Manuel de FDMNES



Yves Joly

yves.joly@neel.cnrs.fr
Institut Néel, CNRS, BP 166
38042 Grenoble Cedex 9, France

Juillet 2016

Introduction

Le programme FDMNES calcule les spectres de diverses spectroscopies reliées à l'absorption réelle ou virtuelle du rayonnement X dans la matière. Il évalue les sections efficaces d'absorption des photons autour des seuils d'absorption, domaine XANES de l'EXAFS, selon toutes les conditions de polarisation rectiligne ou circulaire. De la même façon, il calcule les facteurs de structures et intensités des spectres de diffraction anomale ou résonante (DAFS ou RXD). FDMNES permet aussi de comparer ces spectres simulés à des spectres expérimentaux à l'aide de critères objectifs.

Le logiciel utilise deux techniques pleinement relativistes de calcul mono-électronique (DFT-LSDA) avec éventuellement la correction de Hubbard (LSDA+U). La première technique repose sur la méthode des différences finies (MDF) pour résoudre l'équation de Schrödinger ce qui permet d'avoir une forme du potentiel tout à fait libre et en particulier non muffin-tin. La deuxième utilise le formalisme de Green (diffusion multiple) sur un potentiel muffin-tin. Elle est parfois moins précise mais beaucoup plus rapide. Le programme contient aussi une extension multi-électronique en utilisant la « Time-Dependant DFT » avec un noyau local. Le programme est symétrisé. Les opérations de symétrie sont calculées automatiquement.

Le premier chapitre contient les explications pratiques pour faire tourner le programme et en particulier la description des divers fichiers d'entrées. La section suivante est un cours sur l'absorption X

Le programme FDMNES peut être librement téléchargé à l'adresse WEB :

http://www.neel. cnrs.fr/fdmnes

En cas de publications liées à l'utilisation du programme, merci de citer :

O. Bunau and Y. Joly
Self-consistent aspects of x-ray absorption calculations
J. Phys. : Condens. Matter **21**, 345501 (2009).

La mise au point du programme FDMNES a bénéficié en premier lieu de l'apport scientifique de Calogero Natoli qui a fourni une aide constante et essentielle. Il est en particulier à l'origine de tous les développements utilisant la théorie de la diffusion multiple, les extensions vers la diffraction résonante et le magnétisme. Oana Bunau a réalisé l'extension vers la TD-DFT et participé à la mise au point de l'auto-cohérence et de la correction de Hubbard. Le programme a également profité de l'expertise de Delphine Cabaret, Hubert Renevier, Sergio Di Matteo, Christian Brouder, Aline Ramos, Stéphane Grenier et Emilio Lorenzo sans lesquelles différentes avancées n'auraient pas pu être faites. Enfin, ce travail a été grandement facilité par l'appui de Denis Raoux.

Depuis mars 2015, Guda, Soldatov *et al.* (Rostov, Russie) ont rendu le programme beaucoup plus rapide par l'utilisation de la bibliothèque MUMPS qui permet de résoudre les systèmes d'équations linéaires pour des matrices creuses. Cette méthode est l'option par défaut utilisée dans le cas d'un calcul en différences finies. En cas d'utilisation, merci de citer aussi :

Sergey A. Guda, Alexander A. Guda, Mikhail A. Soldatov, Kirill A. Lomachenko , Aram L. Bugaev, Carlo Lamberti, Wojciech Gawelda, Christian Bressler, Grigory Smolentsev, Alexander V. Soldatov, Yves Joly
"*Optimized Finite Difference Method for the Full-Potential XANES Simulations: Application to Molecular Adsorption Geometries in MOFs and Metal-Ligand Intersystem Crossing Transients*"
J. Chem. Theory Comput. **11**, 4512-4521 (2015).

et

P. R. Amestoy, A. Guermouche, J.-Y. L'Excellent and S. Pralet
Hybrid scheduling for the parallel solution of linear systems
Parallel Computing Vol 32 (2), pp 136-156 (2006).

Depuis octobre 2015, le programme contient aussi l'extension FDMX due à J. Bourke and Ch. Chantler. En cas d'utilisation de celle-ci merci de citer aussi :

Jay Daniel Bourke, Christopher Thomas Chantler and Yves Joly
"*Extended X-ray Absorption Fine Structure Calculations Using the Finite Difference Method*"
J. Synchrotron Rad. 23, 551-559 (2016).

Faire tourner le programme

A) Présentation générale 7
B) Fichier d'entrée principal 11
C) Convolution 49
D) Optimisation des paramètres 57
E) Extraction des scans et spectres DAFS 61
F) Multiplication d'une maille 63
G) FDMX user's guide 65
H) Diffraction 2D 69

Liste des mots clefs de *fdmnes* 73

A- Présentation générale

I- Configuration informatique

FDMNES fonctionne sur tous les ordinateurs, sous LINUX ou Windows. Il est distribué en clair, le langage de programmation étant fortran 90. Des exécutables sont fournis pour Windows et linux 64 bits en calcul séquentiel.

Les utilisateurs peuvent aussi compiler le code eux-mêmes. Il nécessite les bibliothèques MUMPS, LAPACK et BLAS. Si ces bibliothèques ne sont pas disponibles, il est possible d'utiliser une méthode de résolution gaussienne fournie avec les autres sous-programmes.

Le code peut être exécuté sur des processeurs en parallèles s'il est « linké » avec la bibliothèque MPI.

II- Les sources

Le module téléchargeable contient plusieurs ensembles: le programme *fdmnes* lui-même et un ensemble d'exemples de fichiers d'entrées et sorties.

- *fdmnes_win64.exe* est le programme exécutable sous Windows 64 bits
- *fdmnes_win32.exe* est le programme exécutable sous Windows 32 bits
- *fdmnes_linux64* est le programme exécutable sous linux 64 bits
- *fdmfile.txt* est un ficher d'entrée,
- *xsect.dat* et *spacegroup.txt* sont des données nécessaires au programme,
- *prog* est un répertoire contenant les routines fortrans (*main.f*, *general.f*,….) et les fichiers inclus lors de la compilation ("*mpif.h*",…).
- *Sim/in* est un répertoire qui contient une série d'exemples de fichiers d'entrées.

La liste des modifications faites au cours du temps dans le code se trouve dans le fichier « FDMNES_Modifications.txt ».

III- Compilation

Le code est plus efficace quand il fonctionne avec la bibliothèque MUMPS. L'ensemble des routines fournies, sauf *mat_solve_gaussian.f90*, *sub_util.f* et *not_mpi.f90*, doivent alors être compilées et linkées avec cette bibliothèque ainsi que celles dont elle dépend (SCOTCH, METIS, BLAS, LAPACK…). Les fichiers inclus lors de cette étape (*mpif.h*, …) doivent être placé dans le même répertoire (ou un répertoire dédié).

Quand cette bibliothèque est inaccessible, on échange *mat_solve_mumps.f90* par *mat_solve_gaussian.f90*, *sub_util.f* et *not_mpi.f90*, et on compile et linke sans appel à bibliothèque. *sub_util.f* peut éventuellement remplacer par les bibliothèques BLAS et LAPACK. Deux exemples de « makefiles » pour linux sont fournis.

V- Parallélisation

Grâce à Keisuke Hatada, Kuniko Hayakawa et Rainer Wilcke, les utilisateurs ayant accès à un cluster d'ordinateurs peuvent, en utilisant la librairie MPI, faire tourner le programme

en mode parallèle. Pour cela, il faut supprimer les fichiers "*mpif.h*" et "*not_mpi.f*" lors de la compilation et les substituer par l'appel à la bibliothèque.

VI- Exécution

Une fois compilé, il suffit d'exécuter le programme selon la procédure valable sur votre système. Les fichiers "*xsect.dat*" et "*spacegroup.txt*" sont ouverts par le programme dans certains cas. Ils doivent être placés dans le même répertoire que l'exécutable.

Dès que le programme est lancé, il appelle le fichier "*fdmfile.txt*". Ce fichier doit être impérativement dans le même répertoire que l'exécutable. Il ne contient que le nombre de calculs indépendant à effectuer suivit du nom du fichier d'entrée de chacun de ces calculs. Par exemple :

! Indata file for fdmnes
1 → nombre de fichiers d'entrée
example/cu/cu_inp.txt → nom du fichier d'entrée

VII- Problèmes à l'exécution

Quand le programme s'arrête de façon imprévue, il faut vérifier si un fichier appelé "*fdmnes_error.txt*" a été crée. Dans ce cas, ce fichier contient un message expliquant l'erreur rencontrée. Le plus souvent l'erreur est à corriger dans le fichier d'entrée. Il faut en particulier vérifier plusieurs points:

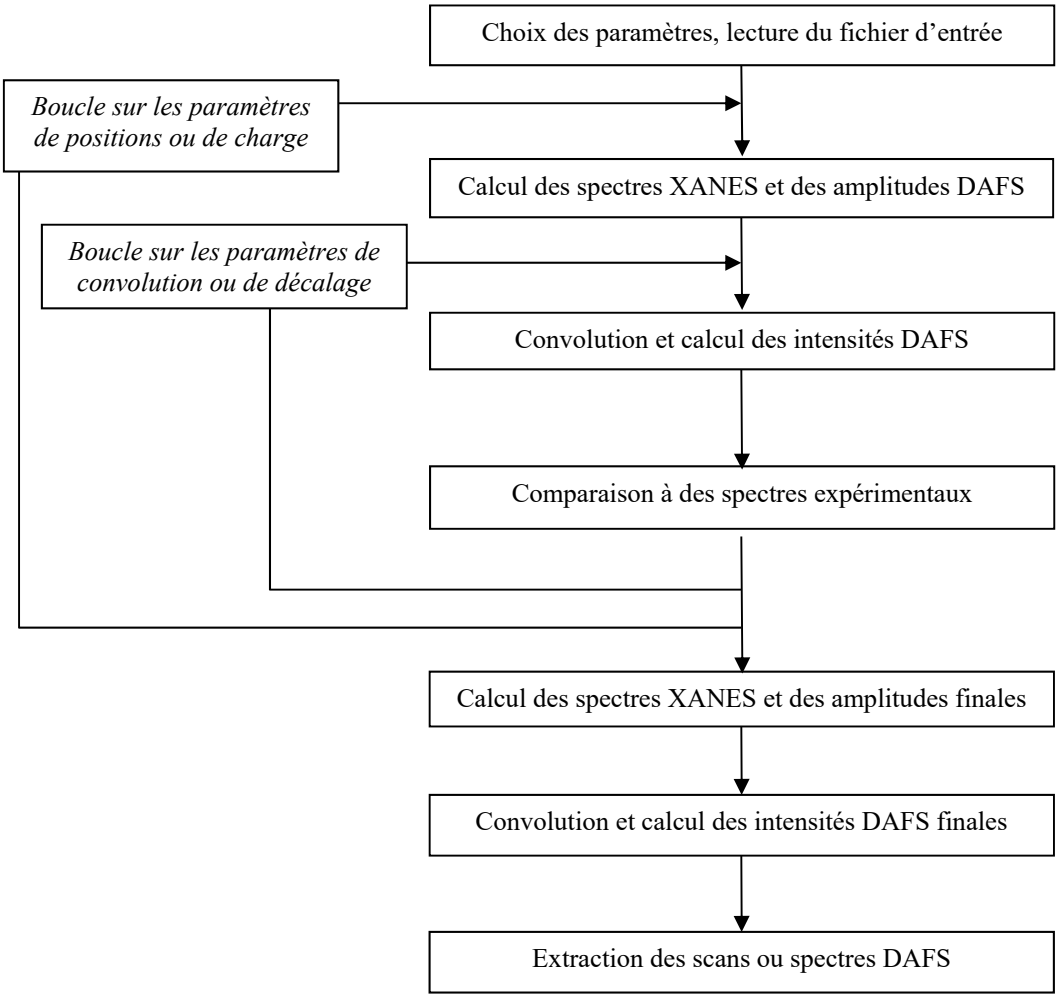
1) Les fichiers appelés sont dans les bons répertoires.
2) Ils ont les extensions correctes.
2) Leurs noms sont corrects (sous linux, il faut respecter minuscules et majuscules).
3) Certains problèmes peuvent survenir lors d'utilisation de fichiers d'entrée téléchargés à cause d'incompatibilité entre systèmes. En cas de difficulté, on conseille de les réécrire complètement.

Quand le programme s'arrête sans création du fichier "*fdmnes_error.txt*", cela peut être dû à un problème d'espace mémoire. Il y a quelquefois apparition du message « stacking fault ». Dans ce cas, on peut tenter de mettre dans le fichier d'entrée le mot clef « Memory_save ». Ce mot clef est utile quand il y a beaucoup d'atomes non équivalents. Ce mot clef induit une certaine approximation dans le calcul du potentiel (approximation en fait très bonne) qui permet de gagner de l'espace mémoire.

VIII- Structure générale du calcul

Le programme permet de calculer des spectres à partir d'une grille de paramètre (position, charge…), de les convoluer avec d'autres paramètres (largeur de convolution, décalage en énergie…), puis de les comparer à des spectres expérimentaux à l'aide de critères objectifs. On peut donc tenter d'optimiser certains des paramètres. Ces différentes étapes peuvent être faites ensembles ou séparément. La comparaison avec les spectres expérimentaux n'est par exemple pas indispensable ; d'ailleurs l'optimisation des paramètres quand elle est employée est à utiliser avec prudence. Dans la pratique de nombreux calculs se limitent aux étapes "Calcul des spectres XANES et des amplitudes" et "Convolution et calcul des intensités DAFS". Ces deux étapes peuvent aussi être faites ensembles ou séparément.

Pour un calcul complet on aura l'organigramme ci-après :



Dans les fichiers de sorties, les sections efficaces d'absorption sont en Mbarn (1 Mbarn = 10^{-18} cm^2) et sommés sur les atomes de même espèce chimique de la cellule élémentaire ou de l'agrégat. Pour passer en nombre d'électrons, il faut multiplier par $C = \frac{\hbar\omega_{eV}}{800\pi^2 a_O^2 \alpha R} = 0.004555352 \times \hbar\omega_{eV}$, où R, α et a_0 sont respectivement la constante de Rydberg, la constante de structure fine et le rayon de Bohr en Angström, $\hbar\omega_{eV}$ est l'énergie des photons en eV. Il faut aussi diviser par le nombre d'atomes, si on veut la valeur par atome. Les intensités des réflexions de diffraction sont en nombre d'électrons carré.

Le chapitre suivant traite du fichier d'entrée principal pour l'étape "Calcul des spectres XANES et des amplitudes". Généralement ce fichier est suffisant pour décrire toutes les données nécessaires au calcul car le programme génère lui-même les densités électroniques atomiques et le potentiel qui en découle. Cependant les utilisateurs peuvent préférer utiliser leurs propres bases atomiques. L'utilisateur peut aussi utiliser directement le potentiel calculé par le programme de structure de bande FLAPW WIEN-2k. Dans ces deux cas un certain nombre de fichiers d'entrée supplémentaires sont aussi à fournir. Le format de ces fichiers est décrit plus loin dans le manuel. Les entrées nécessaires aux étapes "Convolution", "Comparaison à des spectres expérimentaux" et "Extraction des scans ou spectres DAFS", bien

qu’elles peuvent être mise dans le même fichier d’entrée, sont vues dans les chapitres C, D et E.

B- Fichier d'entrée principal

I- Structure générale

Il contient la plupart des entrées nécessaires au calcul. Toutes les données en entrée (et en sortie) sont en Angström et en électron-Volt. De nombreux paramètres sont choisis par défaut. On peut les modifier à l'aide de mots clefs. Le texte peut être en majuscules ou minuscules. Les lignes blanches ou commençant par un ! ne sont pas prises en compte. Entre les nombres sur une même ligne, il faut mettre au moins un caractère blanc. Les tabulations sont interdites. En cas de problème à l'ouverture de ces fichiers, il faut avant tout vérifier que leur nom est correct. De plus certains compilateurs n'apprécient pas de lire des fichiers écrits sous un autre système (MAC, DOS, LINUX…). En cas de difficulté du programme quand il veut ouvrir un de ces fichiers quand il a été téléchargé, il peut être judicieux de le réécrire.

Le fichier d'entrée est constitué d'un ensemble de blocs de données tous précédés d'un mot clef. La fin du fichier d'entrée est repérée par le mot clef "*end*" ou "*fin*". Tout ce qui serait après n'est pas lu. Voici un exemple de fichier d'entrée :

```
! Fdmnes indata file
! Calculation for the copper K-edge in copper cfc

Filout
 example/cu/cu_out                    → Nom des fichiers de sortie (sans extension)

Range
 -10. 0.2 0. 0.5 10. 1. 40.

Radius                                → Rayon de l'agrégat
 3.0

Crystal                               → Structure du cristal
   3.610  3.610  3.610  90. 90. 90.   → Paramètres de maille (Å et degrés) : a, b, c, α, β, γ
29  0.0   0.0   0.0                   → Numéro atomique, position
29  0.5   0.5   0.0
29  0.5   0.0   0.5
29  0.0   0.5   0.5

Convolution                           → Pour obtenir un spectre convolué.

Efermi
-6.

End                                   → Fin du fichier d'entrée
```

Deux blocs de données sont indispensables à tout calcul. Le premier est précédé du mot clef "*radius*" (ou "*rayon*") sous lequel est défini le rayon de l'agrégat à l'intérieur duquel sera effectué le calcul. Le deuxième sert à décrire la structure du matériau. Si celui-ci est récupéré de la sortie du programme WIEN-2k, il est alors précédé du mot clef "*flapw*". Dans le cas contraire, la structure de la molécule, ou de la maille élémentaire dans le cas d'un réseau 3D,

est décrite dans le fichier. Cette description est précédée respectivement des mots clefs "*molecule*" et "*crystal*" (ou "*cristal*").

Tous les mots clefs liés à la convolution et à l'optimisation des paramètres sont traités dans les chapitres C et D.

Nom des fichiers de sorties

Par défaut le nom des fichiers de sortie est *fdmnes_out*. Ce nom peut être modifié par l'utilisation du mot clef "*filout*" suivi du nom que l'on désire (sans extension). Il y aura plusieurs fichiers de sortie en rajoutant au nom les extensions :

_bav.txt	fichier bavard donnant des détails sur le calcul
.txt	fichier contenant les spectres calculés en colonnes

Si on fait un calcul sur plusieurs sites cristallographiques non équivalents, on aura les extensions :

_i.txt, _j.txt … où i et j sont les indices des sites (voir mot clef *absorber*)

De façon optionnelle ou suivant le type de calcul on pourra aussi avoir les fichiers :

_conv.txt	spectres convolués (mot clef *Convolution*)
_scan.txt	dafs en fonction de la polarisation du photon pour les scans azimutaux. (mot clef *rxs*)
_sda.txt	densité d'état de l'atome numéro a. a=0 désigne l'absorbeur (mot clef *density*)
_atoma.txt	spectres pour l'atome a (mot clef *allsite*)
_atoma_scan.txt	rxs scan pour l'atome a (mots clefs *allsite* et *rxs*)
_tddft.txt	specters avec l'option TDDFT (mot clef *tddft*).
_tddft_scan.txt	rxs scan avec l'option TDDFT (mots clefs *rxs* et *tddft*).
_tddft_conv.txt	spectres convolués en TDDFT (mots clefs *Convolution* et *tddft*).

Pour l'analyse des tenseurs sphériques (mots clefs *spherical* et *sphere_all*):

_sph_atoma.txt	tenseurs sphériques de l'atome a.
_sph_atoma_int.txt	intégrale des tenseurs sphériques de l'atome a.
_sph_signal_atoma_xan.txt	contribution de chaque tenseur sphérique de l'atome au signal xanes moyen.
_sph_signal_atoma_poli.txt	contribution de chaque tenseur sphérique de l'atome au signal xanes de la polarisation numéro i.
_sph_signal_atoma_rxsi.txt	contribution de chaque tenseur sphérique de l'atome au signal rxs de la réflexion numéro i.
_sph_signal_xtal_xan.txt	contribution de chaque tenseur sphérique du cristal au signal xanes.
_sph_signal_xtal_rxsi.txt	contribution de chaque tenseur sphérique du cristal au signal rxs de la polarisation i.
_sph_xtal.txt	tenseurs sphériques du cristal
_sph_xtal_int.txt	intégrale des tenseurs sphériques du cristal
_sph_xtal_rxsi.txt	tenseurs sphériques du cristal pour la réflexion rxs numéro i

Pour l'analyse des tenseurs cartésiens (mot clef *cartesian*):

_car_atoma.txt	tenseurs cartésiens de l'atome a.
_car_xtal.txt	tenseurs cartésiens du cristal
_car_xtal_rxsi.txt	tenseurs cartésiens du cristal pour la réflexion rxs i.

II- Mots clefs de base

II-1) Nom des fichiers de sortie

Les fichiers de sortie ont des noms ayant tous la même racine. Des extensions seront automatiquement ajoutées suivant les options choisies. Pour définir cette racine utiliser :

Filout
example/cu/cu_out → Nom des fichiers de sortie (sans extension)

Les fichiers peuvent éventuellement se trouver dans un sous répertoire.

II-2) Rayon de l'agrégat

Les états finaux sont calculés à l'intérieur d'une sphère dont on définit le rayon par le mot clef " *radius*" (ou " *rayon* "). Seuls les atomes qui sont à l'intérieur de cette sphère sont considérés.

Radius → mot clef obligatoire précédant la valeur du rayon de l'agrégat.
3.5 → valeur en Angström du rayon de l'agrégat.

Pour des calculs sur de grandes gammes en énergies (typiquement utilisées en EXAFS), il peut être utile d'avoir un rayon devenant plus petit quand l'énergie augmente. A cette fin, on peut définir des plages d'énergies avec des rayons allant décroissant :

Radius
8.3 100 7 250 5 500 4 → 8.3 : rayon jusqu'à 100 eV, 7 rayon entre 100 et 250 eV…
4 : rayon au-delà de 500 eV

II-3) Structure de l'agrégat ou du cristal

Les données décrivant la maille unitaire ou la molécule se trouvent sous "*crystal*" ou "*molecule*". Si le calcul utilise le potentiel et les densités électroniques venant de flapw, ce bloc de données est inutile car la structure est lue dans un des fichiers de sortie de flapw. Sous le mot clef, viennent d'abord les paramètres de maille (Å) et les angles (degrés) de la maille ou du repère, puis pour tous les atomes de la maille (et pas seulement les inéquivalents, sauf dans le cas où on précise le groupe d'espace avec le mot clef "*spgrou*p"), le numéro atomique et la position en unité de maille. Par défaut et en l'absence du mot clef "*absorber*", l'espèce chimique qui absorbe est celle correspondant au premier atome de la liste.

Exemple 1. Maille du cuivre cfc cristallin :

Crystal → Structure du cristal (ou "*cristal*")
3.610 3.610 3.610 90. 90. 90. → a, b, c, α, β, γ
29 0.0 0.0 0.0 → Numéro atomique, position
29 0.5 0.5 0.0
29 0.5 0.0 0.5
29 0.0 0.5 0.5

Exemple 2. Calcul d'un octaèdre FeO_6 :

Molecule

```
      1.900  1.900  1.900  90.  90.  90.     → a, b, c, α, β, γ
 26   0.0    0.0    0.0                      → Numéro atomique, position
  8   1.0    0.0    0.0
  8  -1.0    0.0    0.0
  8   0.0    1.0    0.0
  8   0.0   -1.0    0.0
  8   0.0    0.0    1.0
  8   0.0    0.0   -1.0
```

Les structures atomiques peuvent aussi être données en coordonnées sphériques ou cylindriques. Pour utiliser des coordonnées cylindrique, il suffit de n'écrire que deux nombres dans la ligne qui suit "*molecule*". Le programme comprend alors qu'il s'agit de *a* et *c* et que les positions des atomes qui suivent sont données par r, θ et z. Donc, pour décrire le même octaèdre qu'au dessus :

Molecule

```
      1.900  1.900                 → a, c
 26   0.0      0.0    0.0          → Atomic number, position
  8   1.0      0.0    0.0
  8   1.0    180.0    0.0
  8   1.0     90.0    0.0
  8   1.0    -90.0    0.0
  8   0.0      0.0    1.0
  8   0.0      0.0   -1.0
```

Pour utiliser les coordonnées sphériques, seulement un nombre (*a*) doit être mis après "*molecule*". La position des atomes est alors donnée par r, θ, ϕ. Pour le même octaèdre :

Molecule

```
      1.900                        → a
 26   0.0      0.0      0.0        → Atomic number, position
  8   1.0     90.0      0.0
  8   1.0     90.0     90.0
  8   1.0     90.0    180.0
  8   1.0     90.0    270.0
  8   1.0      0.0      0.0
  8   1.0    180.0      0.0
```

Il est possible dans les cas non magnétiques, de ne spécifier que les atomes non-équivalents, dans ce cas, il faut obligatoirement donner le groupe d'espace à l'aide du mot clef "*Spgroup*". Il faut donner le nom complet comme décrit dans les tables internationales. Par exemple pour la magnétite, on aura :

Spgroup

```
 Fd-3m:1          → on peut aussi écrire 227:1
```

Crystal
8.3940 8.3940 8.3940 90.0 90.0 90.0

26 .6250 .6250 .6250 ! Fe 16d
26 .0000 .0000 .0000 ! Fe 8a
8 .3800 .3800 .3800 ! O 32e

Noter que pour le calcul des symétries il est important que la position des atomes soit définie avec suffisamment de chiffres significatifs (mettons 10). Par exemple pour le graphite, il faudra écrire :

Spgroup
P63mc

Crystal
2.456 2.456 6.696 90. 90. 120. = a, b, c, alpha, beta, gamma
6 0.0 0.0 0.0
6 0.3333333333 0.6666666667 0.0

Mettre en dernière ligne par exemple 0.3333 entraînerait la création de d'atomes fictifs très proches. Le programme s'arrêterait alors avec un message d'erreur.

Il est aussi possible d'avoir un taux d'occupation inférieur à 100 % pour les atomes. Pour cela "_t" doit être ajouté après le mot clef "*crystal*" ou "*molecule*" et la cinquième colonne après la position atomique doit contenir ce poids :

Crystal_t → (or ***Molecule_t***)
2.456 2.456 6.696 90. 90. 120.
6 0.0 0.0 0.0 0.8 → *poids 80 %*
6 0.25 0.25 0.0 1. → *poids 100%*

Cette valeur est prise en compte pour l'absorption seulement pour les atomes absorbeurs. Pour la RXD elle est un poids sur l'amplitude de diffusion.

Il est aussi possible d'utiliser directement un fichier pdb ou un fichier cif. Celui-ci contient toutes les informations sur la géométrie, le groupe d'espace etc… Dans ce cas écrire :

Pdb_file
File_name.pdb

Cif_file
File_name.cif

II-4) Densités électroniques atomiques

Une configuration électronique est utilisée par défaut pour tous les atomes. Il est possible de la modifier par l'utilisation du mot clef "*atom*". Dans ce cas, sous "*crystal*" ou "*molecule*" il ne faut plus mettre le numéro atomique mais le numéro de type d'atome. Par exemple dans le cas d'un octaèdre FeO_6 avec la configuration Fe $3d^6 4s^2$ et O $2s^2 2p^4$:

Atom → mot clef précédant les données atomiques
26 2 3 2 6. 4 0 2. → numéro atomique de l'espèce chimique de type 1, nombre
8 2 2 0 2. 2 1 4. d'orbitales de valence et (n,l,pop) de chaque orbitale de valence

Molecule

	1.900	*1.900*	*1.900*	*90.*	*90.*	*90.*	→ a, b, c, α, β, γ
1	*0.0*	*0.0*	*0.0*				→ Type atomique, position
2	*1.0*	*0.0*	*0.0*				
2	*-1.0*	*0.0*	*0.0.*				
2	*0.0*	*1.0*	*0.0*				
2	*0.0*	*-1.0*	*0.0*				
2	*0.0*	*0.0*	*1.0.*				
2	*0.0*	*0.0*	*-1.0*				

Remarque importante : contrairement à ce que l'on peut penser, les charges formelles que l'on affecte aux atomes pour les composés ioniques sont loin de la réalité. On conseille donc d'effectuer des échanges de charges entre atomes avec modération. Par exemple dans le cas d'un « 3d », on peut mettre le bon nombre d'électrons « d » selon la charge formelle, mais conserver l'atome neutre en peuplant des orbitales externes, à grand rayon type 4s ou 4p.

Une autre possibilité consiste à garder devant chaque atome le numéro atomique (après *Crystal* ou *Molecule*) et à donner la configuration électronique de seulement certains atomes. Pour cela, utiliser le mot clef:

Atom_conf
3 1 2 4 2 3 2 5. 4 1 1. → nbr d'atomes ayant la configuration, puis indice de ces atomes
1 3 2 3 2 6. 4 1 0. puis nombre d'orbitales et configuration de ces orbitales

Crystal
4. 4. 4. 90 90 90
26 0. 0. 0.
26 0.5 0. 0.
26 0. 0.5 0.
26 0. 0. 0.5
26 0.5 0.5 0.5

Dans l'exemple au dessus les atomes 1, 2 et 4 de la liste sous « *Crystal* » ont la configuration $3d^5 4p^1$. L'atome 3 a la configuration $3d^6$. Les atomes restants ont la configuration par défaut.

II-5) Absorbeurs

Tous les atomes présents dans la structure participent à la diffusion. Par défaut, les spectres calculés correspondent à la somme des diffusions produites par les atomes de même numéro atomique que le premier atome de la liste sous "*cristal*" ou "*molecule*".

Quand on veut sélectionner certains des atomes, il faut utiliser le mot "*absorber*". Par exemple, si l'atome absorbeur doit être le nième de la liste (sous "*crystal*" ou "*molecule*") mettre :

Absorber
3 → numéro de l'absorbeur (ici le 3ème atome de la liste).

Si cet exemple va avec la structure FeO_6 définie juste au dessus, le résultat dans le fichier de sortie correspondrait au calcul de l'oxygène sommé sur les 6 atomes puisqu'ils sont équivalents par symétrie. Si on veut le résultat d'un seul site, il faut utiliser soit le mot clef "*symsite*" soit "*allsite*" (voir plus loin).

On peut calculer plusieurs sites non équivalents en spécifiant tous les numéros d'atome sous "*absorber*". Le nom de chacun des fichiers de sortie correspondant aura le suffixe "*_n*" où *n* est le numéro de l'atome dans le fichier d'entrée.

Filout
Copper_out

Absorber
1 5 → numéro des atomes dont les résultats seront stockés dans les fichiers de sorties copper_out_1 et copper_out_5

La somme sur ces différents sites ainsi que l'éventuel décalage relatif en énergie est à effectuer durant une étape ultérieure.

Une autre possibilité consiste à définir le numéro atomique des atomes absorbeur. Ceci est fait avec le mot clef :

Z_absorber
26 → tous les atomes ayant Z = 26 sont absorbeurs

II-6) Gamme d'énergie

La gamme d'énergie que l'on définit en entrée est l'énergie E des photoélectrons par rapport au niveau de Fermi supposé. L'énergie cinétique, E_c, des photoélectrons quand ils sortent de l'agrégat doit être positive. E_c est donné en fonction de l'énergie en entrée par :

$$E_c = E - W - V_m,$$

où W est le travail de sortie et V_m le potentiel moyen (équivalent du fond muffin-tin) dans l'agrégat.

Dans le cas d'un calcul utilisant les sorties flapw, la partie coulombienne du potentiel moyen V_m est nulle. V_m est donc plus grand, voir supérieur à zéro. Le travail de sortie n'est donc pas soustrait et l'énergie définie en entrée est par rapport au vide.

Par défaut la gamme en énergie est de -5 à 60 eV par pas de 0.5 eV. On peut changer la gamme, le pas et même avoir un pas variable avec :

Range → mot clef décrivant la gamme en énergie (ou "*gamme*")
-1. 0.5 60. → E_{min}, pas, E_{max}

Autre exemple avec pas variable :

Range

-1. 0.1 10. 0.5 20. 1. 60.00 → E_{min}, pas, E intermédiaire, pas, …

Pour avoir un pas continûment variable (pas en k constant) mettre :

Rangel
-1. 0.1 200. → E_{min}, pas au niveau de Fermi, E_{max}

Par défaut, les amplitudes et sections efficaces en sortie sont référencées par rapport au niveau de Fermi. Si on veut que l'échelle d'énergie soit celle du photon, mettre le mot clef :

Energpho

II-7) Mode diffusion multiple

Par défaut, le calcul est en différences finies. Si on veut fonctionner en diffusion multiple utiliser le mot clef :

Green

Le potentiel est alors automatiquement de type muffin-tin. Noter que ce mode de calcul est beaucoup plus rapide et qu'il faut donc le privilégier.

II-8) Type de Seuil

Par défaut le seuil est de type K. Dans le cas contraire introduire :

Edge → mot clef précédant le type de seuil (ou "*seuil*")
L1 → seuil (K, L1, L2, L3, M1 …)

On peut faire dans un même calcul 2 seuils, de même (n,l) initial, c'est à dire les seuils L2 et L3 ou M2 et M3 ou M4 et M5 … Dans ce cas écrire :

Edge
L23 → seuils L2 et L3, ou M23, M45, N23, N45.

II-9) Développement multipolaire

Par défaut, seule la composante de la transition dipolaire électrique (E1E1) est calculée. Ceci est modifié par les mots clefs :

Quadrupole → calcul quadrupolaire électrique (E2E2 et E1E2)
Octupole → calcul octupolaire électrique (E1E3 et E3E3)
Dipmag → calcul dipolaire magnétique (E1M1) et (M1M1)
E1E2 → calcul du E1E2
E1E3 → calcul du E1E3
E2E2 → calcul du E2E2
E3E3 → calcul du E3E3

E1M1 → calcul du E1M1
M1M1 → calcul du M1M1
No_E1E1 → ne calcule pas la composante dipolaire-dipolaire (E1E1)
No_E2E2 → ne calcule pas la composante quadrupolaire-quadrupolaire (E2E2)
No_E1E2 → ne calcule pas la composante d'interférence dipole-quadrupole
No_E1E3 → ne calcule pas la composante d'interférence dipole-octupole
Dip_rel → pour tenir compte du terme de spin-orbite dans E1E1

II-10) Polarisation et dichroïsme

Par défaut le calcul est effectué selon 1, 2 ou 3 polarisations orthogonales en dipolaires (et jusqu'à six en quadrupolaires) suivant la symétrie. Les différentes polarisations étant choisies selon les axes d'une base interne au programme. Le résultat n'est donné que pour leur moyenne, (correspondant à un calcul sur poudre) dans les fichiers de sorties. Si on veut avoir le XANES suivant des orientations particulières de la polarisation et du vecteur d'onde (en quadrupolaire) ou si on veut faire du dichroïsme circulaire, il faut introduire le mot clef :

Polarize

Ainsi écrit, on aura en sortie toutes les polarisations, puis la moyenne en dernière colonne. Si on veut des polarisations particulières, il faut les écrire en dessous du mot clef :

```
Polarize
 1.0  1.0   0.0
 1.0 -1.0   0.0
 0.0  0.0   1.0
```

Pour un calcul quadripolaire, il faut aussi spécifier le vecteur d'onde :

```
Polarize
 1.0  1.0   0.0    0.0  0.0   1.0
 1.0 -1.0   0.0    0.0  0.0  1.0
 0.0  0.0   1.0    0.0  0.0  0.0
```

Chaque ligne contient le vecteur polarisation, le vecteur d'onde. Si le vecteur d'onde est nul, cette polarisation est calculée en dipolaire.

Il est possible de faire la moyenne de différentes polarisations en ajoutant un nombre à la fin de la ligne correspondante qui sera le poids. Si au moins deux des poids sont non nuls, en sortie, on aura une colonne contenant la moyenne pondérée des diverses polarisations. Le poids peut être omis, il est alors considéré comme nul.

```
Polarize
 1.0  1.0   0.0    0.0  0.0   1.0    1.
 1.0 -1.0   0.0    0.0  0.0  1.0    1.
 0.0  0.0   1.0    0.0  0.0  0.0    0.
```

Si on veut avoir une polarisation circulaire, il suffit de mettre celle-ci nulle en entrée, suivi du vecteur d'onde:

Polarize
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0

En sortie on aura les calculs en polarisation circulaire droite, puis circulaire gauche puis la différence. Dans cet exemple, les calculs correspondront aux polarisations x+iy et x-iy.

II-10) Dopage

Il est possible, en particulier pour un matériau cristallin de calculer l'absorption sur un élément dopant mis en substitution à la place d'un autre. Pour cela, il faut utiliser le mot clef « Doping », suivi du numéro atomique du dopant et de l'index de l'atome à substituer de la liste sous « Crystal » :

Doping
27 1 → substitution par du Cobalt de l'atome du premier site.

Le dopant est supposant à faible concentration, donc l'agrégat construit autour de lui est identique au cristal sans dopant. Les symétries sont par ailleurs conservées.

III- Diffusion inélastique non résonante des rayons X (NRIXS)

La diffusion inélastique non résonante des rayons X (NRIXS ou Raman X) est très proche du XANES. Le terme du premier ordre est équivalent à l'approximation dipolaire du XANES. On peut en avoir une simulation plus précise, dépendant de l'amplitude du moment de transfert q, en utilisant le mot clef :

NRIXS
12. 1. 18 → première valeur de q, pas, dernière valeur de q

Le fichier de sortie correspondant à ces résultats aura l'extension "_nrixs".

Si on veut avoir en plus les résultats résolus en ℓ, nombre quantique de la fonction de Bessel associée au développement de $exp(i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r})$ de l'opérateur de transition, écrire :

All_nrixs

Par défaut la valeur maximum de ℓ est 3. Pour changer cette valeur maximum, écrire :

Lmax_nrixs
4 → valeur du ℓ maximum.

IV- Diffraction anomale ou résonante

1) Réflexions et polarisation

Si on veut faire un calcul de diffraction anomale (ou résonante) (DAFS, DANES, RXS, RXD), il faut introduire le mot clef "*RXS*" (ou "*DAFS*") suivit des indices des faisceaux à calculer. L'orientation des vecteurs polarisations et d'onde peut être décrite de plusieurs façons. Si on est en polarisation σ-σ, σ-π, π-π ou π-σ, ou circulaire on peut mettre les indices 1, 2, 3, 4 ou 5 pour les polarisations respectivement σ, π, circulaire droite, circulaire gauche ou rectiligne dans une direction quelconque, en entrée puis en sortie. Ensuite on met l'angle azimutal que forme le plan d'incidence avec un repère *(I,J,Q)* défini en dessous :

RXS
0 0 2 *1 2 45.* → indices de la réflexion, σ, π, azimut
0 0 2 *1 1 45.* → indices de la réflexion, σ, σ, azimut

Dans le cas d'une polarisation rectiligne, ni σ, ni π, mais avec un angle α, tel que α = 0° quand la polarisation est σ et 90° quand la polarisation est π, il faut écrire :

RXS
0 0 2 *1 0. 5 10. 45.* → indices de la réflexion, sigma, angle, rectiligne, angle, azimut
0 0 2 *1 0. 5 -10 45.*

Noter qu'il faut dans ce cas spécifier les 2 angles en entrée et en sortie, même si l'une des 2 est σ, π, ou circulaire. Quand elle est circulaire, l'angle écrit ne sera pas pris en compte.

Soient $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$ et $\boldsymbol{c}$, les vecteurs de la maille élémentaire, $\boldsymbol{i_a} = \boldsymbol{a}/|\boldsymbol{a}|$, $\boldsymbol{i_c} = \boldsymbol{c}/|\boldsymbol{c}|$, et $\boldsymbol{Q}$ le vecteur diffraction normalisé. On définit l'angle azimutal, φ, en utilisant la base $(\boldsymbol{I},\boldsymbol{J},\boldsymbol{Q})$ telle que:

$$\boldsymbol{I} = \boldsymbol{Q} \times \boldsymbol{i_c} \times \boldsymbol{Q}/|\boldsymbol{i_c} \times \boldsymbol{Q}|, \qquad \boldsymbol{J} = \boldsymbol{Q} \times \boldsymbol{I}$$
$$\vec{\mathrm{J}} = \vec{\mathrm{Q}} \times \vec{\mathrm{I}}$$

Quand $\boldsymbol{Q}$ est selon $\boldsymbol{c}$, $\boldsymbol{i_c}$est substitué par $\boldsymbol{i_a}$. On a alors en fonction de l'angle de Bragg θ_B les vecteurs d'onde entrant et sortant :

$$\vec{k}_i = \cos\theta_B \cos\varphi \vec{I} - \cos\theta_B \sin\varphi \vec{J} - \sin\theta_B \vec{Q},$$
$$\vec{k}_s = \cos\theta_B \cos\varphi \vec{I} - \cos\theta_B \sin\varphi \vec{J} + \sin\theta_B \vec{Q}.$$

Pour les polarisations σ et π on a :

$$\vec{\varepsilon}_\sigma = \sin\varphi \vec{\mathrm{I}} + \cos\varphi \vec{\mathrm{J}}$$
$$\vec{\varepsilon}_{\pi i} = \vec{k}_i \times \vec{\varepsilon}_\sigma = \sin\theta_B \cos\varphi \vec{I} - \sin\theta_B \sin\varphi \vec{J} + \cos\theta_B \vec{Q}$$
$$\vec{\varepsilon}_{\pi s} = \vec{k}_s \times \vec{\varepsilon}_\sigma = -\sin\theta_B \cos\varphi \vec{I} + \sin\theta_B \sin\varphi \vec{J} + \cos\theta_B \vec{Q}$$

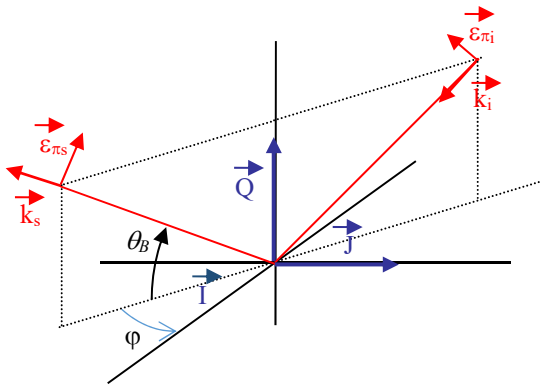
De cette façon φ augmente quand l'échantillon est tourné dans le sens trigonométrique. Par exemple, avec une maille orthogonale : raie (h,0,0), $(\boldsymbol{I},\boldsymbol{J},\boldsymbol{Q}) = (\boldsymbol{i_c}, -\boldsymbol{i_b}, \boldsymbol{i_a})$

1 1 0. → correspond à σ-σ avec polarisation selon $-\boldsymbol{i_b}$.
1 1 90. → correspond à σ-σ avec polarisation selon $\boldsymbol{i_c}$.

raie (0,0,ℓ), $(\boldsymbol{I},\boldsymbol{J},\boldsymbol{Q}) = (\boldsymbol{i_a}, \boldsymbol{i_b}, \boldsymbol{i_c})$

1 1 0. → correspond à σ-σ avec polarisation selon $\boldsymbol{i_b}$.

1 1 90. → correspond à σ-σ avec polarisation selon $\boldsymbol{i_a}$.



Si on ne met pas l'angle, cela implique que l'on fait un scan en phi et toutes les amplitudes sont calculées pour tous les angles par pas de 2°. On a alors un fichier de sortie supplémentaire avec le suffixe "_scan.txt".

Il est aussi possible d'effectuer un scan de 360° par pas de 2° pour les polarisations rectilignes incidente ou sortantes. Pour cela, il faut écrire le chiffre 10 à, la place de l'indication de sigma-pi :

RXS
0 0 2 *10 1 45.* → polarisation entrante scannée
0 0 2 *2 10 45.* → polarisation sortante scannée

La première valeur (angle = 0°) correspond à la polarisation σ. 90° correspond à la polarisation π.

Il est aussi possible d'indiquer explicitement les directions de polarisation. Ceci peut être utile pour des utilisations particulières comme en photoémission. En cas de polarisation rectiligne on écrit alors :

RXS
0 0 0 → indice réflexion
0. 0. 1. 0. 1. 0 → ε_i, k_i
0. 0. 1. 0.7071 0.7071 0. → ε_s, k_s

En cas de polarisation circulaire, elle est maintenant complexe :

RXS
0 0 0 → indice réflexion
0.7071 0.7071 0. 0. 0. 0. 1. 0. → ε_i, k_i (ε_{xr} ε_{xi} ε_{yr} ε_{yi} ε_{zr} ε_{zi} k_{ix} k_{iy} k_{iz})
0.7071 -0.7071 0. 0. 0. 0. 1. 0. → ε_s, k_s

Dans le cas où on ne veut pas de terme de phase entre atome, par exemple pour simuler de la photoémission, il suffit de mettre 0 0 0 comme indice de réflexion.

Il est possible de choisir n'importe quelle origine pour l'azimut. Pour cela il suffit de choisir un autre vecteur que $\boldsymbol{i_c}$ pour définir les vecteurs de base ***I*** et ***J***. Dans ce cas écrire :

Zero_azim
0. 1. 1. → Vecteur dans la base du cristal

Il est possible de calculer l'absorption (ou self absorption) correspondant aux polarisations incidentes et sortantes pour chaque réflexions. Il suffit de mettre le mot clef :

Dans certains cas, en particulier en biologie, on a un très grand nombre de faisceaux expérimentaux. Il est alors plus simple de définir les spectres à calculer à partir des fichiers expérimentaux. Dans ce cas, donner les noms des fichiers contenant les spectres expérimentaux, la matrice définissant l'orientation de la polarisation incidente par rapport aux axes cristallins et pour chaque fichier l'angle de rotation du cristal. Il faut écrire :

RXS_exp
11.231547 3.519121 -71.823997 → matrice
12.573563 -170.027649 -6.364535
-86.558281 -5.978752 -11.279972
0. → angle pour premier fichier
MoFe/Refl_R5to2_1.txt → nom du premier fichier
10. → angle pour deuxième fichier
MoFe/Refl_R5to2_2.txt → nom du deuxième fichier…

Chaque fichier expérimental contient un certain nombre de spectres disposés en colonne selon le format :
-1 16 28 -1 20 18 → (h,k,l) pour chaque réflexion (nombres entiers)
Energy D[-1,16,28] D[-1,20,18] → une ligne de commentaires
7080 -3.19 -7.96 → énergie, intensité pour chaque réflexion
7100 9.75 16.65

Il faut au moins un espace entre nombres, mais pas de séparateurs avec tabulations ou point virgule… Le nombre de digit ou d'espaces entre nombres est libre.

Self_abs

On a alors dans les fichiers de sortie, après chaque réflexion, 2 colonnes supplémentaires contenant les coefficients d'absorption linéaire. L'unité est le μm^{-1}. Ils contiennent, après convolution, en plus de l'absorption correspondant à l'atome et au seuil calculé, l'absorption venant des autres atomes et des autres seuils. En d'autres termes, l'absorption avant seuil est non nulle. Ces données permettent de faire la correction d'absorption pour comparer aux spectres expérimentaux. Les spectres corrigés se trouvent après convolution dans les colonnes suivant les spectres non corrigés. Leurs noms commencent par 'Ic'.

On peut faire une correction plus sophistiquée qui tient compte de la biréfringence. Pour cela, mettre le mot clef :

Full_self_abs

Il est alors impératif de calculer toutes les réflexions selon les 4 polarisations $\sigma\sigma$, $\sigma\pi$, $\pi\sigma$ et $\pi\pi$ et dans cet ordre :

RXS
2 0 0 1 1 0.
2 0 0 1 2 0.
2 0 0 2 1 0.
2 0 0 2 2 0.

En première approximation, cette correction est équivalente à *Self_abs*. Elle permet de prendre en compte la rotation de la polarisation quand l'onde électromagnétique se propage dans le milieu.

Noter que quand ce type de calcul a été fait, il est possible de calculer l'intensité des réflexions avec d'autres conditions de polarisation, circulaires ou quelconques en utilisant les paramètres de Stokes. Ceci se fait dans l'étape « convolution », voir donc ce chapitre.

Step_azim
0.5 → pas en degrés du scan azimutal

2) Diffusion magnétique non résonante

La diffusion magnétique non résonante est automatiquement prise en compte pour le RXS. Celle-ci peut être atténuée, ou même annulée, à l'aide d'un facteur multiplicatif :

No_res_mag
0.8 → facteur d'atténuation

Un facteur d'atténuation supplémentaire peut être introduit pour la partie correspondant au moment orbitalaire, c'est-à-dire au rapport L/2S (et non L/S) :

No_res_mom
0.3 → facteur d'atténuation supplémentaire
Par défaut, ce facteur est fixé selon les règles de Hund puis multiplié par 0.2.

V- Potentiel, magnétisme et technique de calcul

1) Calcul relativiste

Relativism → Mot clef pour faire un calcul relativiste

2) Calculs polarisés en spin

Si on veut faire un calcul polarisé en spin, mettre le mot clef :

Magnetism

Par défaut le calcul est effectué en négligeant l'interaction spin-orbite. Si on veut tenir compte de cette dernière, mettre le mot clef :

Spinorbite

Le mot clef "*magnetism*" est alors inutile. Si les potentiels polarisés sont issus de flapw, "*spinorbite*" ou "*magnetism*" doit être avant le mot clef "*flapw*".

Avec l'interaction spin-orbite, le calcul est automatiquement relativiste, pour un calcul non relativiste mettre :

Nonrelat

Quand le calcul n'est pas de type flapw, l'utilisation du mot clef "*atom*" est alors indispensable pour définir une certaine configuration électronique différente pour les spins up et down. La population des orbitales doit être donnée pour chacun des spins en dédoublant les colonnes correspondantes.

Exemple du nickel métallique cfc :

Magnetism

Atom
28 2 3 2 5.0 4.0 4 0 0.5 0.5

Crystal
3.52387 3.52387 3.52387 90. 90. 90.
1 0.0 0.0 0.0
1 0.5 0.5 0.0
1 0.5 0.0 0.5
1 0.0 0.5 0.5

La configuration est $3d^9 4s^1$ avec 5 électrons 3d up et 4 électrons 3d down, 0.5 électron 4s up et 0.5 électron 4s down.

Dans le cas d'une structure antiferromagnétique, il faut mettre un signal négatif devant le type des atomes ayant la polarisation en spin inverse. Exemple de V_2O_3 monoclinique:

Atom
23 3 3 2 2. 0. 4 0 1. 1. 4 1 0.5 0.5
8 2 2 0 1. 1. 2 1 2. 2.

Crystal
7.255 5.002 5.548 90.0 96.75 90.0 / a, b, c, alfa, beta, gamma
1 0.34380 0.00080 0.29910 V8
1 0.65620 0.99920 0.70090 V6
1 0.84380 0.99920 0.29910 V3
1 0.15620 0.00080 0.70090 V7
-1 0.84380 0.50080 0.79910 V4
-1 0.15620 0.49920 0.20090 V5
-1 0.34380 0.49920 0.79910 V2
-1 0.65620 0.50080 0.20090 V1

2 0.40700 0.84500 0.65200 O 1 8f
2 0.09300 0.84500 0.34800 O 2 8f
2 0.59300 0.15500 0.34800 O 3 8f
2 0.90700 0.15500 0.65200 O 4 8f
2 0.90700 0.34500 0.15200 O 5 8f
2 0.59300 0.34500 0.84800 O 6 8f
2 0.09300 0.65500 0.84800 O 7 8f
2 0.40700 0.65500 0.15200 O 8 8f
2 0.25000 0.19100 0.00000 O 1 4e
2 0.75000 0.80900 0.00000 O 2 4e
2 0.75000 0.69100 0.50000 O 3 4e
2 0.25000 0.30900 0.50000 O 4 4e

3) Axe du spin

Par défaut l'axe des spins est selon la direction *c* du cristal ou *z* de la molécule sauf dans le cas d'un réseau trigonal où il est selon l'axe *c* de la maille hexagonale associée. Cet axe peut être orienté dans une direction quelconque (mais uniforme) :

Axe_spin
-0.08909 0. -0.15025 → défini en unité paramètre de maille

Une autre façon de spécifier cet axe est d'utiliser les angles d'Euler. Ceux-ci sont définis dans une base orthogonale telle que z est le long de c sauf en cas de symétrie trigonale ou z est selon l'axe hexagonal. x est selon b x c et y est selon z x x. Il faut alors écrire :

Ang_spin
45. 90. 0. → rotation autour de z, puis autour de y, puis autour de x. Dans ce cas l'axe de spin est selon (1,1,0) dans la base interne.

Remarquer qu'il est possible de définir des spins non colinéaires en utilisant des bases atomiques locales définies par les angles d'Euler. Ceci est fait sous les mots clefs « crystal » ou

« molecule » devant chaque atome. Regarder au paragraphe sur les atomes non sphériques. Exemple :

```
   Crystal
 7.7400   7.7400   3.8400  90.   90.   90.
45. 90.                                  ! spin axis along (1 1 0)
 1  0.0    0.0     0.0
 2  0.25   0.25    0.5
135. 90.                                 ! spin axis along (-1 1 0)
 1  0.5    0.0     0.0
 2  0.75   0.25    0.5
315. 90.                                 ! spin axis along (1 -1 0)
 1  0.0    0.5     0.0
 2  0.25   0.75    0.5
225. 90.                                 ! spin axis along (-1 -1 0)
 1  0.5    0.5     0.0
 2  0.75   0.75    0.5
```

4) Calculs auto-cohérent

Par défaut, un cycle de calcul sur les états occupés est effectué pour déterminer le niveau de Fermi. Le calcul du XANES correspond au cycle 2, mais ce calcul reprend les potentiels initiaux. Pour éviter ce calcul du niveau de Fermi (non auto-cohérent), écrire :

No_Fermi

Pour effectuer un calcul auto-cohérent, mettre le mot clef :

SCF

Le calcul est alors réellement auto-cohérent. Le potentiel est recalculé à chaque itération. Le calcul final utilise le potentiel auto-cohérent. Par défaut la convolution utilisera comme énergie de coupure, le niveau de Fermi ainsi calculé.

En cas de calcul SCF, le rayon de l'agrégat pour l'auto-cohérence est le même que celui du XANES. Pour une simple évaluation de l'énergie de Fermi sans auto-cohérence, le rayon est pris comme étant le minimum entre 3.5 A et le rayon du XANES. Dans les 2 cas, ce rayon peut être modifié par le mot-cle :

R_self
3. → valeur du rayon de l'agrégat pour SCF et/ou calcul de l'énergie de Fermi.

En cas de calcul SCF, le nombre de cycle est au maximum de 30. Ce nombre peut être modifié par :

N_self
20

Le cycle n+1 est pris par interpolation entre les deux cycles précédents. Le poids initial du cycle courant est par défaut de 0.1. Ce poids diminue ou augmente, entre cette 4 fois et 0.25 fois cette valeur, suivant la qualité de la convergence. Pour modifier ce poids initial, utiliser :

P_self
0.05 → valeur du poids initial.

La convergence est considérée comme faite quand la variation de l'énergie total est inférieure à N_a x ΔE_{conv}, où N_a est le nombre d'atomes et ΔE_{conv} un critère fixé par défaut à 0.1 eV. Pour modifier ΔE_{conv} mettre :

Delta_E_conv
2. → Valeur de ΔE_{conv}.

Il peut arriver qu'au cours des cycles, quand le poids remonte jusqu'à 2 ou 4 fois la valeur de p_self, le calcul devienne instable (on le voit sur les populations des orbitales). On peut alors limiter cette remontée à une valeur donnée par le paramètre p_self_max :

P_self_max
0.05 → valeur du poids maximum. On a intérêt, quand utilisé à la mettre égal à p_self.

Par défaut, le calcul auto-cohérent est effectué sur un agrégat non excité. Le potentiel de l'absorbeur excité du XANES n'est pris en compte par différence qu'à la dernière étape pour les seuils K, L1, M1.... Si on veut effectuer le calcul auto-cohérent avec un absorbeur excité, mettre le mot clef :

SCF_exc

Si on veut faire un calcul auto-cohérent dans l'état excité sans écrantage, c'est-à-dire avec un agrégat chargé +1, en plus de SCF_EXC, il faut utiliser le mot clef « Screening » avec la valeur 0 (voir ce mot clef).

En cas de calcul magnétique, par défaut la polarisation en spin est conservée en amplitude. C'est-à-dire que les nombre totaux d'électrons up et down sont conservés (en cas d'antiferro, pour le total des atomes, les nombres d'électrons de spin majoritaires et spin minoritaires sont conservés). Pour que celle-ci soit libre (équivalent à versions antérieures au 7 Juin 2012), mettre le mot clef :

SCF_mag_free

5) Correction de Hubbard

Pour avoir une correction de Hubbard, utiliser le mot clef:

Hubbard
5. → valeur en eV du paramètre de Hubbard (U-J).

Cette correction est appliquée aux "orbitales de valence localisées" de l'espèce chimique se trouvant en premier dans la liste sous les mots clefs "*crystal*" ou "*molecule*" ou sous "*atom*" si

utilisé. Le plus souvent il est aussi nécessaire de faire un calcul auto-cohérent. Pour avoir différentes valeurs de Hubbard sur différentes espèces chimiques, il suffit de mettre les nombres à la suite en respectant l'ordre d'apparition des espèces chimiques. Remarquer que cette correction ne doit en principe être appliquée que pour des isolants.

6) Calculs TDDFT

Les calculs TDDFT sont effectués quand on utilise le mot clef:

TDDFT

Alors, un calcul mono-électronique (LSDA) est d'abord effectué suivi du cycle TDDFT. Durant ce cycle les différents seuils sont mélangés. Ceci peut être utile pour les seuils L_{23} des éléments de transition *3d*. Les calculs utilisent un noyau local avec sa partie coulombienne et sa partie d'échange-corrélation. Pour n'avoir que la partie coulombienne utiliser le mot-clef :

RPA

7) Origine des énergies

Depuis juin 2016, l'origine des énergies a été modifiée. Elle est maintenant placée au niveau de Fermi. Pour prendre l'origine des versions précédentes. Utiliser le mot clef :

Old_zero

VI- Mots clefs sophistiqués

1) Utilisation de densités électroniques atomiques venant de fichiers extérieurs

Si on utilise des densités provenant de fichiers externes, ceux-ci doivent être définis à l'aide du mot clef « *atom* ». Il faudra éventuellement définir un atome de plus. L'atome absorbeur est une espèce chimique spéciale différente des autres atomes non excités. Son fichier d'entrée correspondant doit aussi contenir l'orbitale de l'électron avant excitation (par exemple l'orbitale 1s pour un seuil K). Pour le format de ces fichiers voir le chapitre D. Dans le cas où on a 2 atomes :

Atom → mot clef précédant les données atomiques
Fe_exc.txt → nom du fichier contenant l'atome excite
Fe.txt → nom du fichier de l'atome de type 1
Oxygen.txt → nom du fichier de l'atome de type 2

On peut aussi avoir une composition mixte de fichiers extérieurs et de base interne :

Atom
Fe_exc.txt → nom du fichier contenant l'atome excite
Fe.txt → nom du fichier de l'atome de type 1
8 2 2 0 2. 2 1 4. → atome de type 2 calculé par le programme lui-même

Une fois définis ces types d'atomes, la description de la molécule ou de la maille utilise le numéro de type d'atome et non pas le numéro atomique. Par exemple dans le cas du cuivre cfc cristallin :

Atom
c:\users\joly\dirac\cu\trdrslcu.e01 → fichier du cuivre excité
c:\users\joly\dirac\cu\trdrslcu.001 → fichier des cuivres standards

Crystal → Structure du cristal
3.610 3.610 3.610 90. 90. 90. → a, b, c, α, β, γ
1 0.0 0.0 0.0 → Numéro de type atomique, position
1 0.5 0.5 0.0
1 0.5 0.0 0.5
1 0.0 0.5 0.5

Le premier indice devient le numéro de type d'atome (mis à part l'excité) correspondant à son numéro d'ordre sous "*atom*".

2) Utilisation de densités électroniques atomiques de Clementi et Roetti

Par défaut, les densités électroniques atomiques sont calculées selon une procédure Hartree-Fock-Dirac. Si on préfère utiliser les bases de Clementi et Roetti il faut ajouter le mot clef :

Clementi

Noter que la base de Clementi n'existe que pour Z < 55. Si on utilise cette base les calculs auto-cohérents ainsi que l'évaluation automatique du niveau de Fermi deviennent impossibles (Le programme prend automatiquement l'option « No_Fermi »).

3) Densités électroniques atomiques non sphériques

En cas de calcul en différences finies, il est possible de définir des densités électroniques atomiques non sphériques. Ceci est fait sous les mots clefs "*cristal*" ou "*molecule*". Pour chaque atome non sphérique on effectue un développement en harmoniques sphériques des orbitales à peupler. En pratique, sur la ligne "type d'atome position", on ajoute un entier donnant le nombre d'orbitales non sphériques, puis lignes suivantes les développement en (l,m) de chacune de ces orbitales avec en dernier le nombre d'électron qu'elle contient. On peut définir une base atomique locale ayant subit une rotation par rapport à la base générale en utilisant les angles d'Euler (voir mot clef « *spin_axis* » pour la définition des angles d'Euler. Ces angles sont alors mis dans la ligne juste avant l'atome. Exemple :

Molecule
1.900 1.900 1.900 90. 90. 90. → a, b, c, α, β, γ
0. 45. 0. → rotation de 45° autour de Oy
1 0.0 0.0 0.0 1 → il y a une orbitale non sphérique
0. 0. 0. 0. 0. 0. 1. 0. 0. 1. → (l,m) dans l'ordre naturel, ici (l=2,m=0) est peuplé de 1 électron
2 1.0 0.0 0.0
2 -1.0 0.0 0.0
2 0.0 1.0 0.0
2 0.0 -1.0 0.0

Le programme ne tient pas compte de ces orbitales lors des calculs de symétrie. Il faut donc faire attention lorsqu'une telle orbitale réduit la symétrie du cristal ou de la molécule.

4) Dilatation des orbitales

Il est possible de modifier les orbitales de valence des bases utilisées au dessus en les dilatant ou les contractant. Ceci peut être particulièrement utile pour les matériaux ioniques, par exemple pour l'oxygène chargé 2^-, où les bases atomiques sont calculées pour des atomes neutre. Pour ça, il faut introduire le mot clef "*dilatorb*" puis pour chaque orbitale que l'on veut dilater, le type d'atome (numéro de la liste "*atom*"), le numéro de l'orbitale de valence et le coefficient d'expansion :

Dilatorb
3 1 0.3
3 2 0.3

5) Ecrantage

Par défaut, l'écrantage est de 1 électron sur la première orbitale de valence non pleine de l'absorbeur. Si on veut modifier cette valeur ou le numéro de l'orbitale, mettre le mot clef "*ecrantage*" ou "*Screening*" suivi des nombres quantiques n et l de l'orbitale de valence dans

laquelle on va mettre cette charge et de sa valeur en nombre d'électron (de préférence inférieure à 1 !). Dans ce cas l'agrégat n'est plus obligatoirement neutre.

Screening
3 2 0.2 → n et l de l'orbitale de valence et écrantage

On peut aussi omettre les indices de l'orbitale. Dans ce cas, elle devient par défaut la première orbitale non pleine (ex : 3d pour le Fer) :

Screening
0.2 → écrantage

6) Charge de la maille ou de la molécule

La maille d'une cellule doit être neutre. Une molécule l'est également souvent. Un test est effectué dans le programme pour vérifier cette neutralité. Ce test peut être omis avec :

Chlibre

7) Potentiel d'échange-corrélation

Par défaut les calculs sont faits avec le potentiel d'échange-corrélation d'Hedin, Lundqvist et Von Barth réel. Si on veut utiliser l'approximation Xalpha, il faut introduire le mot clef *Xalpha* suivit de la valeur du paramètre correspondant :

Xalpha
0.3333 → valeur du paramètre Xalpha

Remarque : la valeur du paramètre Xalpha la plus proche des autres modèles est 2/3.
Dans le cas d'utilisation du potentiel d'échange-corrélation calculé par flapw, si on veut conserver ce potentiel indépendant de l'énergie mettre aussi le mot clef *xalpha* avec n'importe quelle valeur non nulle en dessous. Le potentiel ne sera pas Xalpha mais bien celui calculé par par flapw.

Si on préfère utiliser le potentiel de Perdew et Wang mettre le mot clef :

Perdew

Ce potentiel sera alors utilisé avec la paramétrisation de Moruzzi, Janak et Williams mais en concervant la dépendance en énergie d'Hedin et Lundqvist.

8) Origine du vecteur d'onde électronique

Par défaut l'origine du vecteur d'onde (et donc de l'énergie cinétique à l'extérieur de la sphère du calcul et le fond muffin-tin en cas de calcul muffin-tin) est pris comme étant le potentiel moyen entre l'atome absorbeur et sa première couronne de voisin en cas de calcul en green et sur les point en bordure de la sphère extérieure en cas de calcul en différences finies.

On peut imposer la valeur de ce potentiel calculée à l'énergie de Fermi. La dépendance fonction de l'énergie cinétique du photoélectron est alors rajouté à ce terme. Mettre alors le mot clef :

V0imp
-11.5 → valeur du potentiel moyen au niveau de Fermi.

9) Potentiel maximum

Pour un calcul effectué sur une molécule, le potentiel remonte vers zéro en s'éloignant des atomes. Si cette molécule n'est pas en phase gaz mais en solution ou dans un environnement relativement dense, cette remontée est artificielle. En cas de calcul en différences finies ceci amène au calcul d'état faussement liés et donc très étroits en énergie. Il peut être judicieux de donner une valeur maximum à ce potentiel pour éviter ce phénomène par le mot clef "*vmax*", suivi de la valeur de ce potentiel maximum.

Vmax
-6.

10) Energie complexe

Il est possible d'utiliser une énergie complexe en cas de calcul en diffusion multiple (green). Pour ceci il faut spécifier la partie imaginaire (positive) sous la forme d'un tableau en fonction de l'énergie du photoélectron, sous le mot clef "*eimag*":

Eimag
0. 0.5
10. 0.7
30. 3.
100. 6.

Si on peut se contenter d'un élargissement uniforme sur toute la gamme d'énergie, on peut omettre l'énergie du photoélectron et écrire simplement :

Eimag
0.1 → valeur de l'élargissement (eV)

L'utilisation d'une petite valeur (0.1 eV) est parfois utile pour les calculs à basse énergie cinétique du photo-électron car les niveaux localisés (*4f* ou *3d*) peuvent être trop étroits en énergie et donc non correctement évalués. C'est encore plus vrai pour les calculs de photoémission qui sont à énergie cinétique négative (voir le mot clef "*photoemission*"). Dans la mesure où cet élargissement est petit, il ne gêne pas la convolution ultérieure faite pour prendre en compte les élargissements du trou et des états finaux.

11) Rayon de l'agrégat pour la superposition du potentiel

Le potentiel à l'intérieur de la sphère de calcul, de rayon R_s, défini sous le mot clef "*radius*" est calculé par superposition. Pour éviter les effets de bord, les atomes pris en compte

pour la superposition sont tous les atomes de la sphère de calcul plus une couronne extérieure. Par défaut cette couronne extérieure a 2.5 Å d'épaisseur définissant ainsi une nouvelle sphère de rayon R_s + 2.5. Si on veut un rayon plus grand (utile pour les oxydes) mettre le mot clef :

Rpotmax
15. → Rayon de l'agrégat pour la superposition en Angström

12) Approximation ℓ+1 pour les règles de sélection

On peut faire l'approximation ℓ+1 où seules les transitions obéissant à $\Delta \ell = +1$ sont autorisées (on néglige donc $\Delta \ell = -1$). Par exemple pour les seuils L_2 et L_3, on ne transite que vers les états *d*. Pour ça, mettre le mot clef :

lplus1

De même si on ne veut que les états ℓ -1 mettre :

lminus1

13) Séries de rydberg

On peut rajouter une sphère extérieure ayant un potentiel en -1/r pour analyser les séries de rydberg. Dans ce cas mettre le mot clef "rydberg" :

Rydberg

14) Origine de l'agrégat

Par défaut l'origine de l'agrégat est ramenée sur l'atome absorbeur. Si on veut que l'origine soit telle qu'imposé par la structure moléculaire donnée en entrée mettre le mot clef :

Noncentre

Si on veut que le centre soit selon des coordonnées bien définies mettre :

Center
0. 0.25 1. → coordonnées en unité paramètre de maille du centre

Si on n'écrit rien sous « Center », le centre de l'agrégat est recherché automatiquement. Ce centre n'est pas forcément sur un atome :

Center

Si on veut que le centre soit placé au centre de l'agrégat formé seulement par les absorbeurs, mettre le mot clef :

Center_abs

15) Coupe du potentiel

Pour avoir en sortie une coupe du potentiel selon un plan ou une ligne :

Trace

0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 → l, a, b, c, p, q, r

l = 1 : coupe selon la ligne de vecteur (a,b,c) passant par le point (p,q,r), en unité paramètre de maille

l = 2 : coupe selon le plan ax + by + cz = p

l = 3 : donne tous les points

16) Densité d'état atomique

Pour avoir la densité d'état résolue par harmonique et son intégrale sur l'énergie projetée sur l'atome central, mettre le mot clef :

Density

Il y aura alors un fichier de sortie en plus par atome avec le suffixe _sd0.txt.

Ces fichiers contiennent en colonne d'abord l'intégrale totale de la densité puis la densité et son intégrale pour chaque (ℓ,m) atomique suivi de la somme sur les m, c'est-à-dire la densité et l'intégrale pour chaque ℓ. En cas de calcul magnétique, le développement est dédoublé en "up" et "down". Par défaut, les harmoniques réels sont utilisées pour cette sortie. Elles ont l'avantage d'être directement reliées aux orbitales familières p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}... La correspondance est la suivante :

(0,0)	(1,-1)	(1,0)	(1,1)	(2,-2)	(2,-1)	(2,-0)	(2,1)	(2,2)
s	p_y	p_z	p_x	d_{xy}	d_{yz}	d_{z^2}	d_{xz}	$d_{x^2-y^2}$

Il peut être intéressant d'utiliser plutôt les harmoniques complexes, par exemple en cas de spion-orbit pour obtenir les moments magnétiques orbitaux. Pour cela, utiliser le mot clef :

Density_comp

Remarque générale : Normalement pour un métal de transition, à la fin de la bande d, l'intégrale doit être proche de 10 (car il y a 10 électrons *d* !). A la fin d'une bande *s* ou *p* assez délocalisée, l'intégrale arrive rarement à 2 ou 6, car les électrons ne sont comptés qu'à l'intérieur de la sphère de rayon atomique R_{mstd} (voir sa valeur dans le fichier bav). Ces orbitales ayant un rayon relativement grand, on ne compte pas tout. Le calcul étant effectué dans le continuum, il faut aussi se rappeler que *n* n'est plus un bon nombre quantique, l'intégrale continue donc à augmenter indéfiniment avec l'énergie. A la fin d'une bande *d* (ou *f*) relativement localisée on arrive néanmoins à peu près à 10 (ou 14). Dans ce cas, on peut retrouver la valeur du niveau de Fermi nécessaire pour la convolution, en regardant à quelle énergie l'intégrale des états *d* contient le nombre d'électron d correspondant à la population attendue. Si l'intégrale n'arrive pas à 10 (ou 14), mais à une valeur nettement inférieure ou supérieure, ce peut être dû au fait que le calcul ne commence pas à suffisamment basse énergie (on rate alors le début de la bande) ou que le pas en énergie est trop grand. Il faut alors mettre

un pas plus fin (allant jusqu'à 0.01 eV, voir moins pour les 4*f*). Une autre technique pour garder un pas, pas trop petit consiste à introduire un petit élargissement avec le mot clef "*Eimag*" (ceci ne fonctionne qu'en "Green").

On peut aussi avoir la densité complète de tous les atomes en mettant "*Density_all*" à la place de "*Density*". On a alors n fichiers de sorties avec les suffixes _sdi.txt, où "*i*" est le numéro de l'atome.

Density_all

17) Tenseurs sphériques

Pour avoir en sortie les tenseurs sphériques (en nombre d'électron) mettre le mot clef :

Spherical

On a alors des fichiers de sortie supplémentaire avec les extensions *_sph_atom1* pour les tenseurs atomiques et *_sph_xtal* pour les tenseurs du cristal. Si on utilise un tel fichier en entrée de la partie convolution, on obtiendra les f' et f'' de chaque élément de tenseur de l'atome. Il y a aussi un fichier avec l'extension *_sph_int.txt* qui contient l'intégrale de ces tenseurs. Pour avoir aussi la contribution de chacune des composantes des tenseurs sphériques dans chaque réflexion et dans chaque polarisation XANES mettre à la place de "*spherical*" le mot clef :

Sphere_all

On a alors toute une série de fichiers de sorties avec les extensions *_sph_signal_xan.txt*, *_sph_signal_pol1.txt, _sph_signal_rxs1.txt* pour les contributions sur chacune des polarisations et réflexions. Le numéro après *rxs* ou *pol* indique le numéro de polarisation ou de réflexion.

18) Tenseurs cartésiens

Pour avoir les tenseurs cartésiens atomiques mettre le mot clef :

Cartesian

On a alors un fichier de sortie supplémentaire avec le suffixe _car.txt. On peut alors utiliser d'autres mot clef qui feront qu'à partir de ce fichier de sortie seront calculés les f' et f '' de chaque composante du tenseur. Pour cela il faudra mettre le mot clef "*fprime*" dans le fichier d'entrée.

19) Limite de la zone de calcul

Par défaut, en différences finies, le maillage est effectué dans une sphère allant jusqu'au dernier atome (défini comme étant le dernier atome à l'intérieure de la sphère de rayon Rsort) plus son rayon (environ 0.65 Å) + la distance inter point (0.25 Å par défaut). Pour pouvoir utiliser une zone plus grande mettre

Overad
1.2 → distance au-delà du dernier atome + son rayon à prendre en compte.

20) Déplacement de l'atome absorbeur

Pour déplacer l'atome absorbeur par rapport à sa description sous "*molecule*" ou "*crystal*" mettre :

Dpos
0.2 0.0 0.0 → vecteur déplacement en angstroem

21) Récupération des tenseurs d'un calcul précédant

On peut récupérer les tenseurs d'un calcul précédant (se trouvant dans une sortie "fdmnes_out_bav.txt") et recalculer des polarisations différentes en incluant le mot clef "*Extract*" suivi du nom du fichier correspondant :

Extract
c:\users\joly\xanout\calcul_prec_bav.txt

En cas de calculs avec des absorbeurs en position non équivalentes dont le nombre correspond au nombre de fichiers de sortie, on doit extraire les tenseurs de ces n fichiers différents s'il y a n absorbeurs non équivalents. Ceci est automatique. Cependant si on souhaite n'extraire que certains des absorbeurs, il faut spécifier lequel par le mot clef « *absorber* » et en quel (ou en quelles) position, il se trouve dans le fichier bav par le mot clef « *extractpos* »:

Absorber
4 8

Extractpos
2 3 → dans le fichier bav, les atomes prototypiques 2 et 3 seront choisis dont les tenseurs seront affectés respectivement aux atomes 4 et 8 de la liste des atomes en entrée.

On peut effectuer une série de rotations du repère local. Ceci peut être utile en cas d'utilisation de tenseurs calculés dans une base différente. On peut effectuer 1, 2 ou 3 rotations autour des axes Oz, puis Ox puis Oy. Chaque rotation définit un nouveau repère local, point de départ de la rotation suivante. Pour ça écrire :

Rotsup
30. 0. 45. → rotation de 30° autour de Oz, 0° autour de Ox puis 45° autour de Oy.

On peut aussi utiliser les opérations de symétrie habituelles en utilisant les codes définis dans le manuel avec le mot clef "*symsite*". Dans ce cas, on utilise le mot clef « *extractsym »* :

Absorber
4 8

Extractsym
1 25 → *code 1 pour l'identité, 25 pour l'inversion.*

22) Décalage des spectres en énergie

Si on a une référence pour l'énergie de l'orbitale initiale, on peut la donner sous le mot clef "*epsii*". Ceci provoquera un décalage du spectre égal à la différence entre cette énergie et la valeur calculée dans le programme. Il vaut mieux faire ce genre d'opérations à l'aide des paramètres de décalage lors de la convolution

Epsii
6253.1 → valeur positive en eV.

23) Développement en chemins

Dans le mode diffusion multiple, plutôt que d'inverser la matrice, on peut faire un développement en chemins en spécifiant le nombre l'ordre du développement (ou nombre de chemins) avec lequel on limite le calcul :

Chemin
3 → nombre de chemins

24) Spectres par atome

Si on veut connaître le signal venant de chaque atome, il faut ajouter le mot clef :

Allsite

On a alors en plus des fichiers de sortie habituels les fichiers de type *fdmnes_out_atom1.txt*,*fdmnes_out_atom2.txt*, etc… Les suffixes *_atom1*, *_atom2* désignent les atomes.

25) Utilisation des densités et potentiels venant de FLAPW

Si le potentiel est importé du calcul FLAPW introduire le mot clef "*flapw*" à la place de "*atome*". Les mots clefs "*cristal*" ou "*molecule*" deviennent également inutiles. Ensuite doivent se trouver les noms des 5 fichiers de sortie de FLAPW en cas de calcul non polarisé en spin et 7 fichiers en cas de calcul polarisé.

Flapw	→ nom des fichiers contenant les sorties FLAPW
tio2.struct	structure et symétrie
tio2.vcoul	potentiel coulombien
tio2.r2v	potentiel d'échange-corrélation
tio2.clmsum	densité électronique
tio2.ti1s	fonction d'onde initiale

Dans le cas du calcul polarisé, le mot clef "*magnetism*" doit être avant *flapw* :

Magnetism
Flapw
tio2.struct structure et symétrie

tio2.vcoul	potentiel coulombien
tio2.r2v	potentiel d'échange-corrélation spin up et spin down
tio2.clmsum	densité électronique totale
tio2.clmup	densité électronique des électrons de valence, spin up
tio2.clmdn	densité électronique des électrons de valence, spin down
tio2.ti1s	fonction d'onde initiale

Le dernier fichier contient la fonction d'onde de l'état de cœur initial. Si on se contente de la fonction d'onde initiale calculée de façon interne au programme, on peut l'omettre. Il faut alors aussi substituer "*flapw*" par "*flapw_psi*".

Si on veut avoir un potentiel d'échange-corrélation dépendant de l'énergie, il faut rajouter le mot clef "*hedin*".

Par défaut l'atome absorbeur est le premier dans la liste du fichier ".*struct*". Si on veut que ce soit le n^{ième} mettre le mot clef :

Absorber
n

Dans la version actuelle de wien2k en calculs magnétiques, le potentiel d'échange-corrélation en spin up et spin down est donné dans 2 différents fichiers. Dans ce cas, on doit utiliser le mot clef:

Flapw_n

tio2.struct	structure et symétrie
tio2.vcoul	potentiel coulombien
tio2_up.r2v	potentiel d'échange-corrélation spin up
tio2_dn.r2v	potentiel d'échange-corrélation spin up
tio2.clmsum	densité électronique totale
tio2.clmup	densité électronique des électrons de valence, spin up
tio2.clmdn	densité électronique des électrons de valence, spin down
tio2.ti1s	fonction d'onde initiale

quand on n'utilise pas l'orbitale de coeur créee par wien2k :

Flapw_n_p

tio2.struct	structure et symétrie
tio2.vcoul	potentiel coulombien
tio2_up.r2v	potentiel d'échange-corrélation spin up
tio2_dn.r2v	potentiel d'échange-corrélation spin up
tio2.clmsum	densité électronique totale
tio2.clmup	densité électronique des électrons de valence, spin up
tio2.clmdn	densité électronique des électrons de valence, spin down

Remarquer qu'il est aussi parfois nécessaire d'augmenter le nombre de points dans le maillage radiale. La valeur à utiliser est alors donné dans un message d'erreur. Il faut alors utiliser le mot-clef *nrato*.

Nrato
950 → nouvelle valeur

26) Saut dans le fichier d'entrée

Il est possible de sauter une partie des informations du fichier d'entrée principal avec les mots clefs "*Jump*" et "*Endjump*". Tout ce qui est entre ces deux mots clefs n'est pas lu. Exemple :

Jump

Quadrupole
Spinorbite

Endjump → Les mots clefs "*Quadrupole*" et "*Spinorbite*" sont ignorés.

27) Commentaire

Il est possible d'introduire une ligne de commentaire qui sera recopié dans les fichiers de sortie. Il suffit d'écrire :

Comment
Iron K-edge in magnetite → ligne de commentaire

28) Signal atomique

Pour avoir en dernière colonne du fichier de sortie, le signal XANES atomique (sans les voisins), mettre le mot clef :

Xan_atom

29) Plusieurs atomes absorbeurs en un seul calcul

La structure électronique est calculée dans tous l'agrégat et donc dans tous les atomes se trouvant à l'intérieur. Il est donc en principe possible d'obtenir directement tous les spectres d'absorption en seulement un calcul. Cependant l'atome absorbeur est en principe « excité », devenant donc intrinsèquement différent des autres. Si on néglige cette différence, on peut donc avoir le calcul de tous les spectres d'absorption des atomes, équivalents et non équivalents par opération de symétrie, de même espèce chimiques en un seul calcul avec le mot clef :

One_run

Four les seuils L_{23} et M_{45}, la configuration par défaut est telle que les absorbeurs sont calculés « non excité » et l'approche « *one_run* » est donc correcte. Il faut cependant faire attention à ce que tous les atomes absorbeurs soient dans la sphère de calcul. Dans ce contexte, l'utilisation des mots clefs « *Center* » ou « *Center_abs* » peut être utile.

VII- Mots clefs techniques

Ce chapitre concerne les mots clefs qui ont essentiellement un intérêt technique pour les experts qui veulent faire certains tests.

1) Détails sur les calculs

Pour avoir des détails sur les calculs effectués dans chaque routine :

Check
3 3 3 3 1 1 1 2 1 1
1 1 2

Jusqu'à 30 nombres peuvent être donnés. La correspondance entre numéro du nombre et routines (ou séquence de routines) est donnée par :

1 : Lecture	2 : Atom / Dirac	3 : Symsite	4 : Init-run
5 : Agregat	6 : Polarization	7 : Atom_selec	8: Etafin
9 : Reseau	10 : Potato	11 : Orbval	12 : Pot0
13 : Potentiel	14: Enrgseuil	15 : Ylm	16 : Potex
17 :	18 : Sphere	19 : Mat / MSM	20 : Tenseur
21 : Coabs	22 : Tddft – sphere	23 : Tddft – Kernel	24 : Tddft - Chi_0
25 : Tddft – Chi	26 : Hubbard	27 : SCF	28: State
30 : Convolution			

Les valeurs peuvent aller de 0 à 4 pour avoir de plus en plus de détails.

Par défaut, on a 1 pour toutes les routines. On peut aussi mettre

check_all → équivalent à mettre icheck = 3 pour tous les sous-programmes
no_check → équivalent à mettre icheck = 0 pour tous les sous-programmes
check_conv → équivalent à icheck = 3 pour tout ce qui concerne la convolution
check_pot → équivalent à icheck = 3 pour tout ce qui concerne le potentiel
check_mat → équivalent à icheck = 3 pour les matrices MSM ou FDM
check_sph → équivalent à icheck = 3 pour la routine "sphere"
check_coabs → équivalent à icheck = 3 pour la routine "coabs"

2) Symétrie

La symétrie ponctuelle est calculée automatiquement. Cependant, les utilisateurs experts peuvent l'imposer avec le mot clef :

Sym
2/m → coefficient de Schoenflies ou table internationale de cristallographie. Attention que ces symétries ne sont prévues que dans les axes cristallographiques donnés en entrée.

3) Base des tenseurs

Par défaut, les tenseurs atomiques donnés dans les fichiers de sorties sont exprimés dans la base orthonormée R_1 où z est l'axe c du cristal (sauf dans le cas d'une structure trigonal où z est l'axe c de la structure héxagonale associée), x est selon $b \times c$ et y selon $z \times x$. Il est cependant possible d'exprimer ce tenseur dans la base où il est effectivement calculé, la base dite R_2. Par rapport à R_1, une rotation supplémentaire est éventuellement effectuée en cas de calcul magnétique pour mettre z selon l'axe des spins, puis une nouvelle rotation de ±45° est aussi éventuellement effectuée autour de cet axe, en cas de plan de symétrie ou d'axe 2 dans une diagonale. Pour cela, mettre le mot clef:

Base_spin

4) Base du calcul

Par défaut la connexion au continuum est en base réelle (neuman, bessel). Pour utiliser une base complexe (bessel, hankel) mettre :

Basecomp

5) Atomes équivalents

Le programme calcule automatiquement le signal venant de la somme des atomes équivalents par symétrie. Il est cependant possible pour les utilisateurs experts de *fdmnes* d'imposer les relations de symétrie entre atomes et donc d'imposer cette sommation. Il faut pour cela utiliser le mot clef "*symsite*". A la suite de ce mot clef on précise le nombre de groupes d'atomes (ou nombre d'atomes non équivalents), puis pour chacun d'eux, le nombre d'atomes équivalents suivi de la liste avec les symétries relatives au premier atome de la série puis le position des atomes en unité paramètre de maille. Les symétries sont décrites par un nombre entier allant de 1 à 64 dont la liste est donnée plus bas.

Symsite

```
 3                ! nombre d'atomes non équivalents (ou nombre de groupes)
 4                ! nombre d'atomes équivalents, groupe 1
  1  0.2500  0.2500  0.2500
 24  0.7500  0.7500  0.2500
 23  0.7500  0.2500  0.7500
 22  0.2500  0.7500  0.7500
 4                ! nombre d'atomes équivalents, groupe 2
  1  0.0000   0.0000   0.0000
 22  0.0000   0.5000   0.5000
 23  0.5000   0.0000   0.5000
 24  0.5000   0.5000   0.0000
 4                ! nombre d'atomes équivalents, groupe 3
  1  0.5000   0.5000   0.5000
 23  0.0000   0.5000   0.0000
 22  0.5000   0.0000   0.0000
 24  0.0000   0.0000   0.5000
```

Les indices négatifs correspondent à la même symétrie plus renversement du temps (dans le cas du magnétisme).

Codes de symétrie :

1: identite

2 : rot 2π/3 autour de (1,1,1)
3 : rot 4π/3 autour de (1,1,1)
4 : rot 2π/3 autour de (1,-1,1)
5 : rot 4π/3 autour de (1,-1,1)
6 : rot 2π/3 autour de (-1,1,1)
7 : rot 4π/3 autour de (-1,1,1)
8 : rot 2π/3 autour de (1,1,-1)
9 : rot 4π/3 autour de (1,1,-1)

10: rot 2π/2 autour de (1,1,0)
11: rot 2π/2 autour de (-1,1,0)
12: rot 2π/2 autour de (1,0,1)
13: rot 2π/2 autour de (-1,0,1)
14: rot 2π/2 autour de (0,1,1)
15: rot 2π/2 autour de (0,-1,1)

16: rot 2π/4 autour de 0x
17: rot 2π/4 autour de 0y
18: rot 2π/4 autour de 0z
19: rot -2π/4 autour de 0x
20: rot -2π/4 autour de 0y
21: rot -2π/4 autour de 0z

22: rot 2π/2 autour de 0x
23: rot 2π/2 autour de 0y
24: rot 2π/2 autour de 0z

25: inversion

26: rot 2π/4 autour de 0x et inversion
27: rot 2π/4 autour de 0y et inversion
28: rot 2π/4 autour de 0z et inversion
29: rot -2π/4 autour de 0x et inversion
30: rot -2π/4 autour de 0y et inversion
31: rot -2π/4 autour de 0z et inversion
32: rot 2π/3 autour de (1,1,1) et inversion
33: rot 4π/3 autour de (1,1,1) et inversion
34: rot 2π/3 autour de (1,-1,1) et inversion
35: rot 4π/3 autour de (1,-1,1) et inversion
36: rot 2π/3 autour de (-1,1,1) et inversion
37: rot 4π/3 autour de (-1,1,1) et inversion
38: rot 2π/3 autour de (1,1,-1) et inversion
39: rot 4π/3 autour de (1,1,-1) et inversion

40: plan perpendiculaire à 0x
41: plan perpendiculaire à 0y
42: plan perpendiculaire à 0z

43: plan diagonal y = z contenant Ox
44: plan diagonal x = z contenant Oy
45: plan diagonal x = y contenant Oz
46: plan diagonal y = -z contenant Ox
47: plan diagonal x = -z contenant Oy
48: plan diagonal x = -y contenant Oz

49: rot 2π/3 autour de 0z
50: rot 4π/3 autour de 0z
51: rot 2π/6 autour de 0z
52: rot 10π/6 autour de 0z
53: rot 2π/3 autour de 0z, axe négatif
54: rot 4π/3 autour de 0z, axe négatif
55: rot 2π/6 autour de 0z, axe négatif
56: rot 10π/6 autour de 0z, axe négatif

57: plan à 30° contenant 0z
58: rot π autour de l'axe à 30° perp. à 0z
59: plan à 60° contenant 0z
60: rot π autour de l'axe à 60° perp. à 0z
61: plan à 120° contenant 0z
62: rot π autour de l'axe à 120° perp. à 0z
63: plan à 150° contenant 0z
64: rot π autour de l'axe à 150° perp. à

6) Etats liés

Si on veut rendre positive l'énergie cinétique d'attaque à laquelle sont calculés les niveaux liés (en dessous du potentiel moyen), mettre le mot clef "*etatlie*" suivi de l'énergie cinétique en eV :

Etatlie
0.05 0.5

La première valeur est pour le calcul de la diffusion atomique, la deuxième seulement utilisée en FDM est pour le calcul de la diffusion par l'agrégat. Les valeurs par défaut sont 0.2 et 1 eV respectivement.

7) Inversion de la matrice en mode diffusion multiple

Par défaut, on inverse la matrice $(\kappa^{-1}+i + G)$ où κ correspond à la normalisation neuman-bessel. Pour éviter des problèmes éventuels de convergence (non constatés jusqu'à présent), on peut préférer calculer $(1 + G\tau)^{-1}\tau$. Pour cela, utiliser le mot clef :

Normaltau

8) Potentiel muffin-tin

Si on veut imposer un potentiel de type muffin-tin (et sans overlap) même en différences finies introduire le mot clef :

Muffintin

9) Absorbeur excité ou non excité

Aux seuils K, L_1 et M_1 l'atome absorbeur est par défaut calculé « excité » avec un trou dans le niveau de départ et un électron en plus dans la première orbitale de valence non occupée. Pour effectuer un calcul avec un absorbeur non excité mettre :

Nonexc

L'atome absorbeur est dans son état initial avant absorption du photon.

Pour les autres seuils, par défaut, l'absorbeur est non excité. Pour le rendre excité, mettre le mot clef :

Excited

10) Modification des paramètres du maillage

Par défaut, le calcul en différences finies est à l'ordre 4 avec une distance inter point de 0.25 Å et des rayons de zone à symétrie sphérique sont de l'ordre de 0.65 Å (moins pour les éléments légers. Pour modifier l'une ou l'autre de ces valeurs mettre:

Rmt → Pour modifier le rayon muffin-tin
0.65

Iord → Pour modifier l'ordre du développement de Taylor
2

Adimp → Pour modifier la distance interpoint
0.20

Il est possible d'avoir une distance interpoint δ décroissante avec l'énergie. Ceci peut être utile en EXAFS, car une haute énergie cinétique du photoélectron nécessite des distances plus courtes, pour une même précision. Pour ça écrire :

Adimp
0.24 100. 0.20 250. 0.16 400. 0.12 500. 0.08

→ δ = 0.24 jusqu'à 100 eV, δ = 0.2 entre 100 et 250 eV,… δ = 0.08 au-delà de 500 eV

Remarque : si on utilise plusieurs rayons de calculs, les valeurs d'énergies où δ change, peuvent être les mêmes que pour le rayon (voir mot clef « Radius »).

11) Développement en harmoniques sphériques

Un développement en harmoniques sphériques est effectué dans les atomes aussi bien en diffusion multiple (green) qu'en différences finies (mais jusqu'à un rayon plus petit). La valeur maximum du second nombre quantique ℓ est calculée à partir de la formule $kr = \sqrt{\ell_{\max}(\ell_{\max}+1)}$, où k est le vecteur d'onde du photoélectron et r le rayon muffin-tin (Rmtg dans le fichier bav). Par défaut, à cette valeur on ajoute 1. Pour fixer une valeur de ℓ_{max} indépendante de l'énergie, il suffit d'écrire :

Lmax → La valeur de ℓ_{max} est fixée à 3
3

Si on veut conserver la formule dépendant de l'énergie mais ajouter à cette valeur 1, 2 ou plus, il faut mettre un signe négatif devant ℓ :

Lmax → La valeur de ℓ_{max} est fixée est donné par la formule plus 2.
-2

Quand l'énergie augmente la valeur de ℓ_{max} augmente. Par défaut le ℓ_{max} est plafonné à 2 pour Z =1, à 2 pour Z = 2 puis à 4 pour Z ≤ 18, puis à 5 pour Z ≤ 36, puis à 6 pour Z ≤ 54,

puis à 7 pour Z ≤ 86 et enfin à 8 au-delà. Pour s'affranchir de cette limitation, mettre le mot clef :

Lmaxfree

En cas de calcul en différences finies, la connexion à la sphère extérieure s'effectue de la même façon. La valeur du ℓ_{max} est obtenue par la même formule où r est maintenant la valeur du rayon de la sphère extérieur. Par défaut, on ajoute 5 à cette formule. Pour modifier ceci on procède comme pour les atomes, en remplaçant lmax par lmaxso :

Lmaxso
15 → Pour modifier la valeur maximum du second nombre quantique dans la sphère exrérieure. Mettre une valeur négative si on veut conserver la formule dépendant de l'énergie.

12) Rayon muffin-tin

Par défaut, le rayon muffin-tin est calculé pour avoir un saut de potentiel proche pour tous les atomes. On peut le modifier par l'utilisation de divers mots clefs.

Si on veut que les rayons muffin-tin soient calculés selon la méthode de Norman, introduire le mot clef :

Norman

Si on veut que les rayons muffin-tin soient égaux à la demi distance inter atomique, introduire le mot clef :

Raydem

Par défaut, il y a un recouvrement des sphères muffin-tin de 10%. Si on veut le modifier mettre le mot clef "*overlap*" suivi de la fraction de recouvrement :

Overlap
0.15 → 15% de recouvrement

Si on veut que le rayon soit déterminé par la valeur qu'il prend quand le potentiel atomique est égal au potentiel interstitiel, mettre *rmtv0* suivi de la valeur de ce potentiel (qui remplace celui défini par le mot clef *v0imp*) :

Rmtv0
-12.

Si on veut imposer le rayon pour chaque espèce chimique mettre *rmtg* suivi du rayon en Angström de chaque espèce chimique d'atome.

Rmtg
0.65
1.1

13) Continuité du potentiel au rayon muffin-tin

Pour limiter le saut en potentiel entre la zone interstitielle et les sphères muffin-tin par une interpolation linéaire sur le potentiel sur les derniers 10% du rayon mettre :

Supermuf

14) Charge atomique

Le programme donne en sortie la charge intégrée se trouvant à l'intérieur de la sphère définie par son rayon. Si on veut avoir se résultat pour un autre rayon indépendant mettre :

Rchimp → mot clef correspondant
1.2 → valeur des rayons pour chaque type d'atome
0.7

15) Longueur des lignes

Les lignes sont lues sur une certaine longueur. Quand on lit des fichiers ayant un grand nombre de colonnes (calcul de plus de 100 spectres RXS par exemple), la longueur des lignes par défaut (3020 caractères) peut être insuffisante. Pour la modifier mettre :

Length_line
4000 → nombre de caractères maximum d'une ligne

16) Résolution en état initial

Les sorties sont données résolues en état initial uniquement si le calcul est magnétique. Pour un calcul non magnétique, on peut avoir la sortie néanmoins résolu en état initial à condition d'utiliser le mot clef :

Core_resolved

Il est possible alors dans l'étape convolution de sélectionner un de ces états.

17) Espace mémoire

Pour les matériaux faiblement symétriques, il faut être intéressant de gagner un peu d'espace mémoire. On fait alors une approximation (en fait bonne) sur le calcul du potentiel. Pour cela, mettre le mot clef suivant:

Memory_save

C- Convolution

I – Introduction

Le programme *fdmnes* permet de faire:

1) la convolution par une lorentzienne des spectres d'absorption en éliminant les états occupés. Pour la diffraction anomale il effectue la sommation sur les états finaux inoccupés d'énergies différentes puis calcule l'intensité des réflexions.

2) une sommation pondérée entre diverses sorties de l'étape de calcul précédente. Cette sommation est accompagnée d'un éventuel décalage en énergie.

Cette étape du calcul peut être faite en même temps que la précédente en ajoutant seulement les mots clefs correspondants. Elle peut aussi être faite indépendamment en écrivant un autre fichier d'entrée qui ne contiendra que les mots clefs liés à la convolution. Voici un exemple:

Calculation → Pour donner le nom des fichiers contenant les spectres
g_rs43.txt → nom du fichier

Conv_out → Pour donner le nom du fichier contenant les spectres convolués
g_rs43_conv.txt → nom du fichier de sortie

Convolution → mot clef pour spécifier une forme "arctangeante" pour la convolution

Efermi → Energie de Fermi (E_F) par rapport au zéro du calcul.
-5.5

II- Mots clefs pour la convolution

1) Nom des fichiers

Le ou les fichiers d'entrée de la convolution sont les fichiers de sortie de l'étape précédente du calcul dont le nom ou les noms sont définis sous "*filout*". Quand la convolution est effectuée avec le calcul principal, il n'est pas nécessaire de respécifier ce nom. Dans le cas contraire il faut le ou les introduire avec le mot clef "*Calculation*":

Calculation → Pour donner le nom des fichiers contenant les spectres
g_rs43.txt → nom du fichier

Un autre exemple avec 2 fichiers d'entrées et des décalages en énergies :

Calculation
Fe_rs64_01.txt → nom du fichier 1
1.0 -0.2 → poids, décalage (en eV)
Fe_rs64_02.txt → nom du fichier 2

1.0 0.2 → poids, décalage

Le poids s'applique sur les spectres XANES et sur les amplitudes de diffusion anomale. En cas de calcul RXS, en seconde ligne des fichiers de sortie avant convolution se trouvent les termes de Thomson additionnés des composantes anomales des atomes non résonnants. La pondération appliquée sur ces termes est le poids divisé par la somme des poids appliqués à tous les fichiers. Ceci permet de prendre en compte la configuration moyenne pour des atomes non résonnant en substitution. Si c'est l'atome résonnant qui n'a pas un taux d'occupation de 1, il faut, en plus du poids, utiliser le mot clef "*Thomson*".

Le fichier de sortie de la convolution a par défaut le nom du fichier d'entrée avec pour suffixe "*_conv.txt*". On peut cependant imposer un nom de fichier de sortie avec le mot clef :

Conv_out
Fe_rs64_sum_conv.txt → nom du fichier convolué

Directory
C:\Documents and Settings\joly\Mes documents\xanes\xanout\v2o3

2) Niveau de Fermi

Les états en dessous du niveau de Fermi E_F sont occupés. La section efficace est donc mise à zéro, avant la convolution. Par défaut, ce niveau est mis à -5eV. Cependant, celui-ci doit en général être spécifié à l'aide du mot clef :

Efermi
-5. → Energie de Fermi (E_F) par rapport au zéro du calcul.

Le niveau de Fermi est appliqué avant décalage en énergie puisqu'en principe le décalage sert à simuler le décalage du niveau de cœur. Cependant si l'on veut l'appliquer après le décalage en énergie, il faut introduire le mot clef :

Dec

Il est aussi possible de mettre des niveaux de Fermi différents pour chaque fichier. Ceci se fait sous "*Calculation*", en mettant cette valeur en troisième colonne sous chaque nom :

Calculation → Pour donner le nom des fichiers contenant les spectres
Fe_rs64_01.txt → nom du fichier 1
1.0 0.2 -5. → poids, décalage, EFermi
Fe_rs64_02.txt → nom du fichier 2
1.0 -0.2 -5.9 → poids, décalage, EFermi

Le niveau de Fermi éventuellement spécifié dans "*Efermi*" n'est alors plus pris en compte.

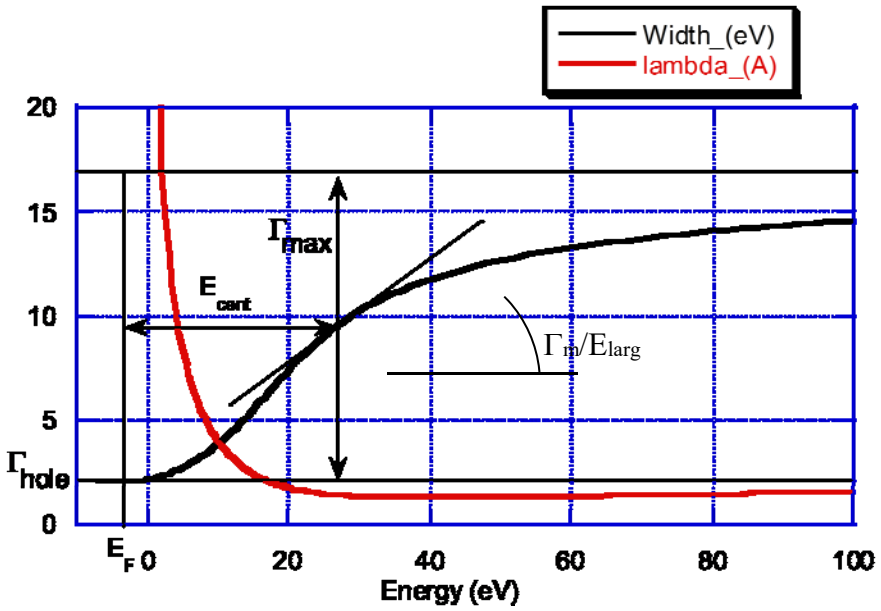
3) Largeur de convolution

La convolution à appliquer dépend de la largeur du niveau de cœur (Γ_{Hole}) et de la largeur des niveaux d'arrivée. Γ_{Hole} est déterminée automatiquement, cependant sa valeur peut être imposée par le mot clef:

Gamma_hole
2.05 → Largeur du niveau de coeur (Γ_{Hole}) en eV.

Pour avoir des valeurs différentes de Γ_{Hole} à un seuil double comme L_{23}, mettre 2 nombres à la suite :

Gamma_hole
1.5 1. → d'abord L_2 puis L_3



Il y a plusieurs façons de décrire la largeur de convolution dépendante de l'énergie. La première utilise une formule en arctangente du type :

$$\Gamma = \Gamma_{Hole} + \Gamma_m \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan\left(\frac{\pi}{3} \frac{\Gamma_m}{E_{L\arg}} \left(e - \frac{1}{e^2} \right) \right) \right)$$

avec: $e = \dfrac{E - E_F}{E_{cent}}$ où Γ_m, E_{cent} et E_{larg} sont respectivement la largeur maximum (à haute énergie) du niveau d'arrivée, le centre et la largeur de la fonction arctangeante. La pente au centre de l'arctangeante est Γ_m/E_{larg}. La courbe typique est donnée au-dessus. Une telle convolution est introduite par le mot clef :

Convolution

Les valeurs par défaut de E_{larg} , E_{cent} et Γ_m sont respectivement : 30, 30 et 15 eV. On peut les modifier avec les mots clefs :

Ecent
30. → E_{cent}

Elarg
30. → E_{larg}

Gamma_max
20. → Γ_m

Lors de la convolution, au cours de chaque intégration, c'est la largeur de l'énergie courante qui est choisie. On peut choisir plutôt la largeur du niveau d'arrivée correspondant à l'énergie du photon élastique. On intègre ainsi avec une largeur fixe. Ceci améliore les spectres XANES, l'autre méthode semblant créer un fond trop élevé dans le pré-seuil. Pour imposer néanmoins une largeur variable lors de l'intégration, mettre le mot clef :

Gamma_var

Il est aussi possible d'utiliser la formule de seah-dench pour calculer l'élargissement des niveaux d'arrivée. Dans ce cas, on a:

$$\Gamma = \frac{A\Gamma_m E_p}{\Gamma_m + AE_p} + \Gamma_{Hole}, \qquad \lambda = \frac{1}{A\sqrt{E_p}} + \frac{\sqrt{E_p}}{\Gamma_m}, \qquad \textbf{avec:} \quad E_p = E - E_F.$$

Ceci est fait avec le mot clef :

Seah
1. 20. → A,Γ_m

La largeur peut aussi s'exprimer par un simple tableau avec le mot clef "*table*":

Table
0.0 1. → Energie $(E-E_F)$ et élargissement $\Gamma(E-E_F)$
10.0 1.5
20.0 2.
30.0 3.5
100.0 5.

Si le mot clef "*Efermi*" est utilisé sans les mots clefs "*Convolution*" ou "*Seah*", la largeur de convolution est constante et égale à la largeur du niveau de coeur. Dans tous les cas, la forme de la courbe de convolution est obtenue dans un fichier bav si la convolution est faite dans le même calcul que le calcul principal. Si la convolution est faite à part, pour obtenir un fichier bavard contenant cette courbe, mettre le mot clef :

Check_conv

Pour simuler la résolution expérimentale il est aussi possible de convoluer par une gaussienne. Cette convolution est effectuée après la convolution par la lorentzienne. Pour ceci, il faut écrire :

Gaussian → mot clef
1. → largeur de la gaussienne

Cette même convolution peut servir à simuler de façon grossière l'effet des vibrations thermiques dues à la température. Ceci n'est en fait valable que pour la partie étendue du spectre. Dans ce cas on applique le principe « kr = constante » et la largeur de convolution devient proportionnelle à l'énergie. Le paramètre à écrire est l'amplitude relative de la vibration par rapport à la distance interatomique. Ceci se fait en mettant un deuxième nombre sous "*Gaussian*":

Gaussian → mot clef
1. 0.05 → largeur de la gaussienne, amplitude relative de la vibration

4) Energie de départ

Pour avoir des spectres en sortie commençant à plus basse énergie mettre :

Estart
-8. → valeur de l'énergie minimale (eV)

5) Photoémission

Avec le mot clef "*photoemission*", c'est le spectre de photoémission qui est calculé. Ceci consiste simplement à couper au dessus du niveau de Fermi et non pas en dessous comme en XANES. L'élargissement de convolution est alors indépendant de l'énergie et fixée par défaut à la largeur du trou. Cette largeur peut être réduite par l'utilisation du mot clef "*Gamma_hole*". Remarquez qu'on aura eu intérêt de faire auparavant un calcul selon le mode "green" avec un élargissement minimum (mot clef "*eimag*") d'au moins 0.1 eV, tout ceci selon une gamme d'énergie adéquat pour la photoémission.

Photoemission

6) Atténuation due aux effets multiélectroniques

Dans une approche simple, l'effet multiélectronique peut être vu comme une simple atténuation de la section efficace d'absorption ou du terme résonant en diffraction. Cette atténuation, non prise en compte par défaut, peut être introduite par le mot clef "*S0_2*". Elle est de l'ordre de 0.8.

S0_2
0.8 → valeur de l'atténuation sur l'amplitude

Si on met S0_2 = 0, en diffraction, il ne reste que le terme non résonant.

7) Sélection de la transition depuis un état initial particulier

Les fichiers de sorties de fdmnes avant convolution contiennent les spectres par transition depuis chaque état initial s'ils sont magnétiques et par seuil dans le cas contraire. Il

est possible d'effectuer la convolution sur une seule de ces composantes (en évitant ainsi leur sommation) avec le mot clef « Selec_core ». Il faut écrire dessous le numéro de l'état initial selectionné :

Selec_core
1 → Etat initial sélectionné numéro 1. Pour un seuil K résolu en spin, cela correspond au $1s_{1/2}$, c'est-à-dire un état purement spin down, le numéro 2 correspond au spin up.

III- Mots clefs spécifiques à la diffraction résonante

1) Scan azimutal

En cas de scan azimutal il faut aussi donner le nom des fichiers d'entrée correspondants (de type *_scan.txt*) et éventuellement le nom du nouveau fichier de sortie. Ceci se met après le mot clef "*scan_file*":

Scan_file
Fe_rs64_01_scan.txt → nom du fichier d'entrée dafs 1
Fe_rs64_02_scan.txt → nom du fichier d'entrée dafs 2

Scan_conv
Fe_rs64_scan_conv.txt → nom du fichier de sortie contenant les scans convolués

Si la convolution est faite avec le même fichier d'entrée que l'entrée « principale », et que l'on veut aussi convoluer les fichiers scans, il n'est pas nécessaire de préciser le nom de ceux-ci puisqu'ils sont connus du programme. Il suffit alors de mettre le mot clef « *scan* » sans rien derrière :

Scan

Pour définir un répertoire de travail mettre le mot clef "*directory*" suivi du nom du répertoire avec à la fin le séparateur (/ ou \) :

2) Thomson

Pour ne pas tenir compte du terme de Thomson f_0 (comme si la raie était interdite) mettre:

Forbidden

Il peut être utile d'imposer une valeur particulière pour la somme des composantes non résonantes (de Thomson) et des termes anomaux des autres atomes. Ceci est par exemple le cas lors de taux d'occupation non égal à 1. C'est-à-dire de $\sum_a p_a\left(f_{0a} + f'_a + if''_a\right)e^{i\vec{Q}.\vec{R}_a}$, avec f'_a et f''_a considérés seulement pour les autres espèces chimiques et où p_a est le taux d'occupation du site a. Ces termes complexes constants dans toute la gamme d'énergie sont introduits à l'aide du mot clef :

Thomson
1.1670478E+02 1.0583769E+02 1.1477827E+02 -8.2670689E+01

Dans la seconde ligne se trouvent ces termes, ici pour 2 réflexions. Ils remplacent les valeurs calculées par le programme et se trouvant à la deuxième ligne des fichiers de sortie.

3) Obtenir f' et f"

Pour avoir les valeurs de f' et f", utiliser le mot clef :

Fprime

Dans le fichier de sortie, pour chaque réflexion, il y a alors 3 colonnes, f', f" puis intensité. L'intensité correspond à celle de la maille, f' et f" sont pour un atome de la maille. f' contient aussi f_0. Pour avoir seulement f', mettre aussi le mot clef "*forbidden*".

Il est aussi possible d'obtenir les f' et f" atomique (mais dans le solide) sans calcul RXS. Pour cela, le plus simple est d'effectuer le calcul principal avec le mot clef "*spherical*". Dans une deuxième étape on convolue avec le mot clef " fprime" le fichier de sortie correspondant : "…_sph_atom1.txt".

Pour avoir les valeurs de f' et f" atomique (atome isolé) :

Fprime_atom

Les valeurs de f' et f" atomiques se trouvent alors dans le fichier de sortie « bav », éventuellement crée à ce moment là si la convolution ne suit pas le calcul principal.

4) Obtenir d'autres conditions de polarisation

Quand le calcul principal a été effectué pour toutes les réflexions avec les polarisations successivement σσ, σπ, πσ et ππ, il est possible dans l'étape « convolution » de calculer l'intensité des spectres pour d'autres conditions de polarisation. Pour obtenir les intensités correspondantes à des polarisations incidence circulaires droites et gauches, ajouter le mot clef :

Circular

On peut aussi obtenir l'intensité correspondant à n'importe quelles valeurs de parametres de Stokes (S1= +/-1 sigma et pi, S2 diagonal, S3 = +1(-1) circulaire droite (gauche)) avec ou sans analyseur. Par exemple sans analyseur, on écrit:

Stokes
0 0 1 → S1, S2, S3
0 0 -1
0 0.31 0.95
0 0.31 -0.95

Stokes
0 0 1 30 50 → S1, S2, S3, angle de rotation et angle de Bragg de l'analyseur

Si l'angle de Bragg de l'analyseur n'est pas spécifié, il est suppose parfait, c'est à dire égal à 45°:

Stokes
0 0 1 30 → S1, S2, S3, angle de rotation de l'analyseur (0 = σ, 90 = π)

On peut alors spécifier le nom des colonnes dans le fichier de sortie pour faciliter l'identification de chaque condition de polarisation:

Stokes_name
no_name → default name
no_name
+00+31+95 → name appearing in the first line, in the corresponding column
+00+31-95

5) Corrections

Il est possible de faire une double correction d'absorption, correspondant à une mesure effectuée seulement au maximum de la « rocking curve » et donc non intégrée sur celle-ci. Pour cela, mettre le mot clef :

Double_cor

Cette correction n'est effective qu'en présence de *self_abs* ou *Full_self_abs*. Il y a alors dans les fichiers de sortie après convolution une troisième colonne commençant par 'Id' et qui contient l'intensité doublement corrigée.

Une autre correction est possible pour tenir compte d'une couche morte, ou désordonnée en surface, ne participant pas à la diffraction, mais atténuant le signal lors de sa traversée en entrée et sortie. Ceci est pris en compte par le mot clef :

Dead_layer
150 → épaisseur en Angström de la couche morte.

Cette correction s'effectue durant la partie convolution du calcul.

Par défaut, le pas du scan azimutal est de 2°. Pour le modifier, utiliser :

D- Optimisation des paramètres

Il est possible de comparer les calculs à des spectres expérimentaux à l'aide de facteurs de confiances ou distances métriques. Les distances métriques pour comparer les spectres individuels théoriques ($f_{th}^{(i)}$) aux spectres expérimentaux ($f_{\exp}^{(i)}$) sont données par :

$$D_1^{(i)} = \tfrac{1}{2}\int \left| \frac{1}{c_{th}^i} f_{th}^{(i)}(e) - \frac{1}{c_{\exp}^i} f_{\exp}^{(i)}(e) \right| de ,$$

$$D_2^{(i)} = \tfrac{1}{2}\int \left| \frac{1}{c_{th}^i} F_{th}^{(i)}(e) - \frac{1}{c_{\exp}^i} F_{\exp}^{(i)}(e) \right| de ,$$

avec à chaque fois le facteur de normalisation: $c = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} f(e) de$

Les *F* sont les intégrales des *f*. Le R facteur (ou facteur de confiance) est un facteur conventionnel (voir E. Zanazzi and F. Jona, Surf. Sci. 62, 61 (1977)) donné par :

$$R_X^{(i)} = \tfrac{13}{6} \frac{\sum_e \left| c_i f_{th}^{(i)}(e) - f_{\exp}^{(i)}(e) \right|^2}{\sum_e \left| f_{\exp}^{(i)}(e) \right|^2}, \quad \text{avec } c_i \text{ tel que: } \frac{\partial R_X^{(i)}}{\partial c_i} = 0$$

Enfin pour les n spectres, on obtient les distances métriques et R facteur totaux avec:

$$D_{1,2} = \sum_{i=1,n} p_i D_{1,2}^{(i)} \qquad \text{et} \qquad R_X = \tfrac{6}{13}\left(\tfrac{3}{2n} + \tfrac{2}{3}\right) \sum_{i=1,n} p_i R_X^{(i)}$$

où les p_i sont les poids relatifs pour chaque spectre "i" donnés par : $p_i = \frac{E_{\max}^{(i)} - E_{\min}^{(i)}}{\sum_{j=1,n} E_{\max}^{(j)} - E_{\min}^{(j)}}$

Il est possible de faire varier certains paramètres afin d'optimiser l'accord entre expérience et calcul. Les résultats sont alors donnés dans une grille multi-dimensionnelle de paramètres. Les valeurs des métriques distances sont données dans un fichier de sortie spécial. Par défaut pour un calcul complet, il a le nom de la sortie conventionnelle de fdmnes avec en plus le suffixe *_fit.txt*. Pour un calcul commençant à la convolution, le nom par défaut est *fdmfit_out.txt*. Ce nom peut être modifié en utilisant un mot clef.

Pour effectuer tout ce travail, il faut ajouter certains mots clef :

Experiment → Mot clef précédant le ou les noms des fichiers contenant les spectres
Nom_exp expérimentaux

Gen_shift → Décalage minimum et maximum en énergie entre le calcul et
7108 7114 21 l'expérience et nombre de valeurs de la grille à tester.

Metric_out → Nom du fichier de sortie contenant les valeurs des distances
File_name_fit.txt métriques

Parameter → Mot clef précédent chaque groupe de paramètres corrélés
Par_Gamma_max → Mot clef pour designer le paramètre Γ_m de la convolution
15. 25. 5 → Première et dernière valeurs et nombre de valeurs

Parameter
Par_Posx → Mot clef pour designer le paramètre position selon x
-0.05 0.05 3 1 → Première et dernière valeurs, nombre de valeurs, et numéro de l'atome
Par_Posy
-0.05 0.05 3 1

Dans l'exemple au dessus les paramètres Posx et Posy de l'atome 1 sont complètement corrélés. On déplace donc l'atome selon la diagonale.

Les paramètres possibles à optimiser sont :

Pour la convolution :

Par_ecent → Energie centrale de l'arctangeante
Par_elarg → Energie d'élargissement de l'arctangeante
Par_efermi → Energie de Fermi
Par_gamma_hole → Largeur du trou
Par_gamma_max → Largeur maximale des niveaux d'arrivées
Par_gauss → Largeur de la gaussienne
Par_shift → Valeur du décalage en énergie
Par_weight → Poids
Par_aseah → Valeur du premier paramètre de Seah-dench

Pour le calcul des spectres :

Par_a → Contraction ou dilatation du paramètre de maille a en %
Par_b → Contraction ou dilatation du paramètre de maille b en %
Par_c → Contraction ou dilatation du paramètre de maille c en %
Par_abc → Contraction ou dilatation générale en %
Par_anga → Valeur de l'angle de la maille α
Par_angb → Valeur de l'angle de la maille β
Par_angc → Valeur de l'angle de la maille γ
Par_poporb → population d'une orbitale
Par_posx → position selon x d'un atome
Par_posy → position selon y d'un atome
Par_posz → position selon z d'un atome
Par_occup → taux d'occupation d'un atome
Par_dposx → écart de la position selon x d'un atome par rapport à la position initiale
Par_dposy → écart de la position selon y d'un atome par rapport à la position initiale
Par_dposz → écart de la position selon z d'un atome par rapport à la position initiale
Par_theta → position selon θ d'un atome en coordonnées sphériques
Par_phi → position selon ϕ d'un atome en coordonnées cylindriques ou sphériques

Sous chaque paramètre doit se trouver la première et la dernière valeur du paramètre suivi du nombre de valeurs.

Sous les paramètres Par_posx, Par_posy, Par_posz, Par_theta, Par_phi, Par_occup doit se trouver en 4ème position le numéro d'atome.

Sous le paramètre Par_poporb doit se trouver en 4ème position le numéro de l'orbitale compté dans l'ordre sous le mot clef "*atom*".

Sous les paramètres Par_shift et Par_weight doit se trouver en 4ème position, le numéro de fichier où s'applique le paramètre.

Par exemple pour simuler un échange de charge entre 2 atomes (titane et oxygène), il faudra écrire :

Atom
22 3 2 2. → orbitale 3d du titane initialement peuplée avec 2 électrons
8 2 1 4. → orbitale 2p de l'oxygène initialement peuplée avec 4 électrons

Parameter
Par_poporb
2. 0. 3 1 → La première orbitale sous "*Atom*" est la 3d du titane.
Par_poporb
4. 6. 3 2 → La deuxième orbitale sous "*Atom*" est la 4p de l'oxygène.

Par défaut les distances métriques sont calculées sur toute la gamme d'énergie intersection entre les gammes d'énergie expérimentale et théorique. Il est cependant possible de couper les parties à basse ou haute énergie par les mots clefs :

Emin
-10 → Energie minimum pour tous les spectres

Emax
100. → Energie maximum pour tous les spectres

Il est possible d'avoir des valeurs différentes pour chaque spectre :

Emin
-10. -5. -20. -20. → Energie minimum pour chaque spectre

Emax
45. 100. 100. 100. → Energie maximum pour chaque spectre

Si l'énergie des spectres expérimentaux est en keV et non pas en eV, il suffit de mettre le mot clef :

Kev

Quand il y a plusieurs spectres à comparer simultanément, il faut que dans le calcul, ils se trouvent dans le même fichier de sortie. Il faut alors spécifier la colonne qui contient le spectre calculé et l'associer au bon fichier expérimental. Ceci est fait en ajoutant une ligne après chaque nom de fichier expérimental qui contiendra le numéro de la colonne. S'il y a 2 nombres, le premier est le numéro de la colonne du fichier expérimental, le second le numéro de colonne du fichier contenant le calcul. S'il n'y a aucun nombre, cela sous entend que les spectres expérimentaux et théoriques sont en deuxième colonne, la première étant l'énergie. Exemple :

Experiment → Mot clef
Nom_exp_1.txt → Nom du fichier contenant le 1er spectre expérimental
2 → Numéro de la colonne du fichier de sortie du calcul correspondant
Nom_exp_2.txt → Nom du fichier contenant le 2ème spectre expérimental
3 → Numéro de la colonne du fichier de sortie du calcul correspondant
Nom_exp_2.txt → Nom du fichier contenant le 3ème spectre expérimental

4 3 → Numéro des colonnes du fichier expérimental *Nom_exp_2* puis du fichier contenant le calcul

Par défaut, trois facteurs de confiance sont utilisés. Un quatrième « Rxg » peut-être aussi calculé. Il est identique à Rx mais avec un unique facteur de normalisation entre expérience et calcul. Dans le cas où il n'y a qu'un spectre, Rxg devient équivalent à Rx. Pour utiliser ce facteur de confiance, mettre le mot clef :

Rxg

E- Extraction des Scans et Spectres DAFS

Quand on réalise un calcul DAFS avec dépendance azimutale (scan), le fichier de sortie après convolution contient pour chaque réflexion demandée les intensités à tous les angles azimutaux et toutes les énergies. Il est généralement commande d'extraire de ce très gros fichier des spectres à des azimuts donnés ou des courbes en fonction de l'angle azimutal à des énergies données. Ce module sert à ceci et contient typiquement les entrées suivantes :

!Indata file for FDMNES, Selection part

Selec_inp → mot clef pour le nom du fichier d'entrée (sortie de convolution)
xanout/fe3o4/2008_bland/cc_1221_1221_orig_1m10_scan_conv.txt

Selec_out → mot clef pour le nom du fichier de sortie
xanout/test/fe3o4_scan_selec_conv.txt

Energy → mot clef pour l'énergie sélectioné pour le scan
4. → valeur de cette énergie en eV.

Reflection → Mot clef pour la sélection des réflexions
2 5 6 9 → numéro de ces réflexions

End

C'est un scan azimutal qui sera extrait à l'énergie donnée sous le mot clef "*Energy*". Au contraire s'il n'y a pas le mot clef "*Energy*', on peut sélectionner le spectre qui sera extrait à l'azimut donnée sous le mot clef "*Azimuth*"

Azimuth
30. → Valeur de l'azimut sélectionné

Il est possible d'avoir plusieurs réflexions à une énergie (ou une azimut). Il est aussi possible d'avoir plusieurs énergies pour une seule réflexion ou plusieurs angles azimutal pour une seule réflexion :

Energy
4 7.5 → Energies sélectionnées pour les scans

Reflection
2 → réflexion numéro 2 sélectionnée

ou :

Reflection
2 → réflexion numéro 2 sélectionnée

Azimuth
30. 60. 90. → Azimut sélectionné

Sans le mot clef « *Reflection* », toutes les réflexions sont données si on ne demande qu'une énergie ou qu'un angle azimutal.

F – Multiplication d'une maille

FDMNES contient un outil pour fabriquer la liste des atomes d'une maille surstructure à partir de la liste des atomes d'une maille simple. Cela peut servir de base pour fabriquer la maille correspondant à un abaissement de symétrie ou à un ordre magnétique.

Exemple :

Filout → Fichier de sortie dans lequel se trouvera la maille de surstructure
xanout/test_stand/mult_out

Mult_cell → Facteurs multiplicatifs selon a, b et c
2 2 1 → Ici on construit la maille originelle (2a, 2b, c)

Atomic_nu → Numéro atomique correspondant aux types d'atome sous « *Unit_cell* »
26 38 33

Unit_cell → Pour introduire la maille élémentaire originale
3.92430 3.92430 12.36440 90. 90. 90. → a, b, c, α, β, γ
1 0.50000 0.00000 0.25000 → liste de tous les atomes de la cellule élémentaire
1 0.00000 0.50000 0.25000
1 0.50000 0.00000 0.75000
1 0.00000 0.50000 0.75000
2 0.00000 0.00000 0.00000
2 0.50000 0.50000 0.50000
3 0.00000 0.00000 0.36000
3 0.00000 0.00000 0.64000
3 0.50000 0.50000 0.86000
3 0.50000 0.50000 0.14000

End

La maille élémentaire originelle est introduite par le mot clef « *Unit_cell* » sous laquelle se trouve les paramètres de maille et angles, puis la liste de tous les atomes de la cellule élémentaire. En première colonne se trouve soit le numéro atomique, soit le numéro de type d'atome dont le numéro atomique est donné sous le mot clef « *Atomic_nu* » .

G - FDMX User's guide

FDMX is an extention from J. Bourke and C. Chantler, University of Melbourne, Australia. When using it please cite:

J. D. Bourke, C. T. Chantler, Phys. Rev. Lett. **104**, 206601 (2010).

FDMX is an enhanced approach to calculating both XANES and XAFS spectra using the finite difference method and the core routines of FDMNES. The easiest way to use FDMX is to simply include the keyword ***fdmx*** in your regular input file, and the code will automatically optimize computational parameters to ensure accuracy over a wide energy range. FDMX will process the spectrum to include thermal effects and electron/hole lifetimes, and add background absorption from more loosely bound electrons. The code is currently designed for use with K-edge calculations only, however most functionality will also work with other edges (note keywords for hole widths and background absorption). Additional (optional) controls for FDMX are possible with specific keywords.

As calculations using FDMX may take several hours, particularly for structures with few or no axes of symmetry, it is strongly recommended that you compile and run the code using the MUMPS libraries.

fdmx

Activates FDMX computation and optimization of parameters with respect to energy, allowing for accurate EXAFS spectra, and triggers the processing routine at the end of the calculation. When this keyword is used, *the Radius keyword is no longer required.*

fdmx_proc

Use to activate a post-processing routine from FDMX, implementing thermal, inelastic scattering, background, and other effects without explicitly calculating the absorption spectra. This requires an existing output file with absorption cross sections from a previous calculation.

Efermi
4.0 ! Val

Similar to the keyword for ***convolution*** in FDMNES, this will suppress transitions below the nominated Fermi level, expressed in eV. Some absorption will still be possible below this level due to the hole width and IMFP effects, and background absorption from other edges. **Use of this keyword is strongly recommended.**

Radius
8.3 100. 7. 250. 5. 400. 4. ! *Val, En, Val ...*

Allows the user to specify how the cluster radius changes with energy. By default when using fdmx procedure, the radius is set (as above) to 8.3 Å for energies up to 100 eV, then 7 Å for energies up to 250 eV, then 5 Å etcetera. Using a high or constant radius at high energies may result in very long calculations, while low radii will cause XANES and XAFS structure to be missing.

adimp
0.24 0. 100. 0.20 250. 0.16 400. 0.12 500. 0.08 ! *Val, En, Val ...*

Allows the user to specify how the inter-point distance (grid density) changes with energy. By default, the inter-point distance is set (as above) to 0.25 Å for energies up to 0 eV, then 0.22 Å for energies up to 10 eV, then 0.18 Å etcetera. Using a high or constant inter-point distance at high energies may produce inaccurate results, while low values will lead to long calculations.

Gamma_hole
2.3 ! *Val*

By default, FDMX will include a core-hole relaxation based on K-shell tabulations from Scofield and Kostroun (Z=21-50) and "B" (Z=51-100)? Alternatively one may provide an explicit core-hole lifetime (in eV) with the keyword ***Gamma_hole*** or suppress this effect by using the keyword:

nohole

It is required that you use either ***Gamma_hole*** or ***nohole*** for calculations involving edges other than K.

IMFPin
imfpdatafile.txt ! *Filename*

By default, FDMX will include photoelectron lifetime broadening based on the electron inelastic mean free path (IMFP) of the absorbing material. For elements the IMFP values are tabulated from optical data model calculations, while for compounds they are estimated using the TPP-2M equation. Users may instead include their own IMFP values with the ***IMFPin*** keyword followed by a filename that contains IMFPs in the format:

En Val

where *En* is in eV and *Val* is in Å. Alternatively, IMFPs can be calculated directly from optical energy loss data (i.e. optical ELFs), which may be obtained from band structure packages such as WIEN2k (in WIEN2k this data is obtainable using the *optic* routines and is output to a file named *case.eloss*). To use ELF data to compute the IMFP, use the keyword:

ELFin
elfdatafile.txt

where the data is formatted the same as for an IMFP input file, excepting that the values are unitless. The use of ***ELFin*** will overwrite other IMFP values up to the maximum energy of the ELF provided (or 120 eV, whichever is lower), after which default IMFP values will be used. By default, the IMFP is calculated from the ELF using a Lindhard (fast) representation of the dielectric function. However, it is recommended that you use an additional keyword for a Mermin representation:

Mermin
1 ! Val

The number following the ***Mermin*** keyword specifies an iteration value, with 0 corresponding to a Lindhard representation, 1 to a standard Mermin representation (recommended), and higher values to successive iterations of a self-consistent Mermin model. This calculation may take some hours, and iteration values higher than 3 will not normally be useful for XAFS. For more information see Bourke & Chantler, *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 314 (2015).

Use of the ***ELFin*** keyword will generate an additional output file with the extension _ELF.txt containing the energy- and momentum-dependent ELF of the system. Use of ***Mermin*** without ***ELFin*** will produce no effect.

noIMFP

Use to omit the effects of photoelectron lifetime, and hence represent an infinite IMFP.

Tmeas
298 ! Val

Use to define the temperature, in Kelvin, at which the absorption is being calculated. This value will affect the Debye-Waller Factor, and is set to 0 by default.

TDebye
345 ! Val

Use to define a Debye temperature (in Kelvin). This is strongly recommended for compound structures.

DWfactor
0.13 ! Val

Use to define an effective Debye-Waller factor (in Å). By default, this will otherwise be calculated based on the dominant oscillators contributing to the high energy XAFS spectrum.

noDW

Use to omit thermal effects – effectively a zero Debye-Waller factor.

noBG

By default, FDMX will include background absorption from more loosely bound electrons (i.e. L, M edges etc). Use this keyword to omit such contributions. Note that the background absorption currently only works properly for K-edge calculations, and therefore for other edges this keyword is required.

For comparison with experimental data, it is useful to define an extra function to address the edge jump discrepancy (triangle effect). This function comes in two flavours, and is implemented by the following relation:

$$\mu_0(E) \rightarrow \mu_0(E)(1 + f(E))$$

where μ_0 is the atomic (or atom-like) background absorption.

Victoreen
0.8 0.4 ! Val A, Val B

Adds a background function from the Victoreen Equation with *A* and *B* parameters following:

$$f(E) = A\left(\frac{E_0^3}{E^3}\right) + B\left(\frac{E_0^4}{E^4}\right)$$

This applies to all energies above the absorption edge E_0. A+B provides the relative edge jump correction, while A/B controls the rate of decay.

Expntl
0.1 100. ! Val A, Val B

Adds a background function of an exponential form with *A* and *B* parameters following:

$$f(E) = Ae^{-\frac{(E-E_0)}{B}}$$

This applies to all energies above the absorption edge E_0. A provides the relative edge jump correction, while *B* controls the rate of decay.

cm2g

Output results in units of cm^2/g instead of Mbarn.

H – Diffraction 2D

FDMNES peut simuler les expériences de diffraction résonante 2D. Les sorties correspondantes sont des réflexions (*h,k,l*) avec des indices non entiers. La surface est supposée perpendiculaire au plan (*a,b*). La cellule unitaire doit donc parfois être spécialement écrite. Noter que *c* n'est pas nécessairement perpendiculaire à la surface.

La surface à simuler doit contenir un film d'une épaisseur à définir. Les atomes résonants ne sont que dans ce film. Pour que FDMNES comprenne qu'il exécute un calcul de diffraction 2D, le fichier d'entrée doit contenir le mot clef "*Film*".

En option, le film le film peut être mis sur un substrat et recouvert d'une couche de protection. Les 3 elements du système participent alors à la diffusion.

Film

Mot clef établissant une simulation de diffraction 2D par un film.

Film_thickness

75

Epaisseur du film avec sa valeur en Angström. La périodicité selon *c* est appliquée jusqu'à cette valeur, avec éventuellement un nombre non entier de cellules élémentaires. Sans ce mot clef, l'épaisseur correspond à tous les atomes selon c, sans périodicité.

Film_roughness

4.

Rugosité du film avec sa valeur en Angström. La fonction erfc(z) est appliquée. Noter qu'en cas de couche de protection, la même rugosité est appliquée à la couche inférieure de cette couche.

Un substrat peut être pris en compte avec le mot clef :

Bulk ! Structure du substrat
8.1724 8.1724 4.0862 90. 90. 90. = a, b, c, alpha, beta, gamma
47 0.0 0.0 0.0 ! Z, x, y, z
47 0.5 0.5 0.0
47 0.5 0.0 0.5
47 0.0 0.5 0.5

La distance entre le plan atomique supérieur du substrat et le premier plan du film est par défaut égal à la somme des rayons atomiques correspondant. Ceci peut être modifié par le mot clef :

Film_shift

0. *0. 3.5* ! x, y, z

Les 2 premières valeurs sont les shifts x et y en unités réduite. La troisième est le shift selon *c* en Angström.

Film_shift

1. *0. 3.5 45.* ! x, y, z, angle

Un 4ème nombre peut être ajouté. Il correspond alors à l'angle e, degrés entre les axes a du film et du substrat. Ceci peut être utile par exemple en cas de croissance épitaxiale avec l'axe a du film correspondant à la diagonale (a,b) du substrat.

Par défaut, l'atome du bas du film, au-dessus du substrat est celui définit par le plus bas z sous le mot clef "Crystal". Ceci peut être change en définissant un nouveau zéro, en unité réduite. Les atomes avec z inférieur à cette valeur sont simplement décalés de +1.

Film_zero
0.249 → L'atome du bas sera le premier avec z > 0.249. L'empilement est alors comme d'habitude.

Pour avoir le dernier plan atomique du substrat à une distance différente des plans interatomiques, utilise le mot clef :

Bulk_layer
0.9 → terme multiplicatif sur la distance interatomique de volume.

De la même façon, une couche de protection peut venir par-dessus le film:

Cap_layer
2.8837228875 2.8837228875 7.0636496 90. 90. 120.
79 0. 0. 0. 1. ! La dernière valeur est le taux d'occupation
79 0.6666666667 0.3333333333 0.3333333333 1.
79 0.3333333333 0.6666666667 0.6666666667 1.

Cap_thickness
17.1

Cap_roughness
17.1

Un désordre de type Debye en Angström peut être pris en compte avec:

Cap_disorder
2.0

Par défaut la distance entre film et couche est égale à la somme des rayons atomiques. On peut le modifier avec :

Cap_shift
3.0

Les (h, k, l) peuvent être écrites dans le fichier d'entrée comme d'habitude.
Il est aussi possible d'obtenir des scans selon les tiges de troncature en écrivant:

DAFS
0 0 0.04 0.04 8.16 1 1 0. ! h, k, l_{min}, l_{step}, l_{max}, sigma, sigma, azimuth
0 0 8.18 0.002 8.24 1 1 0.
0 0 8.28 0.04 10.00 1 1 0.

Il y a alors un scan le long de la tige depuis l_{min} jusqu'à l_{max}.

Noter que *h* et *k* peuvent être non entier (*a,b*) si les périodicités du film et du substrat sont rationnelles (et non égales).

Il peut être intéressant dans la partie convolution du calcul d'obtenir non seulement les spectres mais aussi des scans à des énergies particulières de la tige de troncature. Pour obtenir le fichier de sortie correspondant (avec l'extension "_tr"), écrire:

Transpose_file
15. 17.
Le nouveau fichier est la simple transpose du fichier contenant les spectres, en sélectionnant ici les énergies 15 et 17 eV.

Par défaut, les indices (*h,k,l*) sont ceux de la maille du substrat. On peut les faire correspondre à la maille du film avec le mot clef :

hkl_film

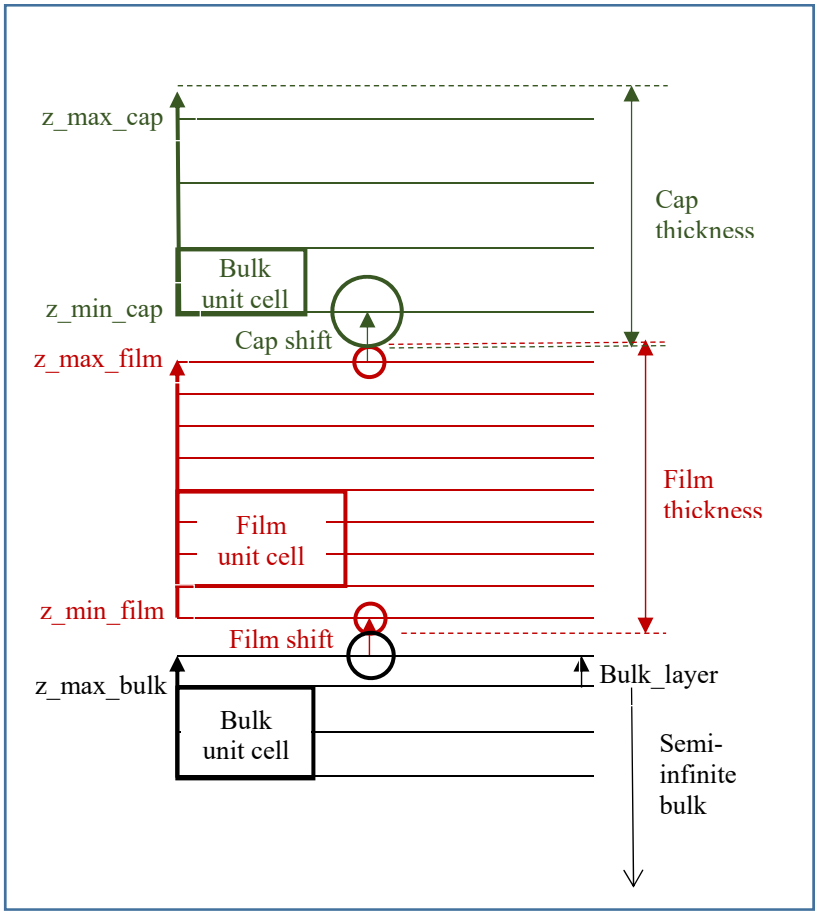


Fig. Film with cap and semi-infinite bulk
Default : cap and film shift = sum of atomic radii
Cap and Film thickness used = z_max – z_min + ½ (top inter layer + bottom inter layer)

Liste des mots clefs de *fdmnes*

Absorber	16, 38, 40	Dec	51
Adimp	46	Delta_E_conv	29
All_nrixs	21	Dilatorb	32
Allsite	39	Dip_rel	19
Ang_spin	27	Dipmag	18
Atom	15, 26, 31, 59	Directory	50
Atom_conf	16	Doping	20
Atomic_nu	63	Double_cor	56
Axe_spin	27	Dpos	37
Azimuth	61	E1E2	18
Base_spin	43	E1E3	18
Basecomp	43	E1M1	18
Bulk	69	E2E2	18
Bulk_layer	70	E3E3	18
Calculation	49	Ecent	52
Cap_disorder	70	Edge	18
Cap_layer	70	Efermi	50
Cap_roughness	70	Eimag	34
Cap_shift	70	Elarg	52
Cap_thickness	70	Emax	59
Cartesian	37	Emin	59
Center	35	End	11
Center_abs	35	Endjump	41
Check	42	Energpho	18
Check_all	42	Energy	61
Check_coabs	42	Epsii	40
Check_conv	52	Estart	53
Check_mat	42	Etatlie	45
Check_pot	42	Excited	45
Check_sph	42	Experiment	57, 59
Chemin	39	Extract	38
Chlibre	33	Extractpos	38
Circular	55	Extractsym	38
Clementi	31	Film	69
Comment	41	Film_roughness	69
Conv_out	50	Film_shift	69
Convolution	49, 51	Film_thickness	69
Core_resolved	48	Film_zero	70
Crystal	13, 27, 31	Filout	13, 63
Crystal_p	15	Flapw	39
Crystal_t	15	Flapw_n	40
Dafs	22, 69	Flapw_n_p	40
Dafs_exp	22	Flapw_psi	37
Dead_layer	56	Forbidden	54
Density	36	Fprime	55
Density_comp	36	Fprime_atom	55
Density_all	36	Full_self_abs	24

Gamma_hole 52
Gamma_var 52
Gamma_max 52
Gaussian 52
Gen_shift 57
Green 18
Hedin 38
hkl_film 71
Hubbard 29
Iord 46
Jump 41
Kev 59
Length_line 48
Lmax 46
Lmax_nrixs 21
Lmaxfree 46
Lmaxso 46
Lminus1 35
Lplus1 35
M1M1 18
Magnetism 26
Memory_save 48
Metric_out 57
Molecule 13, 32
Molecule_t 15
Muffintin 45
Mult_cell 63
N_self 28
No_check 39
No_E1E1 18
No_E1E2 18
No_E1E3 18
No_E2E2 18
No_Fermi 28
No_res_mag 25
No_res_mom 25
Noncentre 35
Nonexc 45
Nonrelat 26
Normaltau 45
Norman 47
Nrato 40
NRIXS 21
Octupole 18
Old_zero 30
One_run 41
Overad 37
Overlap 47
P_self 29
P_self_max 29
Parameter 57
Perdew 33
Photoemission 53
Polarize 19
Quadrupole 18
R_self 28
Range 17
Rangel 17
Raydem 47
Radius 13
Rchimp 48
Reflection 61
Relativism 26
Rmtg 47
Rmt 46
Rmtv0 47
Rotsup 38
RPA 30
Rpotmax 34
Rxg 60
RXS 22
Rydberg 35
S0_2 52
Scan 54
Scan_conv 54
Scan_file 54
SCF 28
SCF_exc 29
SCF_mag_free 29
Screening 32
Seah 52
Selec_core 54
Selec_inp 61
Selec_out 61
Self_abs 24
Spgroup 14
Sphere_all 37
Spherical 36
Spinorbite 26
Step_azim 25
Stokes 55
Stokes_name 56
Supermuf 49
Sym 42
Symsite 43
Table 52
TDDFT 30
Thomson 53
Trace 35
Transpose_file 71

Unit_cell 63
V0imp 33
Vmax 34
Xalpha 33
Xan_atom 41
Z_absorber 17
Zero_azim 23