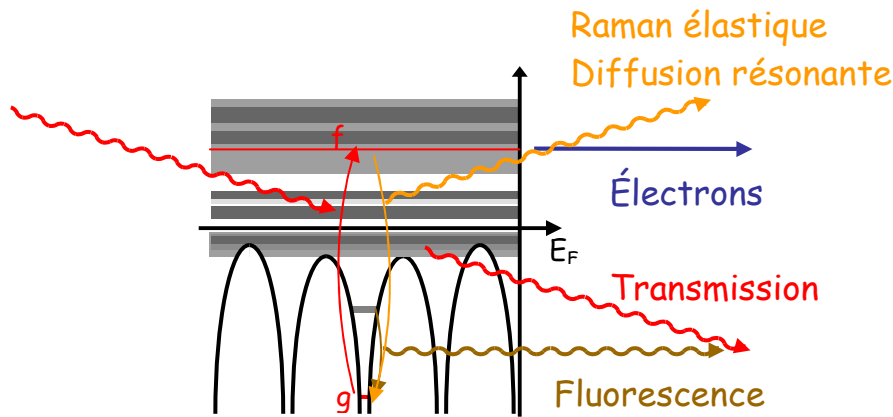


Fig. 4 – Le photon incident est absorbé, provoquant une transition depuis un niveau initial (ou état initial g) vers un état final f . La probabilité du phénomène dépend de la densité d'état f . Les différents modes de détection, transmission, fluorescence, où on détecte un photon issu d'une transition secondaire, ou en mesurant les photoélectrons, sont reliés à la probabilité de transition entre f et g .

Enfin, il convient de souligner que le photoélectron sonde un milieu excité. En effet, il laisse derrière lui un trou dans l'orbitale de cœur qui fait que la structure électronique explorée est perturbée. Des phénomènes d'écrantage intra-atomique mais aussi venant des atomes voisins interviennent. De même le photoélectron subit des interactions inélastiques avec le milieu environnant (plasmon...). L'interaction qu'il subit avec le trou devient parfois un phénomène trop important pour être négligé. Tout ceci fait que les phénomènes entrant en jeu sont complexes. Ils sont fondamentalement multiélectroniques. Certains donnent naissance à d'autres spectroscopies qui sortent du cadre de ce cours (Auger...).

A-2) Les différentes spectroscopies

Sous le terme général de XANES, se cachent plusieurs dénominations en particulier suivant la polarisation de la lumière. Dans le cas le plus fréquent, on étudie une poudre, un gaz ou un matériau suffisamment peu organisé pour que la polarisation ne soit pas importante, on conserve le terme générique de XANES. Dans le cas contraire on utilise une lumière soit polarisée rectilignement, soit circulairement. Le dichroïsme linéaire s'applique quand on fait une étude en lumière polarisée rectilignement, en regardant l'évolution du signal en fonction de l'orientation de l'échantillon par rapport à la polarisation. Ceci n'est bien sûr intéressant que lorsque l'échantillon est monocristallin ou quand on étudie une surface ou des matériaux partiellement ordonnés.

Le rayonnement incident peut aussi être polarisé circulairement. Le dichroïsme circulaire consiste généralement à faire une mesure d'un échantillon, également monocristallin, d'abord sous une polarisation droite, puis sous une polarisation gauche et d'effectuer la différence. On est alors sensible à des détails particuliers de la structure électronique du matériau. Quand le matériau n'est pas magnétique, le phénomène s'appelle dichroïsme naturel. Il n'est possible que pour des matériaux non centrosymétriques. Pour un matériaux ferromagnétique, cette spectroscopie s'appelle le dichroïsme magnétique (XMCD, X-ray Circular Magnetic Dichroism). On peut ainsi accéder au moment magnétique porté par les atomes.

Une autre forme de spectroscopie très proche du XANES se présente quand on ne considère plus seulement l'absorption réelle des photons dans le matériau, mais que l'on utilise le phénomène résonant où le photon est virtuellement absorbé, produisant une transition d'un niveau de cœur vers le continuum (ou état intermédiaire au dessus du niveau de Fermi), comme en XANES, mais l'électron retombe immédiatement dans son niveau d'origine émettant alors un autre photon. Si on se place sur une réflexion, l'intensité de cette dernière subit des variations ayant un rapport étroit avec les structures du XANES (Fig. 5), puisque la probabilité d'occurrence du phénomène est reliée aux mêmes matrices de transition.

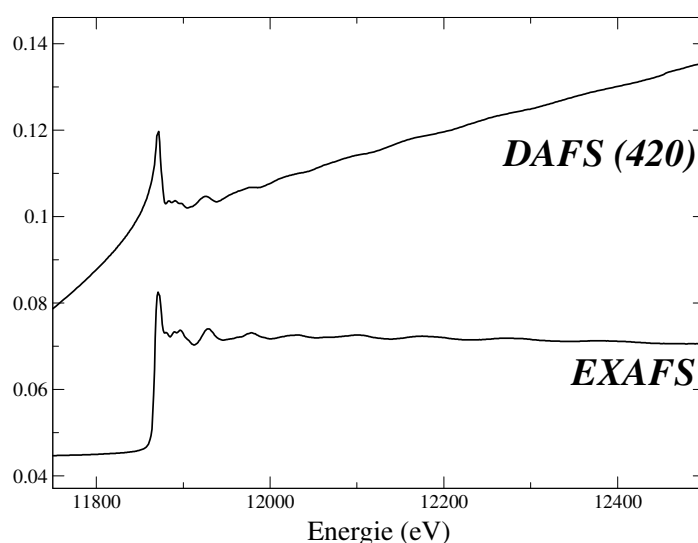


Fig. 5 Spectre d'absorption X d'un monocristal d'InP comparé à l'intensité de la réflexion (420). Des structures apparaissent aux mêmes énergies. (H. Renevier et al., D2AM/ESRF).

Cette spectroscopie qui porte divers acronymes (DAFS, RXS ou DANES) est parfois encore plus sensible que le XANES d'où son intérêt. Par ailleurs, comme pour le XANES, on peut faire des études en fonction de la polarisation mais avec cette fois un degré de liberté de plus puisque l'on peut faire des mesures à la fois en fonction de la polarisation incidente, mais aussi de la polarisation de chacune des réflexions.

A-3) EXAFS et XANES

La différence entre l'EXAFS et le XANES réside dans la gamme d'énergie (Fig. 6). Le XANES se concentre sur les premiers électronvolts à partir du seuil jusque vers 50 ou 100 eV. L'EXAFS étudie une gamme beaucoup plus étendue pouvant aller jusqu'à un millier d'électronvolts, voir plus. Dans ce cas des approximations importantes peuvent être faites. En particulier, on peut considérer que le signal n'est dû qu'au phénomène d'interférence entre l'onde électronique sortante et les ondes rétrodiffusées par les couronnes d'atomes environnantes. Cette simplification n'est pas valable lorsqu'on se rapproche du seuil, c'est-à-dire quand le photoélectron n'a plus une haute énergie cinétique; des phénomènes de diffusion multiples apparaissent alors et le modèle de diffusion simple n'est plus valable. Cependant cette approche est particulièrement utile car elle donne facilement des informations sur le nombre d'atomes par couche et leurs distances par rapport à l'atome absorbeur.

A plus basse énergie tous les processus de diffusion doivent être pris en compte et l'exploitation des spectres expérimentaux est plus délicate. Par contre la précision est plus grande et on accède à l'information sur la structure géométrique à trois dimensions autour de l'atome absorbeur. On obtient en plus des renseignements sur les structures électronique et magnétique. Savoir comment extraire toutes ces informations est un des objets de ce cours.

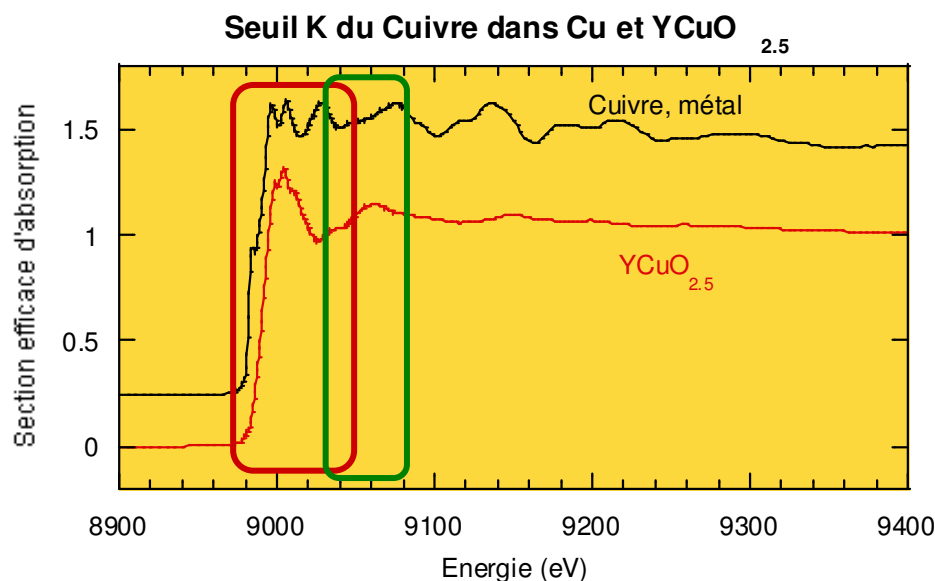


Fig. 6 – La différence entre XANES et EXAFS réside dans la gamme d'énergie exploitée. Le XANES se concentre sur les 50 ou 100 premiers électronvolts.

Il convient de préciser que des gammes intermédiaires sont aussi spécialement exploitées en particulier par des logiciels d'optimisation automatique de paramètres tels IFEFFIT ou GNXAS (voir tableau plus loin). Dans ces logiciels, une partie de la diffusion multiple est prise en compte. Le calcul n'est alors pas trop lent et permet de faire une optimisation efficace.

D'autres études se consacrent spécialement aux structures apparaissant avant ou dans le seuil : les pré-pics. Ceux-ci sont riches d'informations. On rangera néanmoins ces études dans le terme général de XANES.

A-4) Les temps caractéristiques

Plusieurs temps caractérisent ou interviennent dans l'absorption d'un photon X.

Le premier est la durée du processus d'absorption du photon X, c'est-à-dire le temps que met l'électron pour transiter d'un niveau de cœur vers son niveau excité. Ce temps peut être associé à l'inverse de la probabilité de transition $t_1 = 1/W_{fi}$. Typiquement, on obtient un temps de l'ordre de:

$$t_1 < 10^{-20} \text{ s.}$$

D'autres modes de calcul de ce temps se trouvent dans la littérature en considérant soit la différence d'énergie entre les niveaux initial et final, soit en le reliant au temps que met le photon pour transiter à travers l'atome. Dans tous les cas, on obtient à peu près le même résultat. Ce qui compte est que ce temps est très court.

Le deuxième temps important est la durée de vie du trou profond. Cette durée est d'autant plus courte que le trou est profond. On la calcule à partir de l'élargissement du niveau initial : $t_2 = \hbar / \Delta E_i$ avec ΔE_i largeur du niveau. ΔE_i peut aller de 0.1 à 10 eV suivant le seuil. Pour les états 1s des atomes de numéro atomique Z allant de 20 à 30, E_i est de l'ordre du volt, donc :

$$t_2 \approx 10^{-15} \text{ à } 10^{-16} \text{ s}$$

Le troisième temps est le temps de relaxation des électrons de cœur ou externes. Il est dû à la réponse de l'ensemble des électrons au champ créé par le trou et le photoélectron. Il repose sur des processus très variables multiélectroniques.

$$t_3 \approx 10^{-15} \text{ à } 10^{-16} \text{ s}$$

Le quatrième temps est le temps de transit du photoélectron hors de l'atome. Il est directement fonction de l'énergie cinétique du photoélectron, pour $E_c = 1 \text{ à } 100 \text{ eV}$

$$t_4 \approx 10^{-15} \text{ à } 10^{-17} \text{ s}$$

C'est la comparaison de ce temps avec les autres qui est le plus important puisque c'est quand il est du même ordre de grandeur que les autres, que les phénomènes ne peuvent plus être évalués séparément. On constate que c'est à basse énergie cinétique du photoélectron qu'il se compare aux temps t_2 et t_3 . C'est donc principalement à basse énergie que les phénomènes multiélectroniques auront une influence sur le signal. Heureusement ce n'est pas toujours le cas comme on le verra plus loin.

Le dernier temps concerne les vibrations thermiques. Celles-ci ont une fréquence beaucoup plus basse :

$$t_5 \approx 10^{-13} \text{ à } 10^{-14} \text{ s}$$

Lors d'une expérience d'absorption X, le photoélectron voit donc un milieu rigide légèrement désordonné. Il n'y a pas d'interaction à proprement parler avec les phonons.

A-5) Approches mono et multi-électronique

Globalement, il y a deux types de seuils. Ceux où les niveaux d'arrivées sont localisés et ceux où ils sont étendus. Par localisés on entend aussi bien dans l'espace réel, l'onde a une faible extension latérale, elle est presque atomique, que dans l'espace réciproque, où sa densité n'est forte qu'autour d'une petite gamme en énergie. De ce fait, les seuils sont facilement reconnaissables au fait qu'ils retombent vite à zéro. Dans ce cas le recouvrement avec le trou est important et l'interaction avec celui-ci ne peut être négligée. De plus les différentes structures électroniques excités, écrantées – non écrantées par exemple, doivent être prises en comptes. Les processus sont donc dominés par des phénomènes multiélectroniques. Heureusement, en même temps, ils sont locaux et donc la théorie des multiplets sera particulièrement appropriée à l'étude de ce type de seuil. Ceci concerne, en principe, les seuils L_{II} et L_{III} des éléments 3d et les seuils M_{IV} et M_V des terres rares.

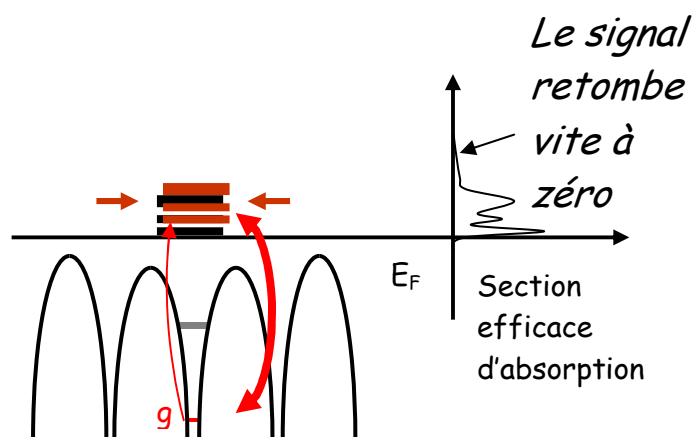


Fig. 7 – Quand les niveaux d'arrivées sont localisés l'interaction avec le trou est forte, les effets multiélectroniques sont rarement négligeables. On repère ces seuils à leur forme. Le signal retombe vite à zéro.

Dans le cas contraire, où les niveaux d'arrivées sont étendus, les phénomènes multiélectroniques seront moins importants. Par contre, puisqu'ils sont étendus, ils sont sensibles à l'environnement relativement lointain de l'atome absorbeur. Pour les calculer une approche moléculaire ou utilisant une périodicité 3D est alors indispensable.

Bien entendu, il y a les cas intermédiaires et les tenants des multiplets sont maintenant à même de considérer plusieurs atomes. De même, les théories en principe monoélectroniques commencent à introduire certaines corrections multiélectroniques. Cependant dans certains cas, on est loin d'avoir un accord encore parfait et des recherches se poursuivent pour repenser toute la problématique et être ainsi capable de résoudre une structure électronique dans un état fondamentalement excité. Dans cette voie deux approches se distinguent : la théorie de la fonction de Green avec équation de Bethe et Salpeter et la théorie de la fonctionnelle densité dépendant du temps. De nombreux développements sont encore à effectuer dans chacune de ces voies.¹

¹ Ch. Brouder, in « Spectroscopie d'absorption X en science des matériaux : de LURE à SOLEIL », édité par Ch. Cartier dit Moulin, V. Briois, P. Lagarde, F. Villain, Abdou Sow (Aussois 2004).

Les chapitres qui suivent se concentrent sur les méthodes monoélectroniques. Les multiplets n'y sont pas abordés. A l'intérieur des méthodes monoélectroniques deux approches sont possibles, dans la première on travaille dans l'espace réciproque, dans la seconde on calcule la structure électronique d'un agrégat autour de l'atome absorbeur. C'est ce qui est vu dans la suite.

A-6) Programmes mono-électroniques

Actuellement un certain nombre de logiciels permettent de simuler les spectres d'absorption X. Ici, on en donne une liste non exhaustive. Certains sont directement accessibles par le web. Auparavant, il convient de citer les premiers auteurs qui ont œuvré à la mise en place des théories nécessaires, en particulier Dan Dill et J. L. Dehmer (1974), P. A. Lee et J. Pendry (1975), L.F. Mattheis et R.E. Dietz (1980) et enfin C. R. Natoli (1980). Ce dernier a particulièrement développé la diffusion multiple appliquée à l'absorption X. La plupart des programmes existant sur le marché utilisant cette théorie lui doivent beaucoup.

Nom	Auteur	Méthode	Périodique	Cluster	MT	FP	SCF	Fit	Relax
CONTINUUM	Natoli	MST		X	X				
MXAN maurizio.benfatto@lnf.infn.it	Benfatto	MST		X	X			X	
Feff8 leonardo.phys.washington.edu/feff/	Rehr, Ankudinov	MST		X	X		X		
STOBE http://w3.rz-berlin.mpg.de/~hermann/StoBe/	Saint-Amant et al.	LCAO		X		X	X		X
FDMNES www.neel.cnrs.fr/fdmnes	Joly	MST FDM		X	X	X		X	
PARATEC www-ext.impmc.jussieu.fr/~cabaret/xanes.html	Cabaret	Pseudo-potentiels + ondes planes	X			X	X		X
PY-LMTO yaresko@mpipks-dresden.mpg.de	Antonov et al.		X		X		X		X
WIEN2k www.wien2k.at	Blaha et al.	LAPW	X			X	X		X
Munich SPRKKR http://olymp.cup.uni-muenchen.de/ak/ebert/SPRKKR/	Ebert et al.	KKR	X			X	X		

Noter aussi les programmes utilisant le développement en chemins, plus rapides, non adaptés aux basses énergies mais spécialement conçus pour l'optimisation de paramètres géométriques :

Nom	Auteur	Méthode	Périodique	Cluster	MT	FP	SCF	Fit	Relax
IFEffit cars9.uchicago.edu/ifeffit/	Newville	MST		X	X			X	
GNXAS http://gnxas.unicam.it/	Di Cicco	MST		X	X			X	

MT : Potentiel muffin-tin
 FP : Potentiel de forme libre
 SCF : Calculs self-consistants
 Cluster : Calculs de type agrégat

Périodique : Calculs en utilisant les conditions périodiques
Fit : Permet l'optimisation de certains paramètres par comparaison à l'expérience
Relax : Optimisation des paramètres géométriques par minimisation de l'énergie

B- Equations générales des spectroscopies d'absorption X

B-1) Introduction

L'interaction du rayonnement électromagnétique d'énergie $\hbar\omega$ avec la matière est décrite par l'indice de réfraction complexe n ou la constante diélectrique complexe ε . Ces termes sont eux-mêmes reliés au facteur de structure f par la relation² :

$$n(\omega) = \sqrt{\varepsilon} = 1 - \frac{2\pi N_a r_e}{k^2} f(q, \omega)$$

où N_a est la densité atomique, k le vecteur d'onde, r_e la longueur de diffusion de Thomson. Le facteur de structure lui-même se décompose entre le terme de Thomson f_O indépendant de l'énergie, le terme de diffusion magnétique non résonant f_m et les termes anomaux :

$$f(q, \omega) = f_O + if_m + f' + if''$$

Le terme non résonant magnétique est de l'ordre du millièème du terme de Thomson. La section efficace d'absorption est elle-même directement proportionnelle à f'' . Notons qu'il y a deux conventions reliées par un complexe conjugué. La "cristallographique" où le terme résonant est $f' + if''$ avec f'' positif et le vecteur diffraction donné par $Q = k_s - k_i$ où k_s est le vecteur d'onde diffusé et k_i le vecteur d'onde incident. Dans la convention opposée (dite physique), la flèche du temps est inversé. Comme c'est celle-ci qui est d'habitude utilisée pour décrire le processus d'interaction rayonnement matière, c'est elle que l'on utilisera, sauf à la fin quand on passe au calcul des facteurs de structure où l'on prendra alors les complexes conjugués.

L'objet de ce chapitre est de montrer comment on calcule les termes anomaux et la section efficace d'absorption. Le signal anomal dépend d'un état initial g , d'un opérateur de transition et des états finals accessibles f . La partie numériquement la plus difficile concerne le calcul des états finals. Celui-ci est vu dans le chapitre C. On note les fonctions d'onde des états initiaux et finals par ψ_f et ψ_g ou plus simplement directement par f et g quand il n'y a pas d'ambiguïté.

² J. Als-Nielsen and D. McMorrow, « Elements of Modern X-ray Physics », John Wiley and Son (2001).

B-2) Les matrices de transition

Voyons maintenant plus formellement, comment est reliée l'amplitude d'un signal de spectroscopie d'absorption X à la structure électronique. Ce lien est établi par la règle d'or de Fermi qui donne, à partir de matrices de transition, la probabilité qu'un électron soumis à un rayonnement électromagnétique de transiter d'un niveau initial g vers un niveau final f . Ces matrices peuvent s'écrire :

$$M_{fg} = \langle f | o | g \rangle$$

o est l'opérateur d'interaction. Cet opérateur contient les termes liés aux champs électriques et magnétiques de la lumière. On rappelle que cette notation désigne simplement les intégrales :

$$\langle f | o | g \rangle = \iiint_{\text{espace}} \bar{\varphi}_f(r, \Omega) o(r, \Omega) \varphi_g(r, \Omega) r^2 d\Omega dr \quad (1)$$

où on s'est placé en coordonnées sphériques (Ω désigne (θ, ϕ)). La fonction d'onde initiale étant localisée (rayon de $1s < 0.2 \text{ \AA}$), l'intégrale n'est à effectuer qu'à l'intérieur de l'atome absorbeur. Voyons dans les trois sections suivantes comment s'écrivent les trois termes qui la composent, $\bar{\varphi}_f$, φ_g et o .

B-3) Etats finals f

Le calcul des états finals f est la partie la plus difficile du travail. Elle peut être réalisée selon plusieurs techniques. Nous en verrons deux, *les différences finies* et *la diffusion multiple* plus loin. Pour l'instant, la fonction d'onde initiale étant localisée au cœur de l'atome absorbeur, nous ne nous intéressons qu'à la projection de ces états finaux à cet endroit. Nous considérons donc simplement que cette zone de petit rayon où le potentiel est à symétrie sphérique, le développement des fonctions d'onde en harmoniques sphériques est particulièrement commode. Voyons les cas avec ou sans spin-orbite.

1) Cas sans spin-orbite

Autour des cœurs atomiques, on effectue un développement en harmoniques sphériques dont les solutions sont données par l'équation de Schrödinger radiale :

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(r) - E + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) u_\ell(r) = 0$$

avec $u_\ell(r) = r b_\ell(r)$.

Normalisation des solutions radiales et amplitudes de diffusion atomique

En pratique, les solutions radiales sont normalisées de façon à assurer la continuité avec les solutions de l'équation de Schrödinger dans le vide, elles-mêmes normalisées par la racine carrée de la densité d'état du vide $\left(\frac{1}{2\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{k}{\pi} \right)$, soit $\sqrt{k/\pi}$, où le vecteur d'onde k de l'électron est u.a.⁻¹). Ainsi, dans le cas sans spin-orbite on a :

$$a_\ell b_\ell(r) = \sqrt{\frac{k}{\pi}} (j_\ell(r) - i t_\ell h_\ell^+(r))$$

Le t_ℓ ainsi est équivalent au « $k.t_\ell$ » parfois utilisé. Les continuités de la fonction radiale et de sa dérivée au rayon muffin-tin R permettent d'obtenir a_ℓ et t_ℓ . On utilise pour cela le Wronskien, $W(f,g) = fg' - gf'$ qui est calculé au rayon « muffin-tin » R . On a la relation : $W(j_\ell, -ih_\ell^+) = \frac{1}{kR^2}$. Pour la suite, on note $e_\ell = \sqrt{\frac{k}{\pi}} j_\ell$ et $s_\ell = -i\sqrt{\frac{k}{\pi}} h_\ell^+$. Ceci donne $W(e_\ell, s_\ell) = \frac{1}{\pi R^2}$ et finalement :

$$a_\ell = \frac{-1}{\pi R^2 W(s_\ell, b_\ell)} \quad t_\ell = \frac{W(e_\ell, b_\ell)}{W(s_\ell, b_\ell)}$$

La fonction radiale normalisée utilisée par la suite est multipliée par a_ℓ/t_ℓ :

$$\bar{b}_\ell(r) = \frac{a_\ell}{t_\ell} b_\ell(r) = \frac{-1}{\pi R^2 W(e_\ell, b_\ell)} b_\ell(r)$$

On voit que cela correspond à la normalisation par une amplitude calculée selon une onde extérieure de type « Neumann-Bessel », car l'onde sortante est maintenant de type Bessel. De cette façon, pour chaque état final calculé, la fonction d'onde autour d'un atome particulier peut s'écrire :

$$\bar{\varphi}_f(\vec{r}) = \sum_{\ell m} a_{\ell m}^f \bar{b}_\ell(r) Y_\ell^m(\hat{r})$$

Les éléments de la matrice de densité d'état pour cet atome sont alors donnés par :

$$\rho_{\ell m}^{\ell' m'}(r) = \left| \sum_f a_{\ell m}^{f*} \bar{b}_\ell^*(r) a_{\ell' m'}^f \bar{b}_{\ell'}(r) \right| = -\text{Im}(\tau_{\ell m}^{\ell' m'} \bar{b}_\ell(r) \bar{b}_{\ell'}(r))$$

en utilisant le théorème optique. $\tau_{\ell m}^{\ell' m'}$ est l'amplitude de diffusion multiple. Quand le potentiel est réel, on a la relation directe entre les amplitudes et l'amplitude de diffusion atomique :

$$\left| \sum_f a_{\ell m}^{f*} a_{\ell' m'}^f \right| = -\text{Im}(\tau_{\ell m}^{\ell' m'})$$

2) Cas avec spin-orbite

Dans le cas d'un calcul polarisé en spin, deux modes de calculs sont possibles. Dans le premier, on néglige l'interaction spin-orbite, et les équations au-dessus restent valables en substituant le potentiel par un potentiel polarisé, les deux spins étant calculés l'un après l'autre indépendamment. Dans le cas contraire, on part de l'équation de Dirac. En éliminant les petites composantes, on obtient sans aucune approximation l'équation de type Schrödinger suivante :

$$\left(-\nabla^2 + V(\vec{r}) - E - \frac{\alpha^2}{4} (V(\vec{r}) - E)^2 - \frac{\alpha^2}{4} B(\vec{r}) [\vec{\nabla} V(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} + i \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} V(\vec{r}) \wedge \vec{\nabla})] \right) \psi(\vec{r}) = 0$$

avec :

$$B(\vec{r}) = \frac{1}{\left(1 - \frac{\alpha^2}{4} (V(\vec{r}) - E) \right)}, \quad V(\vec{r}) = \begin{pmatrix} V_\uparrow(\vec{r}) \\ V_\downarrow(\vec{r}) \end{pmatrix}, \quad \psi(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \psi_\uparrow(\vec{r}) \\ \psi_\downarrow(\vec{r}) \end{pmatrix}$$

ce qui donne pour son expression radiale :

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(r) - E + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - \frac{\alpha^2}{4} (V(r) - E)^2 - \frac{\alpha^2}{4} B \frac{\partial V}{\partial r} \left(\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \right) + \frac{\alpha^2}{4} B \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} 2\vec{S} \cdot \vec{l} \right) u_\ell(r) = 0$$

En posant :

$$G_{O\ell\sigma} = V^\sigma(r) - E + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - \frac{\alpha^2}{4}(V_\sigma(r) - E)^2 - \frac{\alpha^2}{4}B_\sigma \frac{\partial V_\sigma}{\partial r} \left(\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \right)$$

$$G_{so\sigma} = \frac{\alpha^2}{4}B_\sigma \frac{1}{r} \frac{\partial V_\sigma}{\partial r}$$

on obtient :

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + G_{O\ell}^\sigma + G_{so\sigma} 2\vec{S} \cdot \vec{I} \right) u_\ell(r) = 0$$

ce qui amène aux deux équations couplées :

$$\begin{cases} \left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + G_{O\ell\uparrow} + m_\ell G_{so\uparrow} \right) u_{\ell m_\ell \uparrow} + \sqrt{(\ell - m_\ell)(\ell + m_\ell + 1)} G_{so\uparrow} u_{\ell, m_\ell + 1, \downarrow} = 0 \\ \left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + G_{O\ell\downarrow} - m_\ell G_{so\downarrow} \right) u_{\ell m_\ell \downarrow} + \sqrt{(\ell + m_\ell)(\ell - m_\ell + 1)} G_{so\downarrow} u_{\ell m_\ell - 1, \uparrow} = 0 \end{cases}$$

en remplaçant m_ℓ par m et en substituant m par $m+1$ dans la deuxième équation, on obtient :

$$\begin{cases} \left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + G_{O\ell\uparrow} + m G_{so\uparrow} \right) u_{\ell m \uparrow} + \sqrt{(\ell - m)(\ell + m + 1)} G_{so\uparrow} u_{\ell m + 1 \downarrow} = 0 \\ \sqrt{(\ell - m)(\ell + m + 1)} G_{so\downarrow} u_{\ell m \uparrow} + \left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + G_{O\ell\downarrow} - (m + 1) G_{so\downarrow} \right) u_{\ell m + 1 \downarrow} = 0 \end{cases}$$

Dans les cas particuliers où $m = \ell$ ou $m = -\ell$, les équations se découplent. Dans le cas général, on a deux couples de solutions ayant pour comportement à l'origine :

$$p_1 = \sqrt{(\ell + 1)^2 - (\alpha Z)^2}$$

$$p_2 = \sqrt{\ell^2 - (\alpha Z)^2}$$

$$\begin{cases} u_{\ell m, \uparrow}^1 = \sqrt{\frac{\ell - m}{2\ell + 1}} r^{p_1} \\ u_{\ell, m+1, \downarrow}^1 = -\sqrt{\frac{\ell + m + 1}{2\ell + 1}} r^{p_1} \end{cases}$$

$$\begin{cases} u_{\ell m, \uparrow}^2 = \sqrt{\frac{\ell + m + 1}{2\ell + 1}} r^{p_2} \\ u_{\ell, m+1, \downarrow}^2 = \sqrt{\frac{\ell - m}{2\ell + 1}} r^{p_2} \end{cases}$$

En posant, dans le cas sans spin-orbite, $u_{\ell m \sigma} = r b_{\ell m \sigma}$, la solution générale est du type :

$$\varphi_f = \sum_{\ell m} a_{\ell, m, 1} \begin{pmatrix} b_{\ell m, 1}^\uparrow Y_\ell^m \\ b_{\ell m+1, 1}^\downarrow Y_\ell^{m+1} \end{pmatrix} + a_{\ell, m+1, 2} \begin{pmatrix} b_{\ell, m+1, 2}^\uparrow Y_\ell^m \\ b_{\ell, m+1, 2}^\downarrow Y_\ell^{m+1} \end{pmatrix}$$

On a pris un indice de solution allant de 1 à 2. On peut choisir cet indice s avec les valeurs $1/2$ et $-1/2$, comme pour le spin. Dans ce cas, on a :

$$\varphi_f = \sum_{\ell m s} a_{\ell, m+\frac{1}{2}-s, s} \sum_{\sigma} b_{\ell, m+\frac{1}{2}-\sigma, s}^{\sigma} Y_{\ell}^{m+\frac{1}{2}-\sigma} \chi_{\sigma}$$

avec $-\ell < m + \frac{1}{2} - s < \ell$ et $-\ell < m + \frac{1}{2} - \sigma < \ell$.

Normalisation des solutions radiales et amplitudes de diffusion atomique

Avec spin-orbite, les fonctions de hankel et bessel dépendent éventuellement du spin. On note $e^{\sigma} = \sqrt{\frac{k_{\sigma}}{\pi}} j_{\ell}(k_{\sigma}r)$ et $s^{\sigma} = -i\sqrt{\frac{k_{\sigma}}{\pi}} h_{\ell}^{+}(k_{\sigma}r)$ avec $\sigma = \pm\frac{1}{2}$ indice du spin. Pour simplifier on omet l'indice ℓ . La continuité est assurée par les couples d'équations :

$$\begin{aligned} \sum_s a_s^{m, \frac{1}{2}} \begin{pmatrix} b_{m, s}^{\frac{1}{2}}(r) \\ b_{m+1, s}^{-\frac{1}{2}}(r) \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} e^{\frac{1}{2}}(r) \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} t_{m, \frac{1}{2}}^{m, \frac{1}{2}} s^{\frac{1}{2}}(r) \\ t_{m+1, -\frac{1}{2}}^{m, \frac{1}{2}} s^{-\frac{1}{2}}(r) \end{pmatrix} \\ \sum_s a_s^{m+1, -\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} b_{m, s}^{\frac{1}{2}}(r) \\ b_{m+1, s}^{-\frac{1}{2}}(r) \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 \\ e^{-\frac{1}{2}}(r) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} t_{m, \frac{1}{2}}^{m+1, -\frac{1}{2}} s^{\frac{1}{2}}(r) \\ t_{m+1, -\frac{1}{2}}^{m+1, -\frac{1}{2}} s^{-\frac{1}{2}}(r) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

où on utilise des indices $\pm\frac{1}{2}$ pour les solutions plutôt que 1 et 2. En posant :

$$D_s = W(s^{\frac{1}{2}}, b_{m, \frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}) W(s^{-\frac{1}{2}}, b_{m+1, -\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}) - W(s^{\frac{1}{2}}, b_{m, -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}) W(s^{-\frac{1}{2}}, b_{m+1, \frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}})$$

on obtient alors :

$$\begin{aligned} t_{m, \frac{1}{2}}^{m, \frac{1}{2}} &= \left[W(s^{-\frac{1}{2}}, b_{m+1, -\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}) W(e^{\frac{1}{2}}, b_{m, \frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}) - W(s^{-\frac{1}{2}}, b_{m+1, \frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}) W(e^{\frac{1}{2}}, b_{m, -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}) \right] \frac{1}{D_s} \\ t_{m+1, -\frac{1}{2}}^{m, \frac{1}{2}} &= W(b_{m+1, \frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}, b_{m+1, -\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}) \frac{1}{\pi R^2 D_s} \\ t_{m, \frac{1}{2}}^{m+1, -\frac{1}{2}} &= W(b_{\ell, m, -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}, b_{\ell, m, \frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}) \frac{1}{\pi R^2 D_s} \\ t_{m, -\frac{1}{2}}^{m, -\frac{1}{2}} &= \left[W(s^{\frac{1}{2}}, b_{m, \frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}) W(e^{-\frac{1}{2}}, b_{\ell, m+1, -\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}) - W(s^{\frac{1}{2}}, b_{\ell, m, -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}) W(e^{-\frac{1}{2}}, b_{\ell, m+1, \frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}) \right] \frac{1}{D_s} \\ a_{\frac{1}{2}}^{m, \frac{1}{2}} &= W(s^{-\frac{1}{2}}, b_{m+1, -\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}) \frac{1}{\pi R^2 D_s} & a_{-\frac{1}{2}}^{m, \frac{1}{2}} &= -W(s^{-\frac{1}{2}}, b_{m+1, \frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}) \frac{1}{\pi R^2 D_s} \\ a_{\frac{1}{2}}^{m+1, -\frac{1}{2}} &= -W(s^{\frac{1}{2}}, b_{m, -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}) \frac{1}{\pi R^2 D_s} & a_{-\frac{1}{2}}^{m+1, -\frac{1}{2}} &= W(s^{\frac{1}{2}}, b_{m, \frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}) \frac{1}{\pi R^2 D_s} \end{aligned}$$

On normalise alors les solutions radiales de façon à pouvoir écrire :

$$\begin{aligned}
 & \mathbf{t}_{m, \frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} \bar{b}_{m, \frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(r) \\ \bar{b}_{m+1, \frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}(r) \end{pmatrix} + \mathbf{t}_{m+1, -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} \bar{b}_{m, -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(r) \\ \bar{b}_{m+1, -\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}(r) \end{pmatrix} = \sum_s \mathbf{a}_s^{m, \frac{1}{2}} \begin{pmatrix} b_{m, s}^{\frac{1}{2}}(r) \\ b_{m+1, s}^{-\frac{1}{2}}(r) \end{pmatrix} \\
 & \mathbf{t}_{m, \frac{1}{2}}^{m+1, -\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} \bar{b}_{m, \frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(r) \\ \bar{b}_{m+1, \frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}(r) \end{pmatrix} + \mathbf{t}_{m+1, -\frac{1}{2}}^{m+1, -\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} \bar{b}_{m, -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(r) \\ \bar{b}_{m+1, -\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}(r) \end{pmatrix} = \sum_s \mathbf{a}_s^{m+1, -\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} b_{m, s}^{\frac{1}{2}}(r) \\ b_{m+1, s}^{-\frac{1}{2}}(r) \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Les fonctions normalisées sont données par :

$$\begin{aligned}
 \bar{b}_{m+\frac{1}{2}-\sigma, \frac{1}{2}}^{\sigma} &= A_{\frac{1}{2}}^{m, \frac{1}{2}} b_{m+\frac{1}{2}-\sigma, \frac{1}{2}}^{\sigma} + A_{-\frac{1}{2}}^{m, \frac{1}{2}} b_{m+\frac{1}{2}-\sigma, -\frac{1}{2}}^{\sigma} \\
 \bar{b}_{m+\frac{1}{2}-\sigma, -\frac{1}{2}}^{\sigma} &= A_{\frac{1}{2}}^{m+1, -\frac{1}{2}} b_{m+\frac{1}{2}-\sigma, \frac{1}{2}}^{\sigma} + A_{-\frac{1}{2}}^{m+1, -\frac{1}{2}} b_{m+\frac{1}{2}-\sigma, -\frac{1}{2}}^{\sigma}
 \end{aligned}$$

où σ désigne le spin de la fonction. Pour l'amplitude, on utilise comme dans le cas sans spin-orbite la normalisation « norman-bessel ». De cette façon, l'indice de la solution, s , correspond à l'indice de l'onde sortante. Une solution générale dans l'atome soumis à une série d'ondes d'attaques, équivalents à un ensemble d'états finaux f , peut s'écrire :

$$\bar{\varphi}_f(\vec{r}) = \sum_{\ell m s} a_{\ell, m+\frac{1}{2}-s, s}^f \begin{pmatrix} \bar{b}_{m, s}^{\frac{1}{2}}(r) Y_{\ell}^m(\hat{r}) \\ \bar{b}_{m+1, s}^{-\frac{1}{2}}(r) Y_{\ell}^{m+1}(\hat{r}) \end{pmatrix}$$

Les éléments de la matrice de densité d'état pour cet atome sont alors donnés par :

$$\begin{aligned}
 \rho_{\ell, m+\frac{1}{2}-\sigma}^{\ell', m'+\frac{1}{2}-\sigma, \sigma}(r) &= \left| \sum_f \sum_s a_{\ell, m+\frac{1}{2}-s, s}^{f*} \bar{b}_{\ell, m+\frac{1}{2}-\sigma, s}^{\sigma*}(r) \sum_{s'} a_{\ell', m'+\frac{1}{2}-s', s'}^f \bar{b}_{\ell', m'+\frac{1}{2}-\sigma, s'}^{\sigma}(r) \right| \\
 &= -\text{Im} \left(\sum_{ss'} \bar{b}_{\ell, m+\frac{1}{2}-\sigma, s}^{\sigma}(r) \tau_{\ell, m+\frac{1}{2}-s, s}^{\ell', m'+\frac{1}{2}-s', s'} \bar{b}_{\ell', m'+\frac{1}{2}-\sigma, s'}^{\sigma}(r) \right)
 \end{aligned}$$

La dernière relation, utile en théorie de la diffusion multiple, et qui utilise le théorème optique, n'est valable qu'avec un potentiel réel. En cas de potentiel complexe il faut tenir compte de la solution irrégulière (voir le chapitre correspondant).

Si on donne les valeurs 1 et 2 aux indices s et σ , ce qui est commode en informatique, on a :

$$\begin{aligned}
 \bar{\varphi}_f(\vec{r}) &= \sum_{\ell m s} a_{\ell, m-1+s, s}^f \bar{b}_{\ell, m-1+\sigma, s}^{\sigma}(r) Y_{\ell}^{m-1+\sigma}(\hat{r}) \chi_{\sigma} \\
 \rho_{\ell, m-1+\sigma}^{\ell', m'-1+\sigma, \sigma}(r) &= \left| \sum_f \sum_s a_{\ell, m-1+s, s}^{f*} \bar{b}_{\ell, m-1+\sigma, s}^{\sigma*}(r) \sum_{s'} a_{\ell', m'-1+s', s'}^f \bar{b}_{\ell', m'-1+\sigma, s'}^{\sigma}(r) \right| \\
 &= -\text{Im} \left(\sum_{ss'} \bar{b}_{\ell, m-1+\sigma, s}^{\sigma}(r) \tau_{\ell, m-1+s, s}^{\ell', m'-1+s', s'} \bar{b}_{\ell', m'-1+\sigma, s'}^{\sigma}(r) \right)
 \end{aligned}$$

B-4) Etat initial g

L'état initial est plus simple, puisqu'étant complètement localisé, il est normalisé (l'amplitude est connue). En tenant compte du spin de l'électron, l'état initial s'exprime par :

$$|J_- J_z\rangle = \left(-\left(\frac{\ell + \frac{1}{2} - J_z}{2\ell + 1} \right)^{\frac{1}{2}} Y_{\ell}^{J_z - \frac{1}{2}} \chi_{\frac{1}{2}} + \left(\frac{\ell + \frac{1}{2} + J_z}{2\ell + 1} \right)^{\frac{1}{2}} Y_{\ell}^{J_z + \frac{1}{2}} \chi_{-\frac{1}{2}} \right) \phi_{\ell J_-}(r)$$

$$|J_+ J_z\rangle = \left(\left(\frac{\ell + \frac{1}{2} + J_z}{2\ell + 1} \right)^{\frac{1}{2}} Y_{\ell}^{J_z - \frac{1}{2}} \chi_{\frac{1}{2}} + \left(\frac{\ell + \frac{1}{2} - J_z}{2\ell + 1} \right)^{\frac{1}{2}} Y_{\ell}^{J_z + \frac{1}{2}} \chi_{-\frac{1}{2}} \right) \phi_{\ell J_+}(r)$$

avec $J_{\pm} = \ell \pm \frac{1}{2}$, $\chi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ et $\chi_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$. Les harmoniques sont ici complexes.

Exemples (l'élément radial est omis):

Seuil K : $\ell = 0$, $J_+ = \ell + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$, $k = 0$:	$ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = Y_0^0 \chi_{-\frac{1}{2}}$
	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = Y_0^0 \chi_{\frac{1}{2}}$
Seuil L _{II} : $\ell = 1$, $J_- = \ell - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$, $k = 1$	$ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = -\sqrt{\frac{2}{3}} Y_1^{-1} \chi_{\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{1}{3}} Y_1^0 \chi_{-\frac{1}{2}}$
	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = -\sqrt{\frac{1}{3}} Y_1^0 \chi_{\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{2}{3}} Y_1^1 \chi_{-\frac{1}{2}}$
Seuil L _{III} : $\ell = 1$, $J_+ = \ell + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$, $k = -2$	$ \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle = Y_1^{-1} \chi_{-\frac{1}{2}}$
	$ \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} Y_1^{-1} \chi_{\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{2}{3}} Y_1^0 \chi_{-\frac{1}{2}}$
	$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} Y_1^0 \chi_{\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{1}{3}} Y_1^1 \chi_{-\frac{1}{2}}$
	$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle = Y_1^1 \chi_{\frac{1}{2}}$

Si on considère le cas le plus simple des seuils K, on peut écrire plus simplement :

$$\psi_g = b_{1s}(r) Y_0^0 \quad (3)$$

B-5) Opérateur de transition o

Le champ incident est constitué d'une onde plane électromagnétique. On désigne par $\vec{\epsilon}$ et \vec{k} la polarisation et le vecteur d'onde du rayonnement X. Les relations de Maxwell $\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$ et $\vec{B} = \text{rot} \vec{A} = -i\vec{k} \wedge \vec{A}$ permettent d'obtenir les champs électrique et magnétique, en notation complexe à partir du potentiel vecteur :

$$\begin{aligned}\vec{A}(\vec{r}, t) &= i \frac{E_0}{\omega} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \vec{\epsilon} \\ \vec{E}(\vec{r}, t) &= E_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \vec{\epsilon} \\ \vec{B}(\vec{r}, t) &= -\frac{E_0}{\omega} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \vec{k} \times \vec{\epsilon}\end{aligned}$$

E_0 est l'amplitude réelle du champ électrique. Noter que l'argument des exponentielles est $+i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$ pour être selon la convention "physique". Pour être dans la convention "cristallographe", il faut prendre le complexe conjugué. Par ailleurs, l'hamiltonien d'interaction s'écrit³ :

$$W(t) = i \frac{m\omega}{qE_0} \left(-\frac{q}{m} \vec{P} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) - \frac{q}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) + \frac{q^2}{2m} [\vec{A}(\vec{r}, t)]^2 \right)$$

Le dernier terme est responsable de la diffusion Thomson (non résonnante) et n'est pas considérée ici. Si on développe l'exponentielle du potentiel vecteur à l'ordre 2, les deux premiers termes de l'expression au dessus nous donne :

$$\begin{aligned}W_I &= -\frac{q}{m} \vec{P} \cdot \vec{A} = -i \frac{qE_0}{m\omega} \vec{P} \cdot \vec{\epsilon} \left(1 + i\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{1}{2} (\vec{k} \cdot \vec{r})^2 + \dots \right) e^{-i\omega t} \\ W_{II} &= -\frac{q}{m} \vec{S} \cdot \vec{B} = \frac{qE_0}{m\omega} \vec{k} \wedge \vec{\epsilon} \cdot \vec{S} \left(1 + i\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{1}{2} (\vec{k} \cdot \vec{r})^2 + \dots \right) e^{-i\omega t}\end{aligned}$$

et donc :

$$\begin{aligned}\langle f | W_I | g \rangle &= -i \frac{qE_0}{m\omega} e^{-i\omega t} \langle f | \vec{P} \cdot \vec{\epsilon} \left(1 + i\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{1}{2} (\vec{k} \cdot \vec{r})^2 + \dots \right) | g \rangle \\ \langle f | W_{II} | g \rangle &= \frac{qE_0}{m\omega} e^{-i\omega t} \langle f | \vec{k} \wedge \vec{\epsilon} \cdot \vec{S} \left(1 + i\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{1}{2} (\vec{k} \cdot \vec{r})^2 + \dots \right) | g \rangle\end{aligned}$$

En utilisant $\vec{P} \cdot \vec{\epsilon} = \frac{m}{i\hbar} [\vec{\epsilon} \cdot \vec{r}, H_0]$, et $\langle f | [\vec{\epsilon} \cdot \vec{r}, H_0] | g \rangle = (E_g - E_f) \langle f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | g \rangle$, la première partie, dite dipolaire, donne :

$$\langle f | W_{Id} | g \rangle = C \langle f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | g \rangle$$

³ C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, Mécanique Quantique, Tome 2, Hermann 1973, p 1294

avec : $C = qE_0 \frac{E_f - E_g}{\hbar\omega} e^{-i\omega t}$.

Pour le deuxième terme du développement de l'exponentielle, on utilise les relations :

$$[zy, H_0] = [z, H_0]y + z[y, H_0] = \frac{i\hbar}{m}(P_z y + zP_y) = \frac{i\hbar}{m}(2P_z y + zP_y - P_z y) = \frac{i\hbar}{m}(2P_z y - L_x)$$

on a donc :

$$\vec{P} \cdot \vec{\mathcal{E}} \vec{k} \cdot \vec{r} = \frac{m}{2i\hbar} [\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r} \vec{k} \cdot \vec{r}, H_0] + \frac{1}{2} (\vec{k} \wedge \vec{\mathcal{E}}) \vec{L}$$

En omettant la partie reliée au moment cinétique que l'on regroupera avec la partie magnétique, on obtient l'élément de matrice quadrupolaire électrique :

$$\langle f | W_{Iqe} | g \rangle = C \langle f | \frac{i}{2} \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r} \vec{k} \cdot \vec{r} | g \rangle$$

Enfin on peut aussi calculer l'élément octupolaire à l'aide de la relation :

$$\begin{aligned} [zy^2, H_0] &= z[y^2, H_0] + [z, H_0]y^2 = zy[y, H_0] + z[y, H_0]y + [z, H_0]y^2 \\ &= \frac{i\hbar}{m}(zyP_y + zP_y y + P_z y^2) = \frac{i\hbar}{m}(2zP_y y + i\hbar z + P_z y^2) \\ &= \frac{i\hbar}{m}(2(zP_y - P_z y + P_z y)y + i\hbar z + P_z y^2) \\ &= \frac{i\hbar}{m}(-2L_x y + i\hbar z + 3P_z y^2) \end{aligned}$$

$$\vec{P} \cdot \vec{\mathcal{E}} (\vec{k} \cdot \vec{r})^2 = \frac{m}{3i\hbar} [\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r} (\vec{k} \cdot \vec{r})^2, H_0] - \frac{i\hbar k^2}{3} \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r} + \frac{2}{3} (\vec{k} \wedge \vec{\mathcal{E}}) \vec{L} \vec{k} \cdot \vec{r}$$

ce qui donne en omettant, comme au-dessus, la partie reliée au moment magnétique :

$$\langle f | W_{Ioe} | g \rangle = C \langle f | -\frac{1}{6} \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r} (\vec{k} \cdot \vec{r})^2 | g \rangle + C \frac{\hbar^2 k^2}{6m(E_f - E_g)} \langle f | \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r} | g \rangle$$

Le deuxième membre de la partie octupolaire, proportionnel au terme dipolaire électrique, peut être négligé.

Pour la partie magnétique, en reprenant les termes dépendants du moment cinétique apparaissant dans les développements des parties électriques on a :

$$\langle f | W_{II} + W_I - W_{Ide} - W_{Iqe} - W_{Ioe} | g \rangle = C' \langle f | \vec{k} \wedge \vec{\mathcal{E}} [2\vec{S}(1 + i\vec{k} \cdot \vec{r} - \dots) + \vec{L}(1 + \frac{2}{3} i\vec{k} \cdot \vec{r} + \dots)] | g \rangle$$

avec $C' = -\frac{qE_0}{2m\omega} e^{-i\omega t} = C \frac{\hbar^2}{2m(E_f - E_g)\hbar}$

On a finalement :

- *Opérateur magnétique :*

$$o = (\vec{k} \wedge \vec{\epsilon})(\vec{L} + 2\vec{S}) + i\vec{k} \cdot \vec{r}(\vec{k} \wedge \vec{\epsilon})\left(\frac{2}{3}\vec{L} + 2\vec{S}\right) \dots$$

Les opérateurs L et S ont des valeurs propres de l'ordre de \hbar . Le rapport du terme magnétique sur le terme électrique est donc de l'ordre de :

$$R = \frac{C' k \hbar}{r C} = \frac{-\frac{\hbar^2}{2m} k}{r(E_f - E_g)} = -\frac{\alpha}{2r}$$

r est le rayon moyen en unité atomique de l'orbitale initiale. Pour les seuils profonds ce rapport est petit.

Plus important encore est le fait que l'opérateur $L + 2S$ qui couple état final et état initial ne contient pas de terme en « r ». Ces états étant en principe orthogonaux, l'intégrale radiale contenue dans $\langle f | g \rangle$ doit être nulle. En réalité f est solution de l'Hamiltonien excité avec un trou. Les deux fonctions d'onde ne sont pas donc exactement orthogonales. Cependant tant que l'état initial est localisé, la perte d'orthogonalité reste petite. Le terme magnétique est donc très petit et souvent négligé.

- *Opérateur électrique :*

$$o = \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} \left(1 + \frac{i}{2} \vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{1}{6} (\vec{k} \cdot \vec{r})^2 + \dots \right)$$

La première partie donne la composante dipolaire électrique, la seconde la composante quadripolaire électrique. Si on préfère la convention "cristallographe", il faut prendre le complexe conjugué. En pratique ces composantes sont séparées afin d'utiliser par la suite une approche tensorielle:

$$\left\langle f \left| \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} \left(1 + \frac{i}{2} \vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{1}{6} (\vec{k} \cdot \vec{r})^2 \right) \right| g \right\rangle = \langle f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | g \rangle + \frac{i}{2} \langle f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} \vec{k} \cdot \vec{r} | g \rangle - \frac{1}{6} \langle f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} (\vec{k} \cdot \vec{r})^2 | g \rangle$$

Quand le seuil d'ionisation se situe à basse énergie, la variation du champ électrique de l'onde incidente est petite dans la zone d'absorption. Autrement dit, $kr = 2\pi r / \lambda$ est petit devant 1, c'est-à-dire que la longueur d'onde du photon, λ , est grande devant le rayon de l'orbitale localisée contenant l'électron avant absorption. Le terme quadripolaire, ainsi que les termes d'ordre supérieur peuvent être négligés. Ceci est toujours vrai pour des énergies de photon inférieures à 4500 eV. Au-delà, l'effet quadripolaire reste petit mais n'est plus toujours négligeable. En effet si le rayon de l'orbitale diminue (l'orbitale est encore plus localisée quand Z est plus grand), λ diminue encore davantage et donc kr augmente. Le terme quadripolaire contient des informations qui sont souvent très intéressantes à exploiter. Typiquement, il faudra tenir compte des effets quadripolaires pour les seuils K pour tous les éléments à partir du titane ($Z = 22$, $E_{1s} = 4966$ eV). Pour les seuils L, les effets quadripolaires ne peuvent se voir que pour les éléments vraiment lourds.

B-6) Règles de sélection

Le développement de $\vec{\epsilon} \cdot \vec{r}$ en harmoniques sphériques réelles donne suivant l'orientation de la polarisation selon les directions de l'espace :

$$\vec{\epsilon} \cdot \vec{r} = (-1)^{m_o} r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{\ell_o}^{m_o} \text{ avec } \ell_o = 1$$

Par exemple si la polarisation est selon Oz, $m_o = 0$ et

$$\vec{\epsilon} \cdot \vec{r} = z = r \cos \theta = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0$$

En l'absence de spin-orbite, l'intégrale (1) devient ainsi avec (2) et (3) :

$$\langle f | o | g \rangle = \sum_{\ell, m} a_{\ell m}^f(E) M_{\ell m \ell_o m_o} \quad (4)$$

avec :

$$M_{\ell m \ell_o m_o} = (-1)^{m_o} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left(\int_0^R \bar{b}_\ell(r, E) b_g(r) r^3 dr \right) \left(\iint_{\text{Sphère}} Y_\ell^m(\Omega) Y_{\ell_o}^{m_o}(\Omega) Y_{\ell_g}^{m_g}(\Omega) d\Omega \right)$$

Les structures XANES viennent des variations des amplitudes $a_{\ell m}^f(E)$. Dans $M_{\ell m \ell_o m_o}$, la première intégrale, dite intégrale radiale dépend faiblement de l'énergie, la seconde intégrale, appelée coefficient de Gaunt est une constante. Pour les transitions quadripolaires les $\vec{\epsilon} \cdot \vec{r} \vec{k} \cdot \vec{r}$, peuvent s'exprimer en fonction de $(-1)^{m_o} \sqrt{\frac{4\pi}{15}} k r^2 Y_2^{m_o}$. L'expression générale de la matrice de transition reste la même mais $M_{\ell m \ell_o m_o}$ est multipliée par $\frac{ik}{2}$, $\sqrt{\frac{4\pi}{3}}$ est substitué par $\sqrt{\frac{4\pi}{15}}$ et la puissance de r dans l'intégrale radiale est portée à 4. Le coefficient de Gaunt, qui s'exprime souvent en fonction des coefficients de Clebsch-Gordon, n'est non nul que pour des valeurs très particulières de ℓ et de m . Ceci forme les fameuses règles de sélection :

$$\ell \text{ a la même parité que } \ell_o + \ell_g \text{ et } |\ell_g - \ell_o| \leq \ell \leq \ell_g + \ell_o$$

En base Y_ℓ^m complexe on doit avoir :

$$m = m_o + m_g.$$

En base réelle les conditions sur m sont :

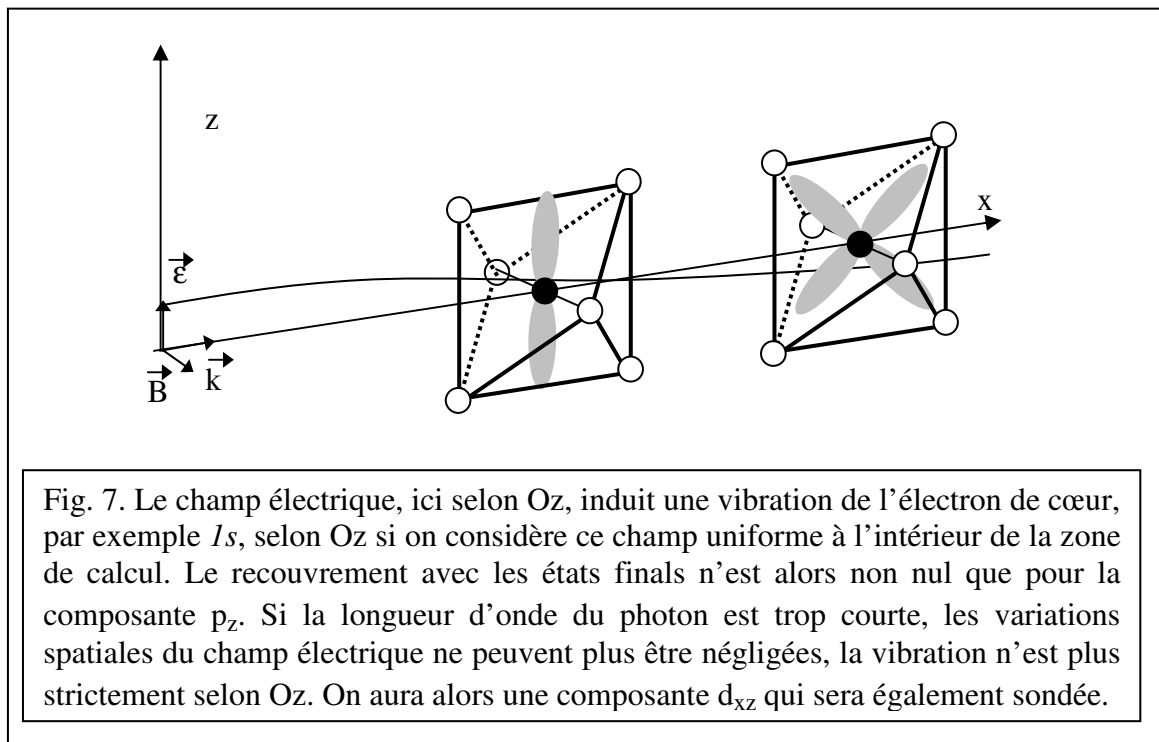
$$\text{si } m_o = 0 \text{ ou } m_g = 0 : m = m_o + m_g$$

$$\text{si } m_o * m_g > 0 : m = |m_o + m_g| \text{ et } m = |m_o - m_g|$$

$$\text{si } m_o * m_g < 0 : m = -|m_o| - |m_g| \text{ et } m = -|m_o + m_g|$$

Dans le cas d'un seuil K, $Y_{\ell_g}^{m_g} = Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ est une constante. Le calcul des coefficients de Gaunt est évident puisqu'on a la relation d'orthogonalité des harmoniques sphériques et donc pour la composante dipolaire, la matrice est non nulle seulement pour $\ell = 1$ et $m = m_o$.

Par exemple si la polarisation est selon Oz, on sonde la projection des états finals sur p_z . Si la polarisation est selon Ox, on sonde la projection des états finals sur p_x et de même pour Oy. De la même façon pour la composante quadripolaire si la polarisation est selon Oz et le vecteur d'onde selon Ox, on sonde la projection des états finals sur d_{xz} (voir Fig. 7).



B-7) Application au calcul du XANES

Dans le cas du XANES, l'absorption du photon est réelle. La section efficace d'absorption par un atome est donnée par :

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_{f,g} \left| \langle \varphi_f | o | \varphi_g \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega - E_f + E_g)$$

avec : α : constante de structure fine = 1/137

$\hbar\omega$: énergie des photons

$\delta(\hbar\omega - E_f + E_g)$ représente la densité d'état, elle s'exprime à l'aide de la fonction de Green si on utilise ce formalisme, ou vient s'intégrer dans la normalisation des états finals f . On a alors :

$$\sigma(\omega) = 4\pi\alpha\hbar\omega \sum_{f,g} \left(\sum_{\ell,m} a_{\ell m}^{f*}(E) M_{\ell m \ell_o m_o}^* \right) \left(\sum_{\ell,m} a_{\ell m}^f(E) M_{\ell m \ell_o m_o} \right)$$

Il reste alors à sommer sur tous les atomes, au moins de la même espèce chimique, pour obtenir le signal total. Souvent dans les études cristallographiques, les atomes sont équivalents entre eux après certaines opérations de symétrie. Le signal d'un site particulier reflétera la symétrie de ce site. Après sommation sur tous les sites, la dépendance angulaire du signal est en fait reliée au groupe d'espace du matériau⁴.

Cas du dichroïsme naturel

On peut noter que le canal d'excitation n'est pas forcément le même que le canal de désexcitation. Ceci est souvent vrai en diffraction anormale. On peut le voir aussi dans le cas du dichroïsme naturel où on regarde la différence entre les sections efficaces d'absorption correspondant à des polarisations circulaires respectivement gauche et droite. En choisissant un système de coordonnées tel que le vecteur d'onde soit selon Oy et $\vec{\epsilon} \cdot \vec{r} = \frac{1}{\sqrt{2}}(z \pm ix)$, (+ correspond à gauche selon notre convention) on a :

$$\sigma_{\pm} = 4\pi\alpha\hbar\omega \sum_{f,g} \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \bar{\varphi}_f | z \pm ix + \frac{i}{2} ky(z \pm ix) | \varphi_g \rangle \right|^2$$

et donc :

$$\sigma = \sigma_+ - \sigma_- = 4\pi\alpha\hbar\omega \sum_{f,g} k \left(- \langle \varphi_g | z | \bar{\varphi}_f \rangle \langle \bar{\varphi}_f | xy | \varphi_g \rangle + \langle \varphi_g | x | \bar{\varphi}_f \rangle \langle \bar{\varphi}_f | yz | \varphi_g \rangle \right)$$

Pour que le signal soit non nul, il faut qu'un même état final ait à la fois des composantes p_x et d_{yz} ou p_z et d_{xy} . Ceci est naturellement faux en cas de site centrosymétrique où les états sont soit pairs soit impairs, mais jamais hybridés pair-impair. Par ailleurs, dès qu'un plan de symétrie passe par l'atome absorbeur, le signal est également nul.

⁴ Ch. Brouder, « Angular dependance of x-ray absorption spectra », J. Phys. : Condens. Matter 2, 701-738 (1990)

B-8) Application à la diffraction anormale

Le formalisme de la diffraction anormale (ou résonante) est extrêmement proche du formalisme du XANES. Ceci à un point tel que certains programmes de calcul font les deux. Par ailleurs le lien entre les deux méthodes est intéressant en soit.

Dans le cas de la diffraction anormale, le photon réémis peut avoir une polarisation différente de celle du photon absorbé ce qui donne deux termes $M_{fg}^e \neq M_{fg}^s$ respectivement pour l'absorption et la réémission du photon. Par ailleurs l'absorption étant virtuelle, il faut calculer :

$$f'(\omega) - if''(\omega) = \frac{m_e}{\hbar^2} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{f,g} \frac{(E_f - E_g)^2 \langle g | o_s^* | \varphi_f \rangle \langle \varphi_f | o_e | g \rangle}{\hbar\omega - (E_f - E_g) + i\eta}$$

On a choisit pour exprimer le facteur de diffusion la convention "cristallographe" où f'' est positif (ce qui explique le "-" devant lui). Le deuxième membre de l'équation reste en convention physique où le signe devant la constante η , qui tend vers 0 par valeurs positives est le même que devant $\hbar\omega$. Ici les états f sont de norme 1. Pour les énergies résonantes $E_f - E_g$ est proche de $\hbar\omega$. Par ailleurs, les états f , au dessus de Fermi, sont dans le continuum. Ils sont donc normalisés par continuité avec les états du vide à 1 état par unité d'énergie. On a alors intérêt à séparer la sommation entre états f de même énergie E et à intégrer ensuite sur l'énergie :

$$f'(\omega) - if''(\omega) = m_e \omega^2 \int_{E_{Fermi}}^{\infty} \frac{\frac{1}{\pi} \sum_{f,g} \langle g | o_s^* | \bar{\varphi}_f \rangle \langle \bar{\varphi}_f | o_e | g \rangle}{\hbar\omega - (E - E_g) + i\frac{\Gamma}{2}} dE$$

f' et f'' s'expriment en nombre d'électrons. Le signe négatif permet de respecter la convention cristallographique où $f' < 0$ et $f'' > 0$. On a remplacé la largeur infiniment petite par la somme des largeurs des niveaux de cœur et des états intermédiaires. La partie imaginaire de ce terme est pratiquement proportionnelle à la section efficace d'absorption quand les polarisation incidentes et diffusées sont les mêmes. Si on veut l'exprimer en mégabarn on a la relation :

$$\sigma = 4\pi 10^{22} \frac{a_0^2 \alpha^3 m_e c^2}{\hbar\omega} f'' \quad \text{ou} \quad \sigma = 800\pi \frac{a_0^2 \alpha}{\hbar\omega} f''$$

où pour la relation de gauche tous les termes, à part σ et $\hbar\omega$ (en rydberg) sont en unités du système international. Dans la relation de droite a_0 est en Angstroem.

Notons $A_{es} = \frac{1}{\pi} \sum_{f,g} \langle g | o_s^* | \bar{\varphi}_f \rangle \langle \bar{\varphi}_f | o_e | g \rangle$. Dans le cas où $\Gamma \rightarrow 0$, la partie imaginaire

de l'intégrale devient un pic de Dirac (lorentzienne de largeur nulle) et on obtient suivant la nature de A_{es} :

- A_{es} réel pur (terme dipole-dipole, quadrupole-quadrupole)

$$f''(\omega) = m_e \omega^2 A_{es}$$

- A_{es} imaginaire pur (terme dipole-quadrupole)

$$f'(\omega) = -m_e \omega^2 A_{es}$$

Une fois calculés tous les termes atomiques (éventuellement déductibles par symétrie), il reste à sommer sur les atomes. S'il s'agit d'une simple sommation dans le cas du XANES, pour la diffraction, il faut introduire le terme de phase et le facteur de diffusion atomique (Thomson) f_0 , éventuellement aussi le terme de diffusion non résonant magnétique f_m , avant de calculer l'intensité :

$$I = \frac{K}{V^2} \left| \sum_a e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_a} (f_{0a} + if_{ma} + f'_a(\omega) + if''_a(\omega)) \right|^2$$

L'indice a correspond aux atomes de la maille. K est une constante de normalisation. V est le volume de la maille.

La figure 8 donne un exemple de structures XANES et DAFS au seuil K du vanadium dans NaV_2O_5 . Le prépic à 5467 eV se retrouve bien dans les deux spectroscopies.

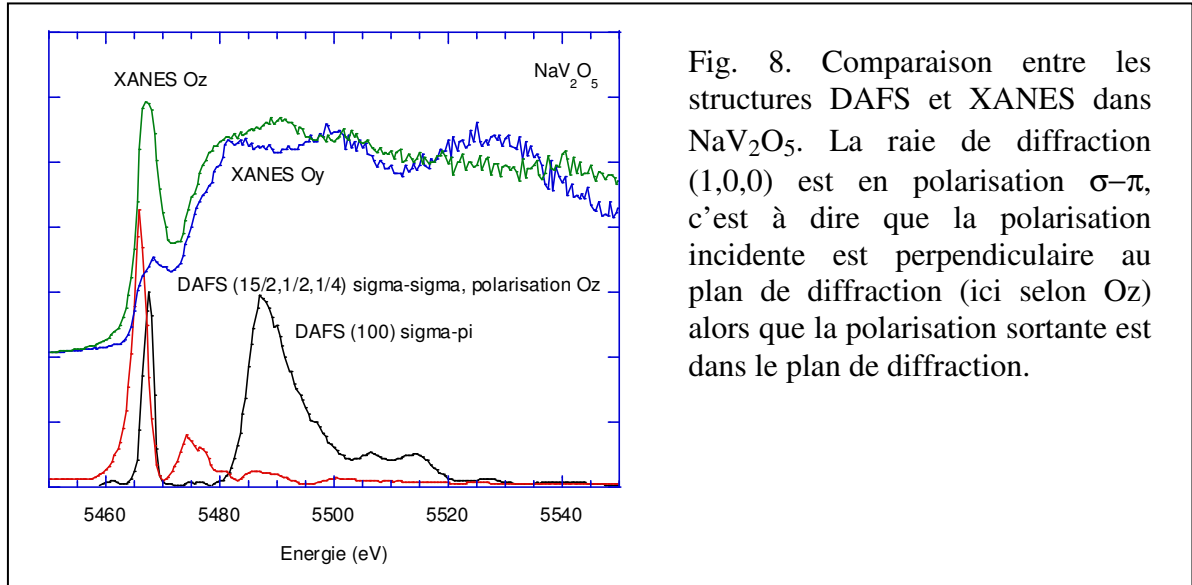


Fig. 8. Comparaison entre les structures DAFS et XANES dans NaV_2O_5 . La raie de diffraction (1,0,0) est en polarisation $\sigma-\pi$, c'est à dire que la polarisation incidente est perpendiculaire au plan de diffraction (ici selon Oz) alors que la polarisation sortante est dans le plan de diffraction.

B-9) Approche tensorielle

Dans la pratique, on calcule les éléments de matrice dipolaires, quadripolaires (et éventuellement octupolaires) selon les directions de l'espace avec $r_\alpha = x, y$ ou z :

$$\begin{aligned} D_{fg\alpha} &= \langle f | r_\alpha | g \rangle \\ Q_{fg\alpha\alpha'} &= \frac{1}{2} \langle f | r_\alpha r_{\alpha'} | g \rangle \\ O_{fg\alpha\alpha'\alpha''} &= -\frac{1}{6} \langle f | r_\alpha r_{\alpha'} r_{\alpha''} | g \rangle \end{aligned}$$

ce qui permet d'obtenir les tenseurs dipole-dipole, dipole-quadripole, quadripole-quadripole et dipole-octupole :

$$\begin{aligned} D_{\alpha\alpha'} &= \sum_{f,g} (D_{fg\alpha}^* D_{fg\alpha'}) \\ I_{\alpha\alpha'\alpha''} &= \sum_{f,g} (D_{fg\alpha}^* Q_{fg\alpha'\alpha''}) \\ Q_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''} &= \sum_{f,g} (Q_{fg\alpha\alpha''}^* Q_{fg\alpha'\alpha'''}) \\ O_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''} &= \sum_{f,g} (D_{fg\alpha}^* O_{fg\alpha'\alpha''\alpha'''}) \end{aligned}$$

En l'absence de spin-orbite, on peut toujours trouver une base où f et g sont réels, donc dans ce cas seul le terme d'interférence est imaginaire pur, les autres sont réels.

Pour obtenir les tenseurs du matériau, il faut alors sommer les tenseurs atomiques en les multipliant dans le cas de la diffraction par le terme de phase.

En posant que $\vec{k} = \sum_{\alpha} k_{\alpha} \vec{i}_{\alpha}$ et $\vec{\epsilon} = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} \vec{i}_{\alpha}$, on a alors :

$$\begin{aligned} N &= \sum_{\alpha\alpha'} \epsilon_{\alpha}^{s*} \epsilon_{\alpha'}^e D_{\alpha\alpha'} \\ &+ i \sum_{\alpha\alpha'\alpha''} \epsilon_{\alpha}^{s*} \epsilon_{\alpha'}^e (k_{\alpha''}^e I_{\alpha\alpha'\alpha''} - k_{\alpha''}^s I_{\alpha'\alpha\alpha''}^*) \\ &+ \sum_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''} \epsilon_{\alpha}^{s*} \epsilon_{\alpha'}^e k_{\alpha''}^s k_{\alpha'''}^e Q_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''} \\ &+ \sum_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''} \epsilon_{\alpha}^{s*} \epsilon_{\alpha'}^e (k_{\alpha''}^e k_{\alpha'''}^e O_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''} + k_{\alpha''}^s k_{\alpha'''}^s O_{\alpha'\alpha\alpha''\alpha'''}^*) \end{aligned}$$

Le deuxième terme d'interférence dipole-quadripole vaut zéro en XANES quand la polarisation est rectiligne, ou si le matériau est centrosymétrique. Le quatrième terme d'interférence dipole-octupole est théoriquement du même ordre de grandeur que le terme quadripolaire.

Avec ce formalisme général, on peut aborder l'absorption et la diffraction selon tous les modes de polarisation, rectiligne ou circulaire.

Une expression générale de n'importe quel tenseur peut alors être donnée.

On désigne les expressions $r_\alpha r_\alpha r_\beta$ ou $r_\alpha r_\beta r_\gamma$ par la notation unique $r_\Delta^{n_\Delta}$. $n_\Delta = 1, 2$ ou 3 est la puissance de r correspondant respectivement aux transitions dipolaires électrique, quadripolaire électrique et octupolaire électrique. On a alors :

$$r_\Delta^{n_\Delta} = \sum_{\ell_\Delta m_\Delta} c_{\ell_\Delta m_\Delta}^\Delta Y_{\ell_\Delta}^{m_\Delta} r^{n_\Delta}.$$

On veut calculer :

$$T_{\Delta\Delta'} = \sum_{f,g} \left\langle \varphi_g \left| r_\Delta^{n_\Delta} \right| \bar{\varphi}_f \right\rangle \left\langle \bar{\varphi}_f \left| r_{\Delta'}^{n_{\Delta'}} \right| \varphi_g \right\rangle$$

avec respectivement pour états initial et final:

$$\varphi_g = \sum_{\sigma} \chi_{\sigma} G_g^{\sigma} Y_{\ell_i}^{m_i+\sigma-\frac{1}{2}} b(r) \quad f = \bar{\varphi}_f = \sum_{\ell m s} a_{\ell, m+\frac{1}{2}-s, s}^f \sum_{\sigma} \bar{b}_{\ell, m+\frac{1}{2}-\sigma, s}^{\sigma} (r) Y_{\ell}^{m+\sigma-\frac{1}{2}} \chi_{\sigma}$$

On obtient alors:

$$T_{\Delta\Delta'} = \sum_{\substack{\ell_\Delta m_\Delta \\ \ell_{\Delta'} m_{\Delta'}}} c_{\ell_\Delta m_\Delta}^\Delta c_{\ell_{\Delta'} m_{\Delta'}}^{\Delta'} \sum_{\sigma, g} \chi_{\sigma} G_g^{\sigma^2} \sum_{\substack{\ell, m \\ \ell', m'}} \Gamma_{\ell_g \ell_\Delta \ell}^{m_g m_\Delta m, \sigma} \Gamma_{\ell_g \ell_{\Delta'} \ell'}^{m_g m_{\Delta'} m', \sigma} \\ \times \sum_{ss'} R_{\ell m}^{\sigma n_\Delta} R_{\ell' m'}^{\sigma' n_{\Delta'} *} \sum_f a_{\ell, m+\frac{1}{2}-s, s}^f a_{\ell', m'+\frac{1}{2}-s', s'}^{f*}$$

avec les coefficients de Gaunt :

$$\Gamma_{\ell_g \ell_\Delta \ell}^{m_g m_\Delta m, \sigma} = \int Y_{\ell_i}^{m_g+\sigma-\frac{1}{2}} Y_{\ell_\Delta}^{m_\Delta} Y_{\ell}^{m+\sigma-\frac{1}{2}} d\Omega$$

et les intégrales radiales :

$$R_{\ell m}^{\sigma n_\Delta} = \int b(r) r^{2+n_\Delta} \bar{b}_{\ell, m+\frac{1}{2}-\sigma, s}^{\sigma} (r) dr$$

En cas de diffusion multiple, on a :

$$\sum_{ss'} R_{\ell m}^{\sigma n_\Delta} R_{\ell' m'}^{\sigma' n_{\Delta'} *} \sum_f a_{\ell, m+\frac{1}{2}-s, s}^f a_{\ell', m'+\frac{1}{2}-s', s'}^{f*} = -i \sum_{ss'} R_{\ell m}^{\sigma n_\Delta} R_{\ell' m'}^{\sigma' n_{\Delta'} *} \tau_{\ell, m+\frac{1}{2}-s, s}^{\ell', m'+\frac{1}{2}-s', s'}$$

Par analogie on note :

$$-i\hat{\tau}_{\ell, m+\frac{1}{2}-s, s}^{\ell', m'+\frac{1}{2}-s', s'} = \sum_f a_{\ell, m+\frac{1}{2}-s, s}^f a_{\ell', m'+\frac{1}{2}-s', s'}^{f*}$$

$\hat{\tau} = \tau$ quand les intégrales radiales (et donc le potentiel et l'énergie) sont réelles.

Cas du dipôle magnétique

On peut aussi inclure les termes correspondant à la transition dipolaire magnétique et à l'interférence dipôle-magnétique-dipôle électrique. On a alors en plus :

$$N = \sum_{\alpha\alpha'} b_{\alpha}^{s*} b_{\alpha'}^e M_{\alpha\alpha'} + \sum_{\alpha\alpha'} \left(b_{\alpha}^{s*} \varepsilon_{\alpha'}^e P_{\alpha\alpha'} + \varepsilon_{\alpha}^{s*} b_{\alpha'}^e P_{\alpha\alpha'}^* \right)$$

où b désigne le vecteur unitaire décrivant l'orientation du champ magnétique. M et P désignent respectivement les canaux dipôle-magnétique-dipôle-magnétique et dipôle-magnétique-dipôle-électrique.

On peut utiliser la même formulation générale que pour les transitions électriques en substituant les opérateurs $r_{\Delta}^{n_{\Delta}}$ par $\frac{-1}{\hbar\omega}(L_{\alpha} + 2S_{\alpha})\frac{1}{\hbar}$ avec :

$$\begin{aligned} \langle \ell m \sigma | \frac{1}{\hbar}(L_x + 2S_x) | \ell_i m_i \sigma_i \rangle &= \left(\frac{1}{2} (p^- \delta_{mm_i-1} + p^+ \delta_{mm_i+1}) \delta_{\sigma\sigma_i} + \delta_{mm_i} \delta_{\sigma-\sigma_i} \right) \delta_{\ell\ell_i} R_{\ell m}^{\sigma 0} \\ \langle \ell m \sigma | \frac{1}{\hbar}(L_y + 2S_y) | \ell_i m_i \sigma_i \rangle &= i \left(\frac{1}{2} (p^- \delta_{mm_i-1} - p^+ \delta_{mm_i+1}) \delta_{\sigma\sigma_i} + (-1)^{\sigma+\frac{3}{2}} \delta_{mm_i} \delta_{\sigma-\sigma_i} \right) \delta_{\ell\ell_i} R_{\ell m}^{\sigma 0} \\ \langle \ell m \sigma | \frac{1}{\hbar}(L_z + 2S_z) | \ell_i m_i \sigma_i \rangle &= \left(m_i + (-1)^{\sigma+\frac{3}{2}} \right) \delta_{mm_i} \delta_{\ell\ell_i} \delta_{\sigma\sigma_i} R_{\ell m}^{\sigma 0} \end{aligned}$$

avec $p^+ = \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m+1)}$ et $p^- = \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m-1)}$.

L'expression donnant T_{AA} contient alors une sommation supplémentaire sur les spins puisque l'opérateur peut assurer un spin-flip. C'est dire que le centre de l'expression sera substitué par :

$$\sum_{\sigma} \chi_{\sigma} \sum_{g, \sigma_g} G_g^{\sigma_g^2} \sum_{\substack{\ell m \sigma \\ \ell' m' \sigma'}} \Gamma_{\ell_g \ell_{\Delta} \ell}^{m_g m_{\Delta} m, \sigma_g, \sigma} \Gamma_{\ell_g \ell_{\Delta} \ell'}^{m_g m_{\Delta} m', \sigma_g, \sigma'} \sum_{ss'} R_{\ell m}^{\sigma 0} R_{\ell' m'}^{\sigma' 0}$$

Notez que ces termes sont très petits à cause de l'intégrale radiale. Celle-ci ne contient plus un facteur r supplémentaire ($n_{\Delta} = 0$) et les parties radiales des fonctions initiales et finales sont orthogonales. En réalité la fonction d'onde finale correspond à un état électronique excité avec un trou dans un niveau de cœur. Elle n'est donc pas exactement solution du même Hamiltonien que la fonction d'onde initiale. Néanmoins quand l'état initial est un niveau de cœur la perte d'orthogonalité reste très faible.

B-10) Tenseurs sphériques

Il peut être utile d'exprimer la diffusion non pas en fonction des tenseurs cartésiens, mais plutôt en fonction des tenseurs sphériques. En effet ceux-ci sont plus facilement interprétables en termes physiques. Dans ce cas, en omettant le terme dipôle-octupole, l'amplitude de diffusion devient :

$$N = \sum_{\substack{\ell=0,2 \\ m=-\ell,\ell}} (-1)^{\ell+m} T_{\ell}^m D_{\ell}^m + i \sum_{\substack{\ell=1,3 \\ m=-\ell,\ell}} (-1)^{\ell+m} T_{\ell}^m I_{\ell}^m + \sum_{\substack{\ell=0,4 \\ m=-\ell,\ell}} (-1)^{\ell+m} T_{\ell}^m Q_{\ell}^m$$

où les T_{ℓ}^m désignent les tenseurs sphériques de la polarisation et les D_{ℓ}^m , I_{ℓ}^m et Q_{ℓ}^m désignent les tenseurs sphériques des canaux dipôle-dipôle, dipôle-quadrupole et quadrupole-quadrupole. Dans la pratique, pour m différent de zéro on prend en fait :

$$T_{\ell}^m D_{\ell}^m = T_{\ell}^{m+} D_{\ell}^{m+} - T_{\ell}^{m-} D_{\ell}^{m-}$$

avec pour chaque tenseur :

$$T_{\ell}^{m+} = \frac{1}{\sqrt{2}} (T_{\ell}^m + T_{\ell}^{-m}) \quad \text{et} \quad T_{\ell}^{m-} = \frac{1}{\sqrt{2}} (T_{\ell}^m - T_{\ell}^{-m})$$

Par ailleurs pour le tenseur dipôle-quadrupole, on sépare la contribution magnétique qui est alors désignée avec un « prime ». Pour les tenseurs de diffusion cette contribution est obtenue à partir de la partie imaginaire du tenseur cartésien. Pour le tenseur de polarisation, on l'obtient en changeant le signe du vecteur d'onde sortant.

Tout ceci donne finalement

$$\begin{aligned} N = & \sum_{\ell=0,2} (-1)^{\ell} \left(T_{\ell}^0 D_{\ell}^0 + (-1)^m \sum_{m=1,\ell} \left(T_{\ell}^{m+} D_{\ell}^{m+} - T_{\ell}^{m-} D_{\ell}^{m-} \right) \right) \\ & + i \sum_{\ell=1,3} (-1)^{\ell+m} \sum_{m=1,\ell} \left(T_{\ell}^{m+} I_{\ell}^{m+} - T_{\ell}^{m-} I_{\ell}^{m-} + T_{\ell}^{m+} I_{\ell}^{m-} - T_{\ell}^{m-} I_{\ell}^{m+} \right) \\ & + \sum_{\ell=0,4} (-1)^{\ell} \left(T_{\ell}^0 Q_{\ell}^0 + (-1)^m \sum_{m=1,\ell} \left(T_{\ell}^{m+} Q_{\ell}^{m+} - T_{\ell}^{m-} Q_{\ell}^{m-} \right) \right) \end{aligned}$$

Chacun des tenseurs sphériques est obtenu à partir des tenseurs cartésiens. Mis à part le cas des tenseurs de diffusion du cristal pour les réflexions RXS, les composantes magnétiques correspondent à la partie imaginaire des tenseurs cartésiens. Les tenseurs sphériques des canaux dipôle-dipôle et quadrupole-quadrupole sont au contraire tous réels. Les contributions magnétiques correspondent pour eux aux tenseurs de rang impair. En ce qui concerne le canal dipôle-quadrupole, les tenseurs magnétiques et non magnétiques sont écrits séparément. Dans le cas de la diffusion atomique, la contribution magnétique est imaginaire pure.

Canal dipôle-dipôle:

Monopole non magnétique (tenseur scalaire isotrope):

$$D_0^0 = \frac{1}{\sqrt{3}}(D_{xx} + D_{yy} + D_{zz})$$

Dipôle magnétique (tenseur de rang 1):

$$D_1^0 = -\frac{i}{\sqrt{2}}(D_{xy} - D_{yx}) = l_z$$

$$D_1^1 = \frac{i}{\sqrt{2}}(D_{yz} - D_{zy}) = l_x$$

$$D_1^1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(D_{xz} - D_{zx}) = -il_y$$

Quadrupole non magnétique (tenseur de rang 2):

$$D_2^0 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2D_{zz} - D_{xx} - D_{yy})$$

$$D_2^1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(D_{xz} + D_{zx})$$

$$D_2^1 = -\frac{i}{\sqrt{2}}(D_{yz} + D_{zy})$$

$$D_2^2 = \frac{i}{\sqrt{2}}(D_{xy} + D_{yx})$$

$$D_2^2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(D_{xx} - D_{yy})$$

Les tenseurs de polarisation sont obtenus par les mêmes formules en substituant $D_{\alpha\beta}$ par $\epsilon_{\alpha}^{s*} \epsilon_{\beta}^e$. On obtient alors :

$$N = \frac{1}{3} Tr(D) (\vec{\epsilon}^s \bullet \vec{\epsilon}^e) + \frac{i}{\sqrt{2}} \vec{L} \bullet (\vec{\epsilon}^{s*} \times \vec{\epsilon}^e) + T_2^0 D_2^0 - T_2^1 D_2^1 + T_2^1 D_2^1 + T_2^2 D_2^2 - T_2^2 D_2^2$$

avec $\vec{L} = (l_x, l_y, l_z)$.

Canal dipôle-quadrupole

Pour les termes dipôle-quadrupole, l'expression est la même pour les parties magnétiques et non magnétiques. Dans le cas du tenseur atomique on désigne par I la partie réelle du tenseur cartésien (partie non magnétique) et I' la partie imaginaire fois i (partie magnétique):

Dipôle magnétique et non magnétique:

$$I_1^0 = -\frac{1}{\sqrt{15}}(3I_{xxz} + 3I_{yyz} + 2I_{zzz} - I_{zxx} - I_{zyy})$$

$$I_1^1 = \frac{1}{\sqrt{15}} (2I_{xxx} - I_{xyy} - I_{xzz} + 3I_{yxy} + 3I_{zxz})$$

$$I_1^1 = \frac{i}{\sqrt{15}} (2I_{yyy} - I_{yxx} - I_{yzz} + 3I_{xyx} + 3I_{zyz})$$

Pour la partie magnétique, chacun des termes correspond aux trois composantes (t_z , t_x et t_y) du moment toroïdal (parfois aussi appelé anapole).

Quadrupole magnétique et non magnétique:

$$I_2^0 = i(I_{xyz} - I_{yxz})$$

$$I_2^1 = \frac{i}{\sqrt{3}} (I_{yxx} - I_{yzz} - I_{xxy} + I_{zyz})$$

$$I_2^1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (I_{xyy} - I_{xzz} - I_{yyx} + I_{zxz})$$

$$I_2^2 = \frac{1}{\sqrt{3}} (I_{xxz} - I_{yyz} - I_{zxx} + I_{zyy})$$

$$I_2^2 = \frac{i}{\sqrt{3}} (I_{yxz} + I_{xyx} - I_{zxy} - I_{zyx})$$

Il existe encore le terme octupolaire avec $l = 3$.

Canal quadrupole-quadrupole

Comme pour le canal dipôle-dipôle, le terme $l = 0$ correspond à la diffusion isotrope non magnétique, puis on a :




$l = 1$: dipôle magnétique

$l = 2$: quadrupole non magnétique

$l = 3$: octupole magnétique

$l = 4$: hexadécapole non magnétique.

Les différentes composantes des tenseurs sphériques peuvent être résumées dans le tableau ci-dessous :

ℓ		dipole-dipole	dipole-quadrupole		quadrupole-quadrup.
0	monopole	charge c_p ++			charge c_d ++
1	dipole	moment m_p -+			moment toroïdal t -- relié moment m_d -+
2	quadrupole	++	axe toroïdal (t,m) +- --	(d,m) --	++
3	octupole		(d,m,m) +-	(t,m,m) --	-+
4	hexadécapole				++

Les signes ++, -+, +- et ++ représentent les changements de signes par renversement du temps et inversion. En fond vert sont représentées les composantes magnétiques et en fond blanc les composantes électriques.

B-11) Contributions non résonantes

La diffusion totale contient en plus des termes résonants, les termes non résonants. Ceux-ci sont responsables des signaux mesurés en diffraction classique. Le terme magnétique, de l'ordre du millièème par rapport au terme de charge (ou de Thomson) aux énergies correspondant aux seuils des $3d$, a été mis en évidence par de Bergevin et Brunel⁵.

Le terme de Thomson est proportionnel à la transformée de Fourier de la densité de charge atomique :

$$F(K) = \int e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}} \rho(r) d^3r = \frac{1}{4\pi K} \int r \rho(r) \sin(Qr) dr$$

où $\vec{Q} = \vec{k}_s - \vec{k}_i$ est le transfert de moment. Pour une réflexion donnée, le transfert de moment est une constante puisque :

$$2d_{hkl} \sin \theta_B = \lambda$$

$$|\vec{k}_s - \vec{k}_i| = Q = 2k \sin \theta_B = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta_B = \frac{2\pi}{d_{hkl}}.$$

Le terme de Thomson est donc indépendant de l'énergie pour une réflexion donnée. Il dépend enfin des polarisations entrante et sortante de la lumière par :

$$f_0 = \vec{\epsilon}_e \cdot \vec{\epsilon}_s F(Q)$$

Il est donc maximal en polarisation σ - σ et nul en σ - π .

Le terme magnétique (voir Blume et Gibbs⁶) est relié de façon différente au moment de spin et au moment d'orbitale. Il est également indépendant de l'énergie pour une réflexion donnée mais dépend de l'orientation des vecteurs polarisation et des vecteurs d'onde par rapport à l'axe magnétique.

$$f_m = -\frac{\hbar\omega}{mc^2} \left(\frac{1}{2} \vec{L}(K) \cdot \vec{A} + \vec{S}(K) \cdot \vec{B} \right)$$

où $\vec{S}(K)$ est la transformée de Fourier de la densité de spin et $\vec{L}(K)$ est relié à la transformée de Fourier de la densité d'un moment d'orbitale efficace. $\vec{S}(K)$ est orientée selon le spin et on peut prendre souvent avec une bonne approximation $\vec{L}(K)$ selon la même orientation. Les vecteurs \vec{A} et \vec{B} sont donnés par :

$$\vec{A} = 2(1 - \hat{k}_e \cdot \hat{k}_s)(\vec{\epsilon}_s \times \vec{\epsilon}_e) - (\hat{k}_e \times \vec{\epsilon}_e) \hat{k}_s \cdot \vec{\epsilon}_s + (\hat{k}_s \times \vec{\epsilon}_s) \hat{k}_e \cdot \vec{\epsilon}_e$$

$$\vec{B} = \vec{\epsilon}_s \times \vec{\epsilon}_e + (\hat{k}_s \times \vec{\epsilon}_s) \hat{k}_s \cdot \vec{\epsilon}_e - (\hat{k}_e \times \vec{\epsilon}_e) \hat{k}_e \cdot \vec{\epsilon}_s - (\hat{k}_s \times \vec{\epsilon}_s) \times (\hat{k}_e \times \vec{\epsilon}_e)$$

où $\hat{k} = \vec{k}/k$. Le signal dépend maintenant de l'azimut. En polarisation σ - σ , seule la partie spin contribue. Pour obtenir la diffusion totale, ce terme est multiplié par « i » (ou « -i » en convention « cristallographe »). La contribution magnétique non résonante est donc

⁵ F. de Bergevin et M. Brunel, Acta Cryst. **A37**, 314-324 (1981).

⁶ M. Blume et Doon Gibbs, Phys. Rev. B **37**, 1779-1789 (1988).

imaginaire pure. Noter que ces formules sont en réalité valables seulement à haute énergie par rapport aux seuils d'absorption L_{23} .

B-12) Conclusion

Pour terminer sur cette partie, on insiste sur le fait que les spectroscopies d'absorption X sont des sondes de la structure électronique locale autour de l'absorbeur. Elles sont souvent et surtout exploitées pour la sensibilité que cela implique sur la structure géométrique du matériau. Cependant les études spécifiquement électroniques (échanges de charge, ordre de charge, hybridation des orbitales...) sont de plus en plus courantes. Il faut tout de même rappeler que le photoélectron voit un milieu excité puisqu'il y a un trou dans son niveau de cœur d'origine. Le signal mesuré est donc sensible à une structure électronique perturbée. Quelque fois cette perturbation est négligeable. Dans d'autres cas, il faudra absolument en tenir compte.

Ces spectroscopies effectuent une sélection sur les espèces chimiques du matériau par la valeur en énergie du seuil d'absorption. Par les règles de sélection, on a aussi une sonde sélective en moment angulaire sur les états électroniques. Par le jeu sur les polarisations en entrée dans le cas de l'absorption et également en sortie dans le cas de la diffraction, on pourra être encore davantage sélectif sur les orbitales sondées. Dans le cas de la diffraction anormale, on ajoute en plus la sélection sur le site cristallographique propre à la diffraction. L'ensemble de ces sélections fait une des forces de ces méthodes.

C- Calcul des états finals

Le calcul des états finals est la partie la plus difficile. Il peut être réalisé selon des approches très différentes, par exemple par des calculs de structure de bande. Ici on s'attachera à deux méthodes *ab initio* mais non auto-cohérentes, la diffusion multiple et les différences finies. Toutes deux reposent sur la théorie de la fonctionnelle densité en utilisant l'approximation de la densité locale pour décrire les phénomènes multiélectroniques. La méthode des différences finies est plus coûteuse en moyens informatiques, par contre, elle est plus simple d'abord et surtout plus précise. La méthode de la diffusion multiple est beaucoup plus fréquente d'usage. Son gros avantage est sa vitesse relative. Dans toute étude, il est raisonnable de commencer par cette méthode quitte à passer aux différences finies en cas de désaccord expérience-théorie persistant.

C-1) Le Potentiel

Quelque soit la méthode utilisée, on se place selon la théorie de la fonctionnelle densité et plus précisément dans l'approximation de la densité locale (LDA) en tenant éventuellement compte de la polarisation en spin (LSDA). Dans ce formalisme le potentiel est pris comme somme du potentiel coulombien (ou de Hartree, V_H) et du potentiel d'échange-corrélation V_{xc} . Ce dernier ne dépend que de la densité électronique locale (éventuellement résolue en spin) et de l'énergie cinétique de l'électron :

$$V(\vec{r}, E) = V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\rho(\vec{r}), E)$$

La première théorie permettant de calculer le potentiel d'échange-corrélation a été introduite par Kohn et Sham. Ils ont considéré que ce potentiel dépend de la racine cubique de la densité électronique ρ . Un facteur multiplicatif ajustable permet d'adapter ce potentiel au matériau :

$$V_{xc}(\rho) = -3\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \alpha \rho^{\frac{1}{3}} = -\frac{3}{2} \frac{(18\pi)^{\frac{1}{3}}}{\pi} \alpha \frac{1}{r_s}$$

où r_s est le rayon de Fermi donné par : $\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{\rho}$. V_{xc} est en Rydberg et r_s en rayon de Bohr.

α est le facteur ajustable. Remarquer que ce potentiel est attractif puisqu'il traduit la réponse du nuage d'électron qui s'écarte de l'électron considéré. Le milieu environnant est donc moins répulsif.

Hedin et Lundqvist puis Von Barth ont amélioré ce potentiel⁷ par une meilleure prise en compte de la partie corrélation du potentiel. On a alors les potentiels d'échange et de corrélation et les énergies de corrélation :

$$\mu_x^P = -\frac{(18\pi)^{\frac{1}{3}}}{\pi} \frac{1}{r_s}, \quad \mu_c^{P,F} = -c_P \ln\left(1 + \frac{r_{P,F}}{r_s}\right), \quad \epsilon_c^{P,F} = -c_{P,F} f\left(\frac{r_s}{r_{P,F}}\right),$$

où les indices P et F désignent les situations paramagnétiques et ferromagnétiques et les indices x et c , l'échange et la corrélation. Les paramètres correspondants ont été optimisés par Moruzzi, Janak et Williams :

$$c_P = 0.045, \quad c_F = c_P / 2 \quad r_P = 21, \quad r_F = 2^{\frac{4}{3}} r_P = 52.9166841$$

La fonction suivante a aussi été introduite :

$$f(y) = (1 + y^3) \ln(1 + 1/y) + \frac{1}{2} y - y^2 - \frac{1}{3}$$

On définit également :

⁷ Hedin and Lundqvist, J. Phys. C: Solid State Phys., 4, 2064 (1971)
Von Barth and Hedin, J. Phys. C: Solid State Phys., 5, 1629 (1972)

$$\nu_c = \frac{4}{3} \frac{1}{2^{\frac{1}{3}} - 1} (\epsilon_c^F - \epsilon_c^P) \quad \tau_c = \mu_c^F - \mu_c^P - \frac{4}{3} (\epsilon_c^F - \epsilon_c^P)$$

$$x = \frac{\rho^\uparrow}{\rho^\uparrow + \rho^\downarrow}$$

Ce qui donne pour potentiel d'échange-corrélation dans le cas le plus général :

$$V_{xc}^\uparrow = (2x)^{\frac{1}{3}} \mu_x^P + \mu_c^P + \left((2x)^{\frac{1}{3}} - 1 \right) \nu_c + \tau_c \left(x^{\frac{4}{3}} + (1-x)^{\frac{4}{3}} - \frac{1}{2^{\frac{1}{3}}} \right) \frac{1}{1-2^{\frac{1}{3}}}$$

$$V_{xc}^\downarrow = (2-2x)^{\frac{1}{3}} \mu_x^P + \mu_c^P + \left((2-2x)^{\frac{1}{3}} - 1 \right) \nu_c + \tau_c \left(x^{\frac{4}{3}} + (1-x)^{\frac{4}{3}} - \frac{1}{2^{\frac{1}{3}}} \right) \frac{1}{1-2^{\frac{1}{3}}}$$

Quand $x = 1/2$ (cas non magnétique), on retrouve :

$$V_{xc}^\uparrow = V_{xc}^\downarrow = \mu_x^P + \mu_c^P$$

Perdew et Wang⁸ ont proposé un potentiel de corrélation un peu meilleur en 1992. Dans le cadre de l'absorption X, il donne un résultat cependant très proche.

Enfin, la dépendance en fonction de l'énergie cinétique de l'électron doit être considérée. En effet, plus l'électron va vite, moins il a le temps de perturber le nuage d'électron autour de lui. On utilise le tableau donné par Hedin et Lundqvist qui fournit un facteur d'atténuation dépendant de la densité électronique (ou du rayon de Fermi) et de l'énergie cinétique de l'électron. Ce facteur est à appliquer sur le potentiel d'échange-corrélation calculé au niveau de Fermi, comme au dessus.

Correction de Hubbard

Il est possible d'améliorer une partie de la prise en compte des phénomènes de corrélation en utilisant l'approche de Hubbard dite LSDA+U. Ceci exclut donc les phénomènes multi-électroniques liés à l'échange entre le trou de cœur et les états d'arrivées. Dans ce cas un terme correctif $U_{\text{eff}} = U - J$ vient s'ajouter au potentiel. Ce terme correctif dépend de la matrice d'occupation des orbitales concernées.

Dans la pratique, par un changement de base, cette matrice peut-être rendue diagonale. La correction donne un potentiel qui dépend alors de m ce qui fait que même sans spin-orbite les amplitudes de diffusion atomique dépendent maintenant de m . Ce potentiel est donné par :

$$\Delta U_m = U_{\text{eff}} (n_{mm} - \frac{1}{2})$$

Pour les éléments 3d, U_{eff} est de l'ordre de 4 à 5 eV ; pour les 4f, il est de l'ordre de 6 eV. La prise en compte du terme de Hubbard induit un gap autour du niveau de Fermi pour ces orbitales fortement corrélées.

⁸ Perdew et Wang, Phys. Rev. B, **45**, 13244 (1992-I)

C-2) La méthode des différences finies

a) Introduction

La méthode des différences finies (MDF) est une technique générale permettant de résoudre des équations différentielles. Elle est très employée, tout comme sa cousine, la méthode des éléments finis, en mécanique, en hydraulique et dans de nombreux domaines de la physique, mais relativement peu en physique du solide. Elle a pourtant été utilisée pour la première fois dès 1934 par G. E. Kimbal et G. H. Shortley⁹ pour résoudre l'équation de Schrödinger. L'absence d'ordinateur a cependant rendu son extension à l'époque impossible. En 1983, M. J. Puska et R. M. Nieminen¹⁰ ont ressorti la méthode des cartons pour l'appliquer à l'analyse d'impuretés d'hydrogène et d'Hélium dans les métaux.

La MDF consiste à effectuer un maillage aussi dense que possible dans la zone où une équation différentielle est à résoudre (par exemple l'équation de Schrödinger). Cette équation est alors discrétisée sur chacun des n points du maillage. On obtient alors un système de n équations à n inconnues à résoudre. A la frontière de la zone, des conditions particulières sont à prendre en compte: périodicité, valeur nulle de la fonction, flux de particule constant etc...

On peut discerner plusieurs étapes :

1) Elaboration du maillage, c'est-à-dire construction du réseau de points où une formulation discrète de l'équation sera donnée et où seront calculées les inconnues. Plus le maillage sera dense plus le calcul sera précis. Pour éviter un trop grand nombre de points on peut envisager des maillages à densité variable ou des zones à méthodes différentes de résolution; ainsi les zones où la fonction varie plus rapidement sont regardées plus en détail.

2) Discrétisation de l'équation sur chacun des points et remplissage de la matrice associée au système de n équations à n inconnues.

3) Résolution du système de n équations à n inconnues par des méthodes standards.

b) Discrétisation

Soit une équation différentielle à résoudre. Prenons-la, comme exemple simple, du second ordre et à une dimension. En chaque point de la grille, on peut donner une expression approchée des dérivées de la fonction $\psi(x)$, en fonction des valeurs de cette fonction sur le point considéré de la grille, qu'on appellera point central, et sur les points qui lui sont voisins.

A cette fin $\psi(x)$ sera approchée dans cette petite zone à l'aide du développement de la formule de Taylor par un polynôme d'ordre 2, 4 ou plus suivant la précision demandée:

$$\psi(x+h) = \psi(x) + h \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} + \frac{h^2}{2} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{h^3}{3!} \frac{\partial^3 \psi(x)}{\partial x^3} + \dots + \frac{h^n}{n!} \frac{\partial^n \psi(x)}{\partial x^n} + \dots$$

Par exemple, si on prend un polynôme d'ordre 2, les dérivées s'expriment en fonction des valeurs de la fonction d'onde sur le point central et sur ses premiers voisins. Ainsi la dérivée seconde vaut :

⁹ G. E. Kimball et G. H. Shortley, Phys. Rev. **45**, 815 (1934)

¹⁰ R. M. Nieminen et M. J. Puska, Phys. Rev. Lett. **50**, 281 (1983)

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = \frac{\psi(x+h) + \psi(x-h) - 2\psi(x)}{h^2}$$

Il est clair que ces calculs sont d'autant plus précis que les distances inter-point sont petites et que donc, le nombre total de points dans le maillage est grand. Pour limiter ce nombre, on peut effectuer des maillages à densité variable. On peut aussi effectuer des calculs à un ordre supérieur. Ceux-ci sont de toutes façons obligatoires si l'équation différentielle contient des dérivées d'ordre supérieur. De façon générale le calcul doit être effectué à un ordre supérieur ou égal à celui de la dérivée d'ordre le plus grand.

Par exemple à l'ordre 4 pour un maillage uniforme, on a :

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = \frac{\frac{4}{3}\psi_{100} + \frac{4}{3}\psi_{\bar{1}00} - \frac{1}{12}\psi_{200} - \frac{1}{12}\psi_{\bar{2}00} - \frac{5}{2}\psi_{000}}{h^2}$$

où ψ_{100} et $\psi_{\bar{2}00}$ représentent les valeurs de l'inconnue sur les points respectivement premiers et deuxièmes voisins dans chacune des directions. Si le maillage est non uniforme la formule est beaucoup plus compliquée. En présence de symétrie trigonale ou hexagonale, il est utile d'utiliser un maillage hexagonal. Dans ce cas les composantes du laplacien dans le plan perpendiculaire à l'axe hexagonal dépendent des 6 points voisins (au lieu de 4) à l'ordre 2 plus des 6 seconds voisins à l'ordre 4. En conséquence les coefficients correspondants sont affectés d'un coefficient 2/3. D'une façon générale le laplacien s'exprime par :

$$\Delta \psi_i = \sum_j l_{ij} \psi_j \quad \text{avec : } l_{ii} = -\sum_{j \neq i} l_{ij}$$

On est donc maintenant capable de remplir la matrice représentative du système à résoudre. Au bord de la zone où on résout l'équation, des équations particulières peuvent intervenir. En effet un point en bord de zone, ou point frontière, n'a pas de voisin au-delà de la frontière. Suivant le cas, on pourra ou considérer que la fonction est nulle au-delà de la frontière, ou introduire des propriétés de symétries permettant de calculer la fonction sur les points extérieurs en fonction des valeurs de cette fonction sur des points dans la zone, ou introduire toute nouvelle équation adéquate au problème étudié et qui permettra ainsi de ne pas avoir plus d'inconnues que d'équations.

c) Equation de Schrödinger dans la MDF

Compte tenu des expressions du laplacien données précédemment, l'équation de Schrödinger en unités atomiques (Bohr et Rydberg) prend la forme :

$$(-l_{ii} + V_i - E)\psi_i - \sum_j l_{ij} \psi_j = 0$$

d) Symétries

On peut tirer partie des symétries pour diminuer la zone de calcul de la fonction d'onde. Chaque plan de symétrie divise la zone de calcul par 2. De même les axes de rotations divisent la zone de calcul par 2, 3, 4 ou 6.

Les plans de symétrie passent par les points du maillage, divisant ainsi le volume de la cellule des points correspondant par 2. En présence de tels plans de symétrie le point j est 2 fois voisins du point i (voir Fig. 4), rompant ainsi l'hermiticité de la matrice. Pour la rendre hermitienne il suffit de substituer les inconnues ψ_i par $v_i \psi_i$ où v_i est le volume de la boîte contenant le point i. Par ailleurs, on impose que les distances inter-point dans chaque direction sont les mêmes ce qui donne :

$$(-l_{ii} + V_i - E)v_i \psi_i - \sum_j l_{ij} \frac{v_i}{v_j} v_j \psi_j = 0$$

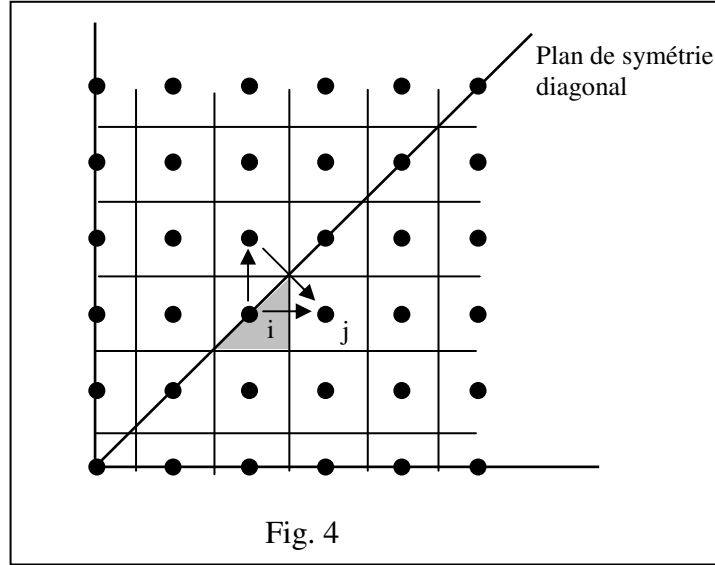


Fig. 4

e) Développement en harmoniques sphériques

Près des noyaux des atomes, l'énergie cinétique des électrons devient très importante. Un maillage uniforme oblige à imposer partout la distance inter-point très petite correspondant au cœur des atomes. Le nombre de points qui en résulte est alors énorme. Pour résoudre ce problème deux solutions sont possibles :

1) Introduire un maillage non uniforme, dense près des cœurs et lâche entre les atomes. Cette solution adoptée au début a été abandonnée car plus coûteuse.

2) Conserver une petite sphère de rayon r_{mt} à l'intérieure de laquelle on effectue un développement en harmoniques sphériques. C'est cette méthode que nous employons.

Pour effectuer correctement la jonction entre la zone différences finies et la zone harmoniques sphériques il faut 2 équations : la première est la simple continuité. Ainsi les points à l'intérieur de la sphère sont développés selon les formules :

$$\bar{\varphi}_f = \sum_{\ell, m} a_{\ell m}^f \bar{b}_{\ell} Y_{\ell}^m$$

dans le cas sans spin-orbite et en utilisant les harmoniques réelles. Les parties radiales $b_{\ell}(r)$ sont calculées en résolvant l'équation de Schrödinger radiale. Dans les cas avec spin-orbite on a :

$$\begin{aligned}
 \bar{\varphi}_f &= \sum_{\ell m} a_{\ell m, \frac{1}{2}} \begin{pmatrix} \bar{b}_{\ell, m, \frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} Y_{\ell}^m \\ \bar{b}_{\ell, m+1, \frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}} Y_{\ell}^{m+1} \end{pmatrix} + a_{\ell m+1, 2} \begin{pmatrix} \bar{b}_{\ell, m, -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} Y_{\ell}^m \\ \bar{b}_{\ell, m+1, -\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}} Y_{\ell}^{m+1} \end{pmatrix} \\
 &= \sum_{\ell m s} a_{\ell, m+\frac{1}{2}-s, s} \sum_{\sigma} \bar{b}_{\ell, m+\frac{1}{2}-\sigma, s}^{\sigma} Y_{\ell}^{m+\frac{1}{2}-\sigma} \chi_{\sigma} \\
 &= \sum_{\sigma} \bar{\varphi}_{f\sigma} \chi_{\sigma}
 \end{aligned}$$

Les harmoniques sont maintenant complexes. Les parties radiales $b_l(r)$ sont calculées en résolvant l'équation de Dirac type Schrödinger radiale comme vu précédemment.

Le couplage dû à l'équation de Schrödinger entre un point i voisin de la sphère et l'harmonique (ℓ, m) d'amplitude $a_{\ell m}^f$ se traduit donc en substituant dans la matrice l'opérateur $-l_{ij}$ par :

$$-l_{ij} \bar{b}_{\ell}(r_i) Y_{\ell}^m$$

La deuxième équation est obtenue en multipliant par une harmonique et en intégrant sur toute la sphère, c'est-à-dire en sommant sur les points premiers voisins extérieurs de la sphère (en gris sur la figure). Ainsi on introduit pour chaque (ℓ', m') une équation :

$$\iint \bar{\varphi}_f Y_{\ell'}^{m'} d\Omega = \sum_{\ell, m} a_{\ell, m}^f \iint \bar{b}_{\ell} Y_{\ell}^m Y_{\ell'}^{m'} d\Omega$$

En somme discrète cela donne :

$$\sum_i \bar{\varphi}_{f,i} Y_{\ell',i}^{m'} d\Omega_i = \sum_{\ell m} a_{\ell m}^f \sum_i \bar{b}_{\ell,i} Y_{\ell,i}^m Y_{\ell',i}^{m'} d\Omega_i$$

En cas de spin-orbite, cette équation devient un couple d'équations, en utilisant l'indice $\sigma = 1$ et 2 pour les spins up et down :

$$\iint \bar{\varphi}_{f,\sigma} Y_{\ell'}^{m'*} d\Omega = \sum_{\ell, m, s} a_{\ell m s} \iint \bar{b}_{\ell, m+\sigma-s, \sigma}^s Y_{\ell}^{m+\sigma-s} Y_{\ell'}^{m'*} d\Omega$$

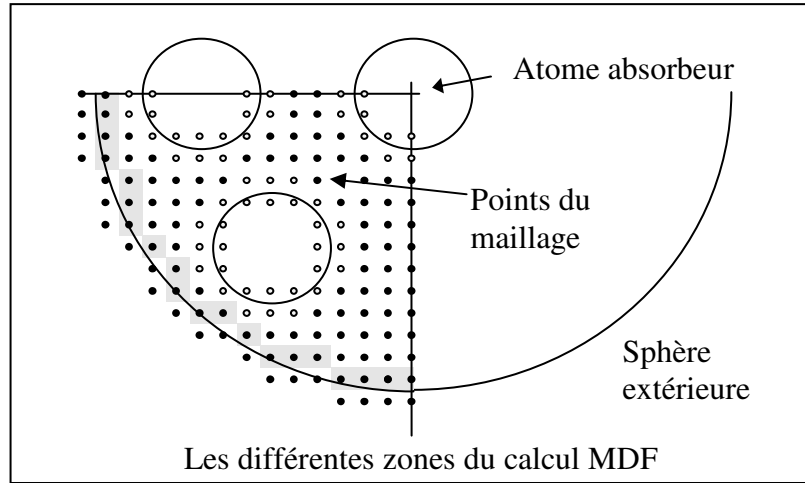
Ce qui établit le lien entre les $a_{\ell m}$ (ou $a_{\ell m s}$) et les $\varphi_{f,i}$.

Pour réduire le nombre d'équations on tire partie des symétries qui impliquent que l'amplitude de certaines harmoniques est nulle. On introduit directement ces matrices à l'intérieur de la matrice générale.

f) Application aux spectroscopies d'absorption X

Dans le cas des spectroscopies d'absorption, le photo-électron va sonder une zone proche de l'atome absorbeur. Les processus de diffusion inélastique ainsi que la durée de vie

du trou laissé en $1s$ fait que l'on peut limiter le calcul, même pour les structures cristallines "infinies" à une zone sphérique d'un rayon de quelques angstroms.



Le calcul des états finals f s'effectue donc dans un espace restreint, non périodique et que l'on divise lui-même en trois zones différentes :

- 1) les zones intra-atomiques à l'intérieur d'un petit rayon autour du centre des atomes, comme vu au dessus et où, on effectue un développement en harmoniques sphériques.
- 2) La zone inter-atomique que l'on traite en différences finies.
- 3) La sphère extérieure où on considère le potentiel constant.

Pour une certaine énergie E du photo-électron tout un ensemble d'états finals sont possibles. Les états finals doivent être construits à partir d'une certaine base, en ondes planes, en harmoniques sphériques ou autre... Ici on se limite à la base en harmoniques sphériques qui est effectivement utilisée dans le programme FDMNES. Les états finaux sont construits à partir de la sphère extérieure entourant l'agrégat sur lequel on a fait le calcul. Dans cette sphère le potentiel est supposé constant et égal au potentiel moyen. Les solutions y sont connues et sont données par les fonctions de Bessel et Neumann (ou Hankel). La fonction d'onde est normalisée par la densité d'état dans le vide qui est $\sqrt{k/\pi}$. Par continuité entre les différentes zones de calcul cela assure la normalisation générale de la fonction d'onde. On a donc à l'extérieur, dans le cas sans spin-orbite, pour l'état final $f = (\ell_f, m_f)$:

$$f = \bar{\varphi}_f(\vec{r}) = J_f(\vec{r}) + \sum_L s_L^f H_L^+(\vec{r})$$

avec :

$$J_f(\vec{r}) = \sqrt{\frac{k}{\pi}} j_{\ell_f}(kr) Y_{\ell_f}^{m_f}(\hat{r})$$

$$H_L^+(\vec{r}) = \sqrt{\frac{k}{\pi}} h_{\ell}^+(kr) Y_{\ell}^m(\hat{r})$$

$$k = \sqrt{E - V_m + iE_i}.$$

en ayant choisi les harmoniques sphériques réelles.

Dans le cas magnétique, Les états finaux s'obtiennent en résolvant l'équation de Schrödinger relativiste avec le potentiel polarisé (suivant la valeur du spin). Pour les seuils L, l'interaction spin-orbite peut éventuellement être négligée. Dans tous les cas, les états finaux qui s'expriment maintenant par $f = (\ell_f, m_f, \sigma_f)$ avec σ_f indice les 2 solutions obtenues à partir des coefficients à l'origine et s'identifiant au spin.

Dans le potentiel constant la base naturelle est :

$$\sum_{\ell} j_{\ell} \left(\sum_{m\sigma} a_{\ell m\sigma} Y_{\ell}^m \chi_{\sigma} \right)$$

On a choisi les indices 1 et 2 pour les spins up et down respectivement.

La solution dans la sphère extérieure s'écrira donc :

$$\bar{\varphi}_f(\vec{r}, \sigma) = j_{\ell_f} Y_{\ell_f}^{m_f} \chi_{\sigma_f} + \sum_{\ell} h_{\ell}^{+} \sum_{m,\sigma} s_{\ell m\sigma}^f Y_{\ell}^m \chi_{\sigma}$$

La continuité entre la sphère extérieure et la zone différences finies est assurée exactement de la même façon qu'entre les sphères atomiques et la zone intermédiaire. L'ensemble de ces équations, équations de Schrödinger discrètes sur chacun des points du maillage, et continuité entre les zones donnant les amplitudes atomiques $a_{\ell m}^f$ et des ondes sortantes $s_{\ell m}^f$ est placé sous forme matricielle. Cette très grosse matrice (10 à 30000 points) est résolue selon les méthodes standards. On obtient en particuliers les $a_{\ell m}^f$ de l'atome central, sélectionnées par les règles de sélection. Ces amplitudes sont introduites dans la formule générale (4) donnant les matrices de transition, enfin les signaux XANES ou DAFS sont calculés¹¹.

¹¹ Le programme FDMNES effectuant ces calculs peut être téléchargé à l'adresse : <http://www.neel.cnrs.fr/fdmnes>

C-3 La théorie de la diffusion multiple

a) La fonction de Green

Il existe deux approches pour présenter la diffusion multiple : l'approche *fonction d'onde diffusée* et l'approche *fonction de Green*, toutes deux développées dans la thèse de Christian Brouder¹². Ces deux approches sont équivalentes. Claire Levelut¹³ a fait une description détaillée de la première dans sa thèse. Ici, en suivant la thèse de Delphine Cabaret¹⁴, on exposera brièvement la deuxième approche.

Rappelons d'abord que la fonction de Green est définie par la relation :

$$G^+(k) = \frac{1}{k^2 - H + i\varepsilon} = PP\left(\frac{1}{k^2 - H}\right) - i\pi\delta(k^2 - H)$$

où $H = -\nabla^2 + V$ est le laplacien réduit et ε un nombre infinitésimal positif. La partie imaginaire de la fonction de Green est donc reliée à la densité d'état $\delta(E_f - E_g - \hbar\omega)$ présente dans la formulation générale de la section efficace d'absorption :

$$\sigma = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_{f,g} \langle g | o^* | f \rangle \delta(E_f - E_g - \hbar\omega) \langle f | o | g \rangle$$

Après quelques manipulations mathématiques on peut voir que :

$$\sum_f |f\rangle \delta(E_f - E_g - \hbar\omega) \langle f| = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(G^+) \sum_f |f\rangle \langle f|$$

et donc en négligeant les états occupés :

$$\sigma = -4\pi \alpha \hbar \omega \sum_g \langle g | o^* \text{Im}(G^+) o | g \rangle$$

De la même façon, on obtient aussi le facteur de diffusion anormal :

$$f' - if'' = m_e \omega^2 \sum_g \langle g | \rho_s^* G^+ o_e | g \rangle$$

Comme précédemment, on a la convention cristallographique où $f = f' + if''$ avec f'' positif. La partie imaginaire du facteur de structure est toujours reliée à la section efficace d'absorption.

¹² Ch. Brouder, Contribution à l'étude des structures d'absorption X dans les solides. Application à l'amorphisation par réaction à l'état solide, thèse, Université de Nancy I (1987).

¹³ C. Levelut, Organisation structurale dans les composés $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ massifs ou inclus dans une matrice vitreuse, thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6 (1991).

¹⁴ D. Cabaret, Théorie de la diffusion multiple comme modèle de l'absorption X. Application aux seuils K de l'aluminium et du magnésium dans les géomatériaux, thèse, Université Paris 6 (1997).

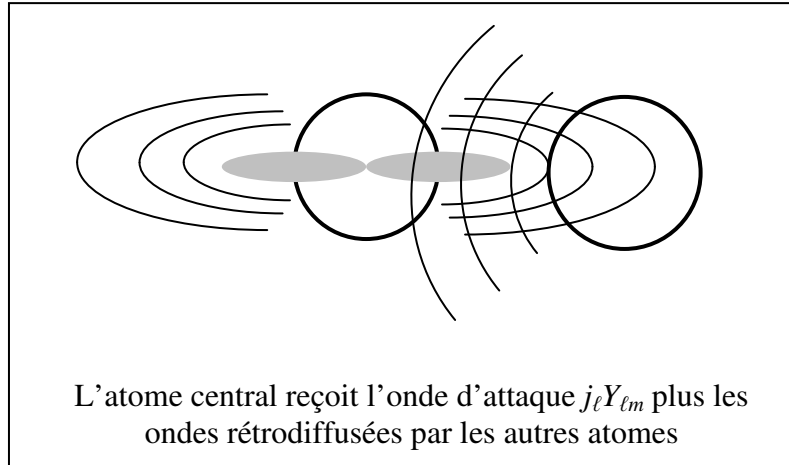
b) Application à la diffusion multiple pour un potentiel muffin-tin

Dans l'approche diffusion multiple¹⁵, on préfère poser le problème en terme de diffusion. Partout dans l'espace les solutions de l'équation de Schrödinger s'expriment comme la somme d'une onde d'attaque correspondant à une solution générale pour un milieu à potentiel nul et d'une onde diffusée. Cette formulation revient à résoudre, plutôt que l'équation de Schrödinger elle-même, sa formulation intégrale appelée équation de Lippman-Schwinger :

$$\bar{\varphi}_f(\vec{r}) = J_f(\vec{r}) + \int G_0(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \bar{\varphi}_f(\vec{r}') d^3 r' \quad (5)$$

où G_0 est la fonction de Green libre correspondant à un potentiel nul. Comme dans la méthode des différences finies, $J_f(\vec{r})$ représente une onde excitatrice incidente dans un milieu à potentiel nul. On l'exprime ici aussi à l'aide de fonctions de Bessel. L'intégrale porte sur tout le volume. Cependant, si on se place dans le cadre d'un potentiel muffin-tin où celui-ci est à symétrie sphérique dans les atomes et constant entre eux (disons nul pour simplifier), le calcul peut être encore réduit aux sphères, dites sphères muffin-tin, contenant chacune un atome.

Les amplitudes de diffusions atomiques sont calculées par la continuité entre la solution de l'équation de Schrödinger radiale dans chaque atome et la zone interstitielle où le potentiel étant constant les solutions sont données par les fonctions de Bessel et Hankel (voir chapitre B3). On dispose alors d'un jeu d'amplitude de diffusions atomiques (t_ℓ dans le cas sans spin-orbite et $t_{\ell, m+\frac{1}{2}-s', s'}$ dans le cas avec spin-orbite).



¹⁵ On se doit aussi de citer Rino Natoli qui a beaucoup apporté à cette technique avec son programme CONTINUUM et qui est à la base de nombreux développements effectués par d'autres :

C. R. Natoli, M. Benfatto et S. Doniach, Phys. Rev. A **34**, 4682 (1986)

C. R. Natoli, M. Benfatto, Ch. Brouder, M. F. Ruiz Lopez et D. L. Foulis, Phys. Rev. B **42**, 1944 (1990).

Citons aussi John Rehr qui est à la base du développement de FEFF, un des programmes aujourd'hui les plus utilisés

Quand, il y a plusieurs atomes, à l'onde excitatrice sur l'atome central, viennent s'ajouter toutes les ondes rétrodiffusées par les atomes voisins. L'onde émise par l'atome que l'on considère peut alors s'écrire en fonction des amplitudes de diffusion multiple :

$$-i \sum_{\ell m s} \tau_{\ell, m + \frac{1}{2} - s, s}^f \sqrt{\frac{k}{\pi}} h_{\ell}^+ Y_{\ell}^m$$

Ces amplitudes de diffusion ne sont plus diagonales puisque le système n'est plus à symétrie sphérique. Par ailleurs, pour calculer la section efficace d'absorption, la formule (4) qui l'exprime en fonction des amplitudes $a_{\ell m}^{\ell_f m_f}$ est toujours valable. On peut démontrer que le théorème optique nous donne (dans le cas sans spin-orbite et avec potentiel réel):

$$\sum_{\ell_f m_f} a_{\ell m}^{\ell_f m_f} a_{\ell' m'}^{\ell_f m_f} = -\text{Im}(\tau_{\ell m}^{\ell' m'})$$

ce qui nous donne pour la section efficace et le facteur de structure :

$$\begin{aligned} \sigma &= -4\pi\alpha\hbar\omega \sum_g \sum_{\ell m, \ell' m'} \text{Im} \left(\langle g | o^* | \bar{b}_{\ell} Y_{\ell}^m \rangle \tau_{\ell m}^{\ell' m'} \langle \bar{b}_{\ell'} Y_{\ell'}^{m'} | o | g \rangle \right) \\ f' - if'' &= m_e \omega^2 \sum_g \sum_{\ell m, \ell' m'} \langle g | o_s^* | \bar{b}_{\ell} Y_{\ell}^m \rangle \tau_{\ell m}^{\ell' m'} \langle \bar{b}_{\ell'} Y_{\ell'}^{m'} | o_e | g \rangle \end{aligned}$$

où les $\bar{b}_{\ell}(r)$ sont les fonctions radiales normalisées comme vu dans le chapitre précédent.

Dans la formule de la section efficace, on a reporté la partie imaginaire à l'ensemble de l'élément de matrice afin de traiter aussi le cas des potentiels complexes où le théorème optique ne s'applique plus exactement.

En cas de prise en compte du spin, sans spin-orbite dans les états finaux, il faut substituer les sommations sur ℓ, m par des sommations sur ℓ, m, σ où σ est l'indice du spin. Si on tient compte du spin-orbite il faut en plus la sommation sur les indices de la solution radiale s :

$$f' - if'' = m_e \omega^2 \sum_{g, \sigma} \langle g \sigma | o_s^* \sum_{\substack{\ell m s \\ \ell' m' s'}} \left| \bar{b}_{\ell, m + \frac{1}{2} - \sigma, s}^{\sigma} Y_{\ell}^m \right\rangle \tau_{\ell, m + \frac{1}{2} - \sigma, s}^{\ell', m' + \frac{1}{2} - s', s'} \left\langle \bar{b}_{\ell', m' + \frac{1}{2} - \sigma, s'}^{\sigma} Y_{\ell'}^{m'} \right| o_e | g \sigma \rangle$$

Si on utilise la notation tensorielle vue dans le chapitre B-8, chaque élément de tenseur est obtenu à partir de l'expression :

$$T_{\Delta\Delta'} = \sum_{\substack{\ell_{\Delta} m_{\Delta} \\ \ell_{\Delta'} m_{\Delta'}}} c_{\ell_{\Delta} m_{\Delta}}^{\Delta} c_{\ell_{\Delta'} m_{\Delta'}}^{\Delta'} \sum_{\sigma, i} \chi_{\sigma} G_i^{\sigma^2} \sum_{\substack{\ell m \\ \ell' m'}} \Gamma_{\ell_i \ell_{\Delta} \ell}^{m_i m_{\Delta} m, \sigma} \Gamma_{\ell_i \ell_{\Delta'} \ell'}^{m_i m_{\Delta'} m', \sigma} \sum_{ss'} R_{\ell m}^{\sigma s n_{\Delta}} R_{\ell' m'}^{\sigma s' n_{\Delta'}}^* \sum_f a_{\ell m s}^f a_{\ell' m' s'}^{f*}$$

Compte tenu du théorème optique, la dernière sommation n'est rien d'autre que $-i\tau_{\ell, m + \frac{1}{2} - s, s}^{\ell', m' + \frac{1}{2} - s', s'}$ si on a correctement normalisé les solutions radiales contenues dans les intégrales radiales et en supprimant le complexe conjugué sur la deuxième intégrale radiale en cas de potentiel complexe. Dans le cas où on considère aussi l'opérateur dipôle magnétique,

les sommations sur ℓm et $\ell' m'$ doivent être substituées par des sommations sur $\ell m \sigma$ et $\ell' m' \sigma'$ et on devient sensible aux éléments croisés ($\ell, m, \sigma - \ell', m', \sigma'$).

Pour le calcul des $\tau_{\ell m s}^{\ell' m' s'}$, on n'entrera pas dans la démonstration complète que l'on retrouve de toute façon dans la thèse de Delphine Cabaret. On donne cependant les principaux ingrédients :

- 1) La formulation intégrale (5) est à effectuer sur chacun des atomes a avec son développement en harmoniques sphériques. L'intégrale se décompose donc en une somme d'intégrales sur les atomes b de l'agrégat. On met ainsi en place un système d'équations où les inconnues seront les amplitudes $a_{\ell m, a}^f$ de tous les atomes.
- 2) La fonction d'attaque sur chaque atome a s'exprime par une superposition de fonctions de Bessel affectées de coefficients rendant compte du changement d'origine.
- 3) La fonction de Green s'exprime en fonction d'un développement en harmoniques de fonctions de Bessel et Hankel. Quand \vec{r}_a et \vec{r}_b ont la même origine ($a = b$, on considère le même atome), il faut diviser l'intégrale en une partie $r' > r$ et $r' < r$.
- 4) Pour éliminer les harmoniques sphériques, on multiplie chacune des équations par l'harmonique d'attaque et on intègre sur la sphère.
- 5) Les intégrales radiales s'expriment en fonction des amplitudes de diffusion t_ℓ^a de chacun des atomes.

Au bout du compte, on retrouve la relation donnant l'amplitude de diffusion multiple :

$$\tau_{LL'}^{aa} = \left[\frac{1}{1 - TH} T \right]_{LL'}^{aa}$$

Dans le crochet, se trouve la matrice de diffusion multiple. T est la matrice diagonale de diffusion atomique contenant les amplitudes de diffusion atomiques t_ℓ^a . La matrice H correspond aux termes géométriques rendant compte de la diffusion depuis un site a de l'harmonique L vers un site b de l'harmonique L' .

$$H_{LL'}^{ab} = -4\pi i^{\ell - \ell' + 1} \sum_{L''} Y_{L''}(\Omega_{ba}) Gaunt(L, L', L'') h_\ell^+(kR_{ba})$$

Notez qu'en base harmonique réelle :

$$\tau_{\ell m}^{\ell' m'} = \tau_{\ell' m'}^{\ell m}$$

mais en base harmonique complexe (et sans spin-orbite) :

$$\tau_{\ell m}^{\ell' m'} = (-1)^{m+m'} \tau_{\ell' -m'}^{\ell -m}$$

Noter qu'avec spin-orbite et si les potentiels *up* et *down* sont égaux :

$$\tau_{\ell, m, \sigma}^{\ell', m', \sigma'} = (-1)^{m+m'} \tau_{\ell', -m', -\sigma'}^{\ell, -m, -\sigma}$$

Les développements en chemins que l'on trouve dans certains codes (FEFF) correspondent au développement de la matrice :

$$\frac{1}{1-TH} = 1 + TH + (TH)^2 - \dots$$

On ne considère donc qu'un nombre limité de processus de diffusion. Cette méthode est plus rapide que l'inversion de toute la matrice qui peut être de taille importante. Près du seuil, il peut cependant s'avérer faux. En effet ce développement n'est valable que si tous les termes de la matrice sont plus petits que 1. Ceci n'est pas vrai à basse énergie.

Les formules de l'EXAFS traditionnel correspondent au même développement mais en ne considérant qu'une rétrodiffusion. Ceci n'est valable qu'à haute énergie (et encore...).

c) Cas des potentiels complexes et solutions irrégulières

En cas de potentiel (ou énergie) complexe, le calcul de la fonction de Green doit prendre en compte les solutions irrégulières de l'équation radiale de Schrödinger¹⁶ :

$$G^+(\vec{r}, \vec{r}', \sigma) = \sum_{\ell, m, s, \ell', m', s'} R_{\ell, m+\frac{1}{2}-\sigma, s}^{\sigma}(\vec{r}) \left(\tau_{\ell, m+\frac{1}{2}-s, s}^{\ell', m'+\frac{1}{2}-s', s'} - t_{\ell, m+\frac{1}{2}-s, s}^{\ell', m'+\frac{1}{2}-s', s'} \right) R_{\ell', m'+\frac{1}{2}-\sigma, s'}^{\sigma}(\vec{r}') \\ + \sum_{\ell, m, s} R_{\ell, m+\frac{1}{2}-\sigma, s}^{\sigma}(\vec{r}_{<}) t_{\ell, m+\frac{1}{2}-\sigma, s}^{\ell, m+\frac{1}{2}-s, s} R_{\ell, m+\frac{1}{2}-\sigma, s}^{+, \sigma}(\vec{r}_{>})$$

où $r_{<}$ et $r_{>}$ sont respectivement le plus petit et le plus grand entre r et r' .

$R_{\ell, m+\frac{1}{2}-\sigma, s}^{\sigma}(\vec{r}) = \bar{b}_{\ell, m+\frac{1}{2}-\sigma, s}^{\sigma}(r) Y_{\ell}^{m+\frac{1}{2}-\sigma}(\hat{r})$ est la solution régulière tandis que

$R_{\ell, m+\frac{1}{2}-\sigma, s}^{+, \sigma}(\vec{r}) = \bar{b}_{\ell, m+\frac{1}{2}-\sigma, s}^{+, \sigma}(r) Y_{\ell}^{m+\frac{1}{2}-\sigma}(\hat{r})$ est la solution irrégulière. Elle a 2 solutions correspondant aux 2 solutions régulières obtenues par continuité au rayon muffin-tin avec les

fonctions $\bar{h}_{\ell}^{+, \sigma} = -i \sqrt{\frac{k_{\sigma}}{\pi}} h_{\ell}^{+}(k_{\sigma} r)$:

$$\begin{pmatrix} t_{\ell, m, \frac{1}{2}}^{\ell, m+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}, +, \frac{1}{2}} \\ t_{\ell, m, \frac{1}{2}}^{\ell, m+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}, -, \frac{1}{2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_{\ell, m, \frac{1}{2}}^{\ell, m+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}, +, -\frac{1}{2}} \\ t_{\ell, m, \frac{1}{2}}^{\ell, m+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}, -, -\frac{1}{2}} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} t_{\ell, m, \frac{1}{2}}^{\ell, m+1, -\frac{1}{2}, +, \frac{1}{2}} \\ t_{\ell, m, \frac{1}{2}}^{\ell, m+1, -\frac{1}{2}, -, \frac{1}{2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_{\ell, m, \frac{1}{2}}^{\ell, m+1, -\frac{1}{2}, +, -\frac{1}{2}} \\ t_{\ell, m, \frac{1}{2}}^{\ell, m+1, -\frac{1}{2}, -, -\frac{1}{2}} \end{pmatrix}$$

La densité d'état est reliée à la trace de la partie imaginaire de la fonction de Green ce qui donne pour chaque élément de matrice :

$$\rho_{\ell, m+\frac{1}{2}-\sigma}^{\ell', m'+\frac{1}{2}-\sigma}(\vec{r}, \sigma) = -\text{Im} \left(\sum_{ss'} \bar{b}_{\ell, m+\frac{1}{2}-\sigma, s}^{\sigma}(r) \left(\tau_{\ell, m+\frac{1}{2}-s, s}^{\ell', m'+\frac{1}{2}-s', s'} - t_{\ell, m+\frac{1}{2}-s, s}^{\ell', m'+\frac{1}{2}-s', s'} \right) \bar{b}_{\ell', m'+\frac{1}{2}-\sigma, s'}^{\sigma}(r) \right) \\ + \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \sum_s \bar{b}_{\ell, m+\frac{1}{2}-\sigma, s}^{\sigma}(r) t_{\ell, m+\frac{1}{2}-\sigma, s}^{\ell, m+\frac{1}{2}-s, s} \bar{b}_{\ell, m+\frac{1}{2}-\sigma, s}^{+, \sigma}(r)$$

¹⁶ T. A. Tyson, K. O. Hodgson, C. R. Natoli et M. Benfatto, Phys. Rev B **46**, 5997 (1992)
Ch. Brouder, M. Alouani, K H. Bennemann, Phys. Rev. B **54**, 7334 (1996).

d) Relation avec l'approche tensorielle

On peut utiliser ces expressions pour retrouver les éléments de matrice de l'approche tensorielle. Ceci permet par la suite de recalculer f' et f'' à Γ quelconque et en coupant en dessous du niveau de Fermi. La technique présentée en dessous fonctionne même quand les états finaux sont complexes (présence du spin-orbite). Si on note $\bar{\varphi}_{fe}$ les états finaux convenablement normalisés à l'énergie e , on a pour tenseur à cette énergie :

$$D_{\alpha\beta}^e = m_e \omega^2 \frac{1}{\pi} \sum_{feg} \langle g | r_\alpha | \bar{\varphi}_{fe} \rangle \langle \bar{\varphi}_{fe} | r_\beta | g \rangle$$

$$f_{\alpha\beta}^* = f'_{\alpha\beta} - i f''_{\alpha\beta} = \int \frac{D_{\alpha\beta}^e}{-e + i \frac{\Gamma}{2}} de$$

On conserve la convention physique avec un élargissement négatif puisque $e = E_f - E_g - \hbar\omega$. Ceci permet d'obtenir les parties réelles et imaginaires des éléments du tenseur en faisant tendre Γ vers zéro :

$$R[D_{\alpha\beta}] = \frac{1}{2\pi} (f''_{\alpha\beta} + f''_{\beta\alpha})$$

$$\text{Im}[D_{\alpha\beta}] = \frac{1}{2\pi} (f'_{\alpha\beta} - f'_{\beta\alpha})$$

où les éléments du facteur de structure sont obtenus par :

$$f'_{\alpha\beta} - i f''_{\alpha\beta} = m_e \omega^2 \sum_g \sum_{\ell m, \ell' m'} \langle g | r_\alpha | \bar{b}_\ell Y_\ell^m \rangle \tau_{\ell m}^{\ell' m'} \langle \bar{b}_{\ell'} Y_{\ell'}^{m'} | r_\beta | g \rangle$$

En cas de spin avec ou sans spin-orbite, il suffit de rajouter les sommations correspondantes. De la même façon pour la composante dipole-quadrupole en omettant le facteur $1/2ik$:

$$I_{\alpha\beta\gamma}^e = m_e \omega^2 \frac{1}{\pi} \sum_{feg} \langle g | r_\alpha | \bar{\varphi}_{fe} \rangle \langle \bar{\varphi}_{fe} | r_\beta r_\gamma | g \rangle$$

$$f_{\alpha\beta\gamma}^* = \int \frac{I_{\alpha\beta\gamma}^e}{-e + i \frac{\Gamma}{2}} de \quad g_{\alpha\beta\gamma}^* = \int \frac{I_{\alpha\beta\gamma}^{e*}}{-e + i \frac{\Gamma}{2}} de$$

$$R[I_{\alpha\beta\gamma}] = \frac{1}{2\pi} (f''_{\alpha\beta\gamma} + g''_{\alpha\beta\gamma})$$

$$\text{Im}[I_{\alpha\beta\gamma}] = \frac{1}{2\pi} (f'_{\alpha\beta\gamma} - g'_{\alpha\beta\gamma})$$

où les éléments des facteurs de structure sont obtenus (toujours à $1/2ik$ près) par :

$$f'_{\alpha\beta\gamma} - i f''_{\alpha\beta\gamma} = m_e \omega^2 \sum_g \sum_{\ell m, \ell' m'} \langle g | r_\alpha | \bar{b}_\ell Y_\ell^m \rangle k \tau_{\ell m}^{\ell' m'} \langle \bar{b}_{\ell'} Y_{\ell'}^{m'} | r_\beta r_\gamma | g \rangle$$

$$g'_{\alpha\beta\gamma} - i g''_{\alpha\beta\gamma} = m_e \omega^2 \sum_g \sum_{\ell m, \ell' m'} \langle g | r_\beta r_\gamma | \bar{b}_\ell Y_\ell^m \rangle k \tau_{\ell m}^{\ell' m'} \langle \bar{b}_{\ell'} Y_{\ell'}^{m'} | r_\alpha | g \rangle$$

et enfin en quadrupole-quadrupole, à $1/4k^2$ près :

$$Q_{\alpha\beta\gamma\delta}^e = m_e \omega^2 \frac{1}{\pi} \sum_{f \neq g} \langle g | r_\alpha r_\beta | \bar{\varphi}_{fe} \rangle \langle \bar{\varphi}_{fe} | r_\gamma r_\delta | g \rangle$$

$$R[Q_{\alpha\beta\gamma\delta}] = \frac{1}{2\pi} (f''_{\alpha\beta\gamma\delta} + f''_{\beta\alpha\gamma\delta})$$

$$\text{Im}[Q_{\alpha\beta\gamma\delta}] = \frac{1}{2\pi} (f'_{\alpha\beta\gamma\delta} - f'_{\beta\alpha\gamma\delta})$$

où les éléments du facteur de structure sont obtenus par :

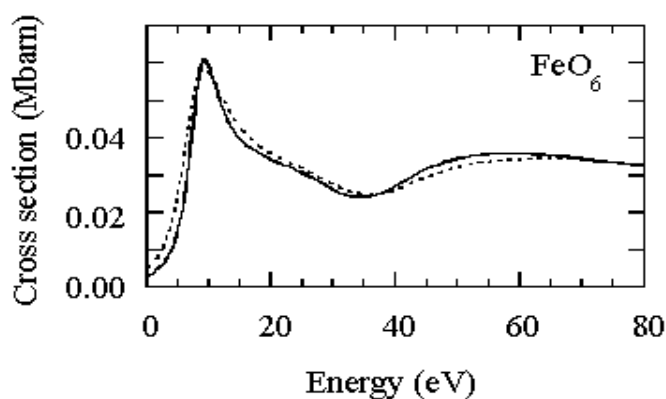
$$f'_{\alpha\beta\gamma\delta} - if''_{\alpha\beta\gamma\delta} = m_e \omega^2 \sum_g \sum_{\ell m, \ell' m'} \langle g | r_\alpha r_\beta | \bar{b}_\ell Y_\ell^m \rangle k \tau_{\ell m}^{\ell' m'} \langle \bar{b}_{\ell'} Y_{\ell'}^{m'} | r_\gamma r_\delta | g \rangle$$

D- Applications

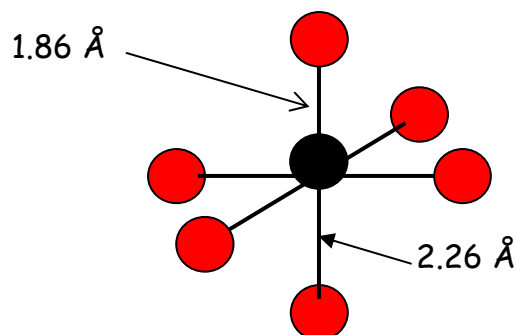
D-1) Exemples formels

Nous avons réalisés quelques calculs formels pour illustrer l'influence de certains paramètres et en particulier la validation de l'approximation muffin-tin¹⁷.

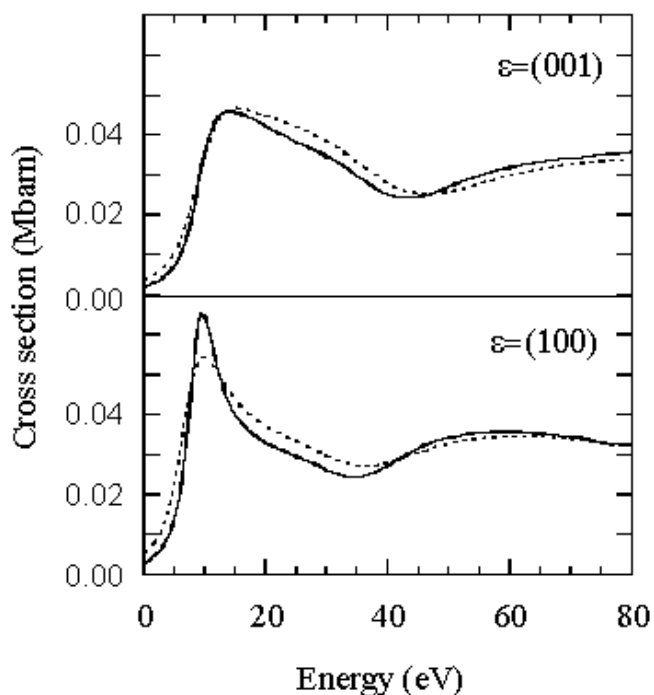
Le premier exemple concerne une molécule hypothétique formée d'un atome de Fer environnée d'un octaèdre régulier d'oxygène. La distance Fe-O est de 2.06 Å. Les structures octaédriques sont très fréquentes et on a un signal XANES spécifique qui permet de les reconnaître sans plus de calcul. Le signal calculé correspondant est isotrope (la structure est cubique) et donné ci-dessous. Le pic suivi de l'épaule entre 10 et 40 eV est typique. Les calculs muffin-tin (calculés en diffusion multiple), trait pointillé, et non muffin-tin (calculés en différences finies) donnent des résultats très proches.



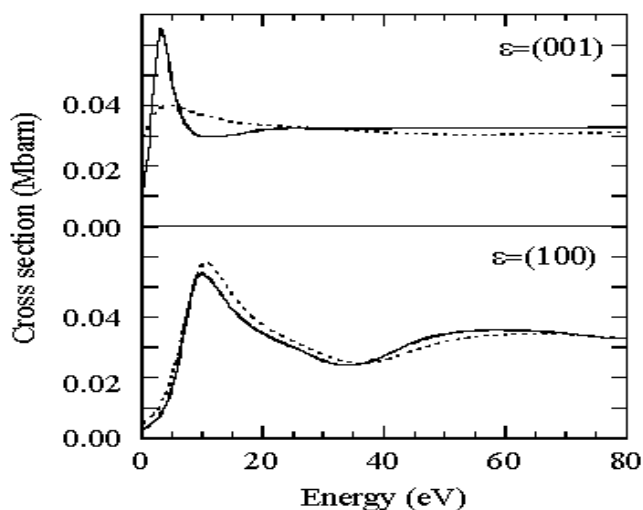
Maintenant si on impose une contraction de 10% des distances inter-atomiques dans la direction Oz, le signal n'est plus isotrope. L'approximation muffin-tin a tendance à diminuer cet effet. Un « fit » par diffusion multiple sur cette contraction serait entaché d'erreur.



¹⁷ Y. Joly, "X-ray absorption near edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation", Phys. Rev. B **63**, 125120 (2001).



Augmentons maintenant l'anisotropie en effectuant un calcul sur une molécule plane FeO_4 . Par rapport à précédemment, on a enlevé les 2 oxygènes hors du plan Oxy. Le signal est maintenant très anisotrope. L'approximation muffin-tin ne permet pas de rendre compte du pic de basse énergie selon Oz.

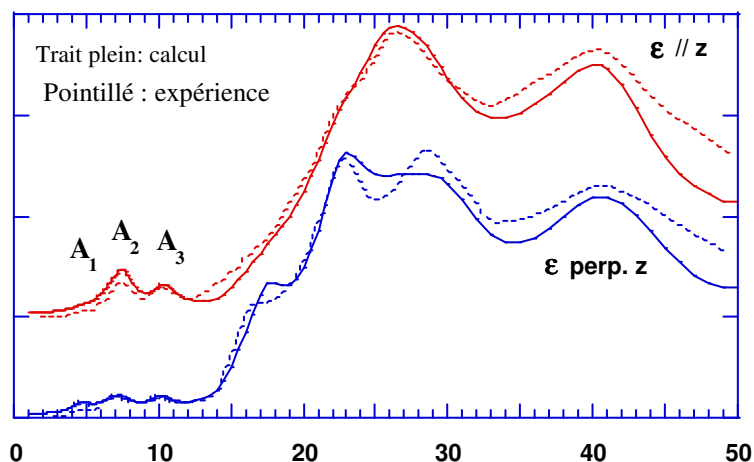


En conclusion, plus l'environnement est de basse symétrie, moins bonne est l'approximation muffin-tin.

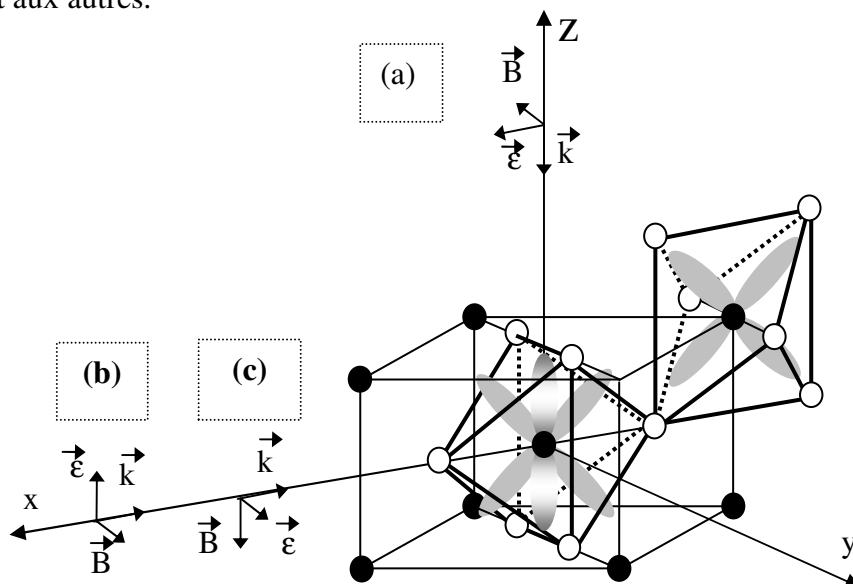
D-2) Quelques oxydes

a) Le rutile TiO_2

Ce travail concerne une étude par XANES du seuil K du Titane dans TiO_2 rutile¹⁸. Il suit les expériences de Poumellec *et al.*¹⁹ qui montrent un fort dichroïsme linéaire. Dans la région du prépic on observe 3 structures au lieu de 2 comme on pourrait s'y attendre compte tenu de la structure de bande de ce type de composé où les orbitales d se scindent en composantes e_g et t_{2g} .



Les expériences ont été réalisées selon 3 directions comme indiqué dans le schéma ci-dessous. Le rutile est composé de colonnes d'octaèdres d'oxygène tournées de 90° , les unes par rapport aux autres.




Les orbitales sondées dépendent de l'orientation. On obtient le tableau suivant de correspondance :


¹⁸Y. Joly, D. Cabaret, H. Renevier, C. R. Natoli, "Electron Population Analysis by Full Potential X-ray Absorption Simulation", Phys. Rev. Lett. **82**, 2398-2401 (1999).

¹⁹B. Poumellec *et al.*, Phys. Status Solidi (b) **164**, 319 (1991).

	(b)	(a)	(c)
dipole	p_z	$\frac{1}{2}(p_x+p_y)$	$\frac{1}{2}(p_x+p_y)$
quadrupole	$\frac{1}{2}(d_{xz}+d_{yz})$	$\frac{1}{2}(d_{xz}+d_{yz})$	d_{xy}

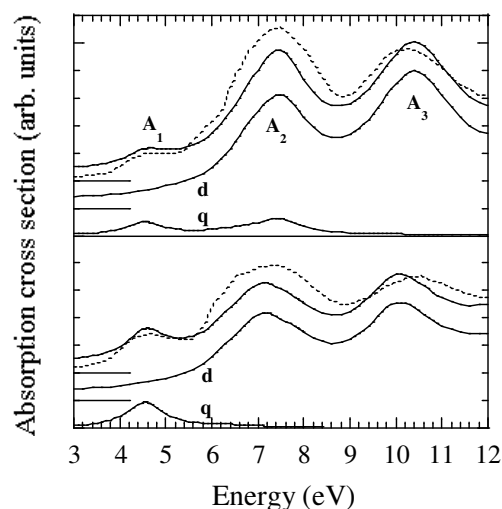
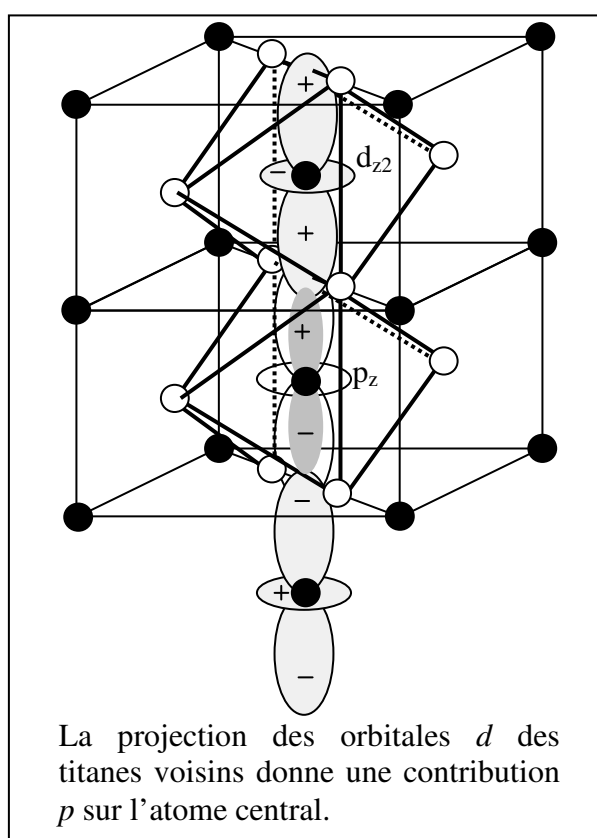


Même quadrupole



Même dipole

Le premier pic est purement quadrupolaire. Le second est à la fois dipolaire et quadrupolaire. Le troisième est dipolaire. Ces structures sont la superposition des orbitales e_g et t_{2g} de l'atome central et la projection de ces mêmes orbitales mais des titanes voisins, donnant ainsi une contribution p (voir schéma).



Vue de la zone des prépics avec les contributions quadrupolaires et dipolaire, leur superposition et la comparaison avec l'expérience en pointillé.

Une optimisation sur les échanges de charge entre titane et oxygène a été faite. On a des résultats très proches de ceux donnés par un calcul de bande FLAPW. La nature de l'écrantage, incomplet, a aussi été étudiée.

Structure électronique	charge totale	Charge in MTspheres	FLAPW charge
O ($1s^2, 2s^2, 2p^{5.51}$)	- 1.50	+0.18	+0.20
Ti ($1s^2, 3s^0, 3d^{1.00}$)	+ 3.00	+3.10	+3.12
Ti* ($1s^1, 3s^0, 3d^{1.91}$)	+ 3.09	+3.15	

b) La Magnétite Fe_3O_4 ²⁰

L'étude de la dépendance de l'intensité de 2 raies interdites (200) et (600) informe sur la nature des orbitales que la technique de la diffraction anormale permet de sonder. Si on considère les formules donnant l'amplitude diffusée :

$$\text{Amp.} = E_v^2 \sum_{\text{atomes}} e^{i\phi_a} \sum_f \frac{\left\langle \psi_i \left| \vec{\epsilon}_s \cdot \vec{r} - \frac{i}{2} \vec{\epsilon}_s \cdot \vec{r} \vec{k}_s \cdot \vec{r} \right| \psi_f \right\rangle \left\langle \psi_f \left| \vec{\epsilon}_e \cdot \vec{r} + \frac{i}{2} \vec{\epsilon}_e \cdot \vec{r} \vec{k}_e \cdot \vec{r} \right| \psi_i \right\rangle}{E_v - E_f + E_i + i \frac{\Gamma}{2}}$$

on constate que l'on n'a pas la même dépendance en fonction de l'angle d'incidence, pour les composantes σ - σ et σ - π des sites octaédriques et tétraédriques :

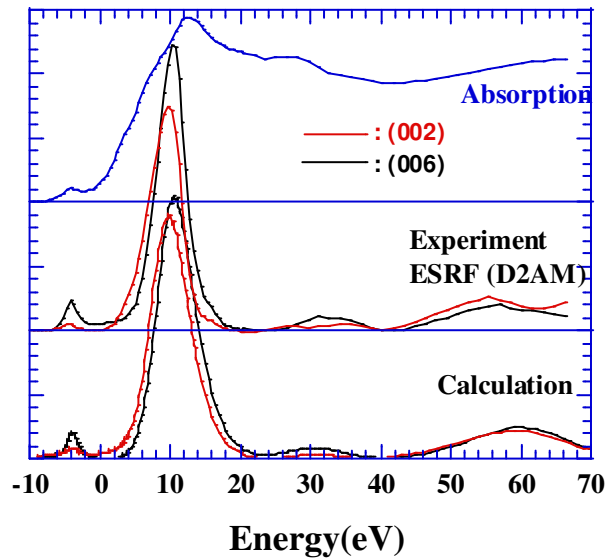
$$A_o^{\sigma\sigma} = 2 \cos 2\varphi (p_x^2 - p_y^2 + \sin^2 \theta (d_{yz}^2 - d_{xz}^2))$$

$$A_t^{\sigma\sigma} = 4 \cos 2\varphi \sin \theta p_x d_{xy}$$

On obtient pour l'intensité en fonction de l'incidence le tableau suivant :

Site du Fer	Dipole-Dipole	Dipole / Quadr	Quadr / Quadr
Octaédrique	1	0	$\cos^4 2\theta$
Tétraédrique	0	$\cos^2 2\theta$	0

En azimut la dépendance est dans tous les cas en $\cos^2 2\varphi$. Après simulation on a l'accord suivant :



Pour le site tétraédrique, on a une transition dipole-quadrupole où on monte à travers le canal dipolaire (vers une orbitale p), et on redescend à travers le canal quadrupolaire (donc à partir d'une orbitale d). L'état sondé doit donc être hybridé p - d (pour les transitions vers des états hybridés voir H. Templeton et L. K. Templeton²¹).

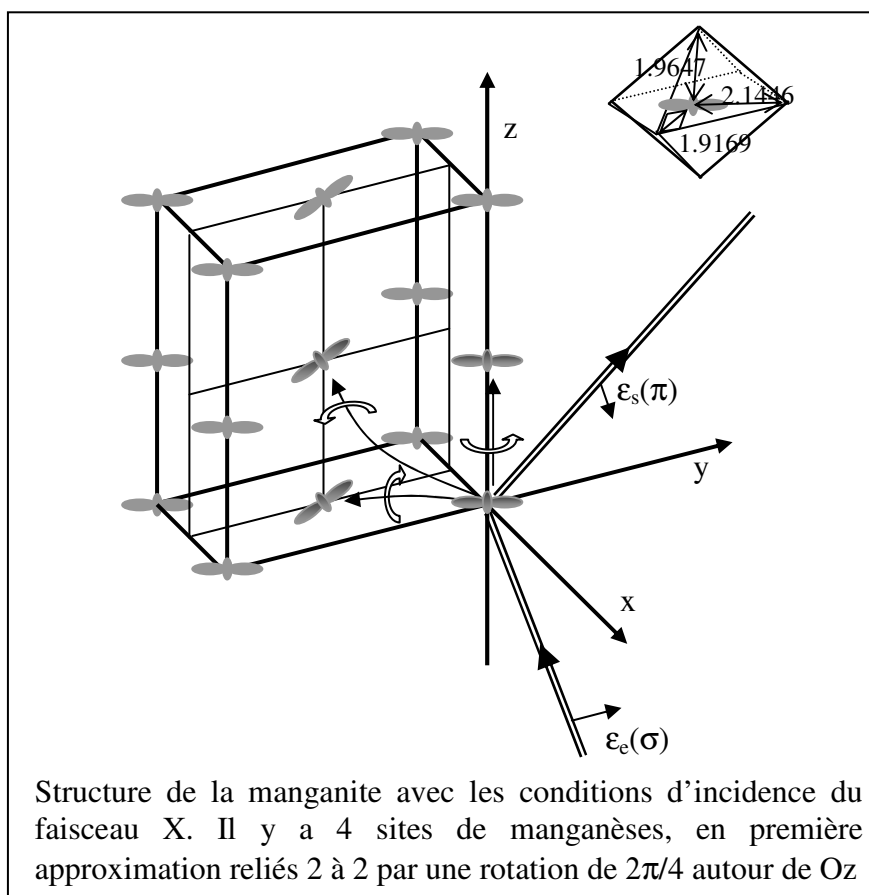
²⁰ J. García, G. Subías, M.G. Proietti, J. Blasco, H. Renevier, J.L. Hodeau, and Y. Joly, "Absence of charge ordering below the Verwey transition temperature in magnetite", Phys. Rev. B **63**, 54110 (2001).

²¹ H. Templeton et L. K. Templeton, Phys. Rev. B **49**, 14850 (1994).

La différence d'énergie entre le prépic dû au site tétraédrique (3+) et le pic principal dû au site octaédrique (2.5+) renseigne sur la différence de charge effective (et non pas formelle) entre les atomes. Ceci est une façon d'aborder l'ordre de charge dans les matériaux.

c) *La Manganite* LaMnO_3

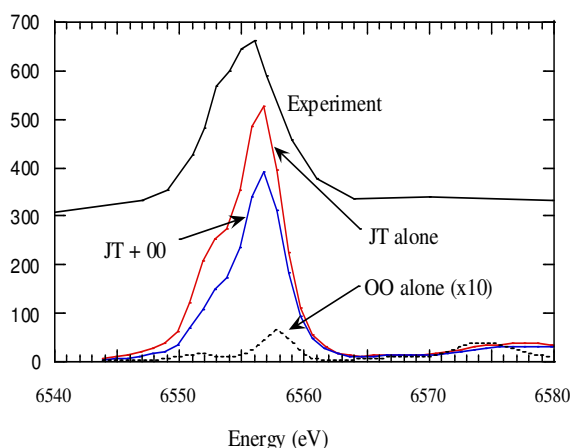
Il y a 2 ans, la manganite a été le sujet d'un âpre débat²², suite à l'annonce de la première détection expérimentale d'un ordre d'orbitale, par diffraction résonnante sur une raie interdite. Le signal devient permis car les manganèses dont on soustrait les amplitudes ne s'annulent plus à la résonance. En effet une rotation de $2\pi/4$ relie chaque couple de sites de manganèse. On doit donc soustraire le signal correspondant à une transition vers p_x à une transition vers p_y si on se place dans la base octaédrique appropriée. L'ordre orbital où une orbitale d est peuplée préférentiellement induirait une dégénérescence des niveaux p_x et p_y donc un signal.



Cependant cet ordre orbital accompagne une distorsion de l'octaèdre (distorsion Jahn-Teller). La distorsion seule peut également induire une dégénérescence des orbitales p_x et p_y . Nous avons donc calculé quantitativement l'effet séparé d'un ordre orbital et d'une distorsion Jahn-Teller sur le signal. Nous avons trouvé que celui-ci est dû à la distorsion. Celle-ci induit un signal beaucoup plus important²³. La figure montre les divers calculs comparés à l'expérience.

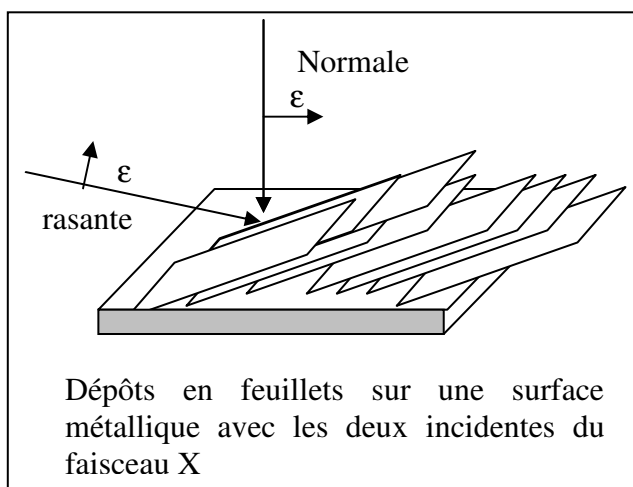
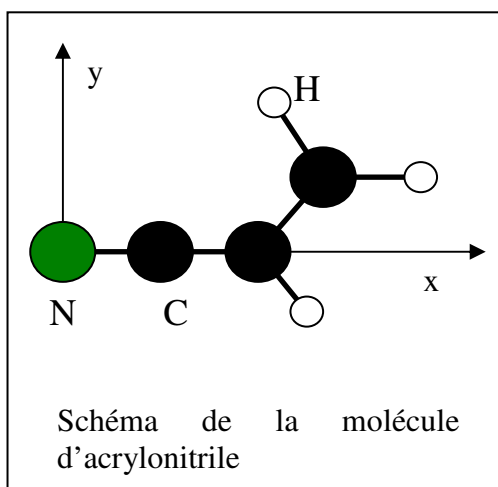
²² Y. Murakami et al., Phys. Rev. Lett. **81**, 582 (1998)

²³ M. Benfatto, Y. Joly, C. R. Natoli, "Critical reexamination of the experimental evidence of orbital ordering in LaMnO_3 and $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ ", Phys. Rev. Lett. **83**, 636-639 (1999).



d) Une molécule organique : l'acrylonitrile

Les seuils K des éléments légers ont l'avantage d'avoir une durée de vie du trou assez grande. Il en résulte des structures très bien définies dans les spectres XANES qui peuvent permettre d'étudier les premières orbitales moléculaires non occupées. Dans l'expérience réalisée par Parent et collaborateur, l'acrylonitrile est déposée en feuillets sur une surface. Les molécules sont donc parallèles entre elles mais désorientées dans le plan. Par ailleurs ces plans forment un certain angle par rapport à la surface.



C'est le XANES par l'étude du rapport d'intensité des pics qui a permis de résoudre cette disposition. Deux expériences ont été réalisées, l'une à incidence normale (la polarisation est dans la plan), l'autre à incidence presque rasante (la polarisation est presque normale). Dans le premier cas on sonde les orbitales p_x et p_y qui sont les projections des orbitales moléculaires antiliantes π_y^* et σ^* . Dans le second cas on sonde les orbitales p_z projection des orbitales antiliantes π_z^* .

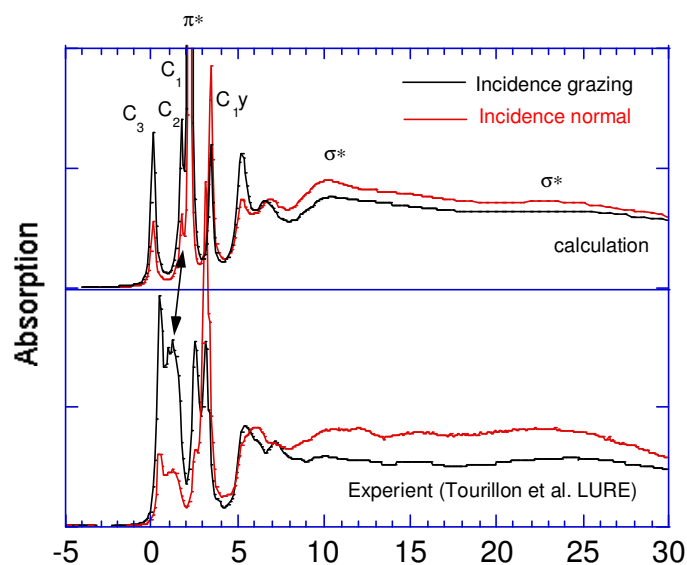
Cette étude a aussi été l'occasion d'analyser la nature de l'écrantage. Le photoélectron sonde-t-il :

- 1) un état proche de l'état fondamental ?
- 2) un état écranté équivalent à une molécule où l'absorbeur est de type $Z + 1$?
- 3) une molécule ionisée +1 ?

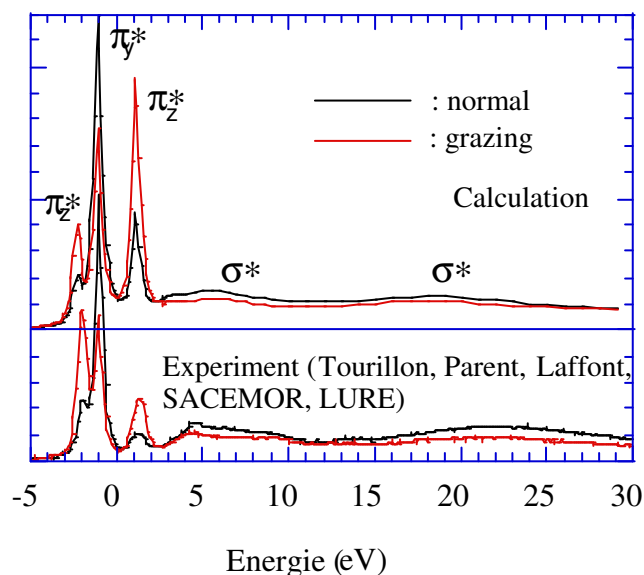
Des calculs auto-cohérents ont été réalisés (Gaussian) pour déterminer les charges atomiques dans ces trois configurations. Les calculs XANES ont alors été effectués selon la méthode des différences finies avec les trois potentiels qui en résultaient.

Finalement le meilleur accord est obtenu avec la molécule ionisée 1+ aussi bien pour le seuil du carbone que pour le seuil de l'azote (voir en dessous). Remarquer que le seuil du carbone est plus difficile à simuler car il est la superposition de trois seuils décalés en énergie puisque les trois atomes de carbone ont des charges légèrement différentes.

Seuil du carbone :



Seuil de l'azote :



e) Le fullerène C_{60}

Dans le cas du fullerène, les 60 atomes de carbone sont équivalents, le calcul doit être fait par différences finies, l'approximation muffin-tin s'avérant trop mauvaise. Quand le matériau est cristallisé, il passe successivement en phases 1D, puis 2D. L'étude cristallographique montre que dans le cas 1D, on a des alignements de C_{60} . Dans chaque molécule, 4 carbones viennent former une liaison avec les deux C_{60} voisins. Si dans le C_{60} , le carbone est proche d'une configuration sp^2 , les carbones liés aux C_{60} voisins doivent se rapprocher d'une configuration sp^3 . Dans la structure 2D on a davantage d'atomes de carbone qui se lient aux C_{60} voisins.

Les spectres XANES dans ces différentes phases ont été réalisés à l'ESRF par perte d'énergie. La résolution s'en trouve diminuée, mais on évite ainsi les problèmes d'absorption liés à la basse énergie du seuil K du carbone. Le fait notable est que 2 structures juste après le seuil (sur la figure à 2 et 4 eV) diminuent et s'annulent même complètement quand on passe de molécule à 1D puis 2D.

Les calculs permettent de se rendre compte que ces structures correspondent à des orbitales π^* non localisées. En effet la simulation montre qu'elles interviennent pour une polarisation radiale par rapport au centre du C_{60} . Les calculs ci-dessous révèlent un accord satisfaisant. Celui-ci est meilleur avec des expériences à plus haute résolution effectuée en XANES classique.

