





Les spectroscopies d'absorption X

Yves Joly

yves.joly@neel.cnrs.fr
Institut Néel, CNRS & UGA,
BP 166
38042 Grenoble Cedex 09, France

Décembre 2016

Avant-propos

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

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

où x est l'épaisseur traversée et μ le coefficient d'absorption linéaire.

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

Ce document traite donc de la théorie et de la simulation des spectroscopies associées à l'absorption du rayonnement électro-magnétique. Il est sans doute assez compliqué à lire car il est essentiellement composé de mes notes. J'y écris tout ce que je comprends sur le sujet.

Les phénomènes entrant en jeu dépendent fortement de la longueur d'onde des photons et on s'intéressera essentiellement à la gamme des rayons X allant typiquement de la centaine d'électron-Volt à 10000 électron-volts. Cette gamme recouvre la plupart des seuils d'ionisations des éléments où un électron subit une transition depuis un niveau dit « de cœur » vers un état libre. Les expériences sont la plupart du temps réalisées sur des synchrotrons.

Le premier chapitre décrit les phénomènes physiques généraux, le deuxième concerne les équations, ou la théorie générale de l'absorption X. Le troisième chapitre traite de la diffraction résonante, le quatrième décrit deux techniques particulières pour simuler les spectres d'absorption X selon une théorie monoélectronique. Le cinquième chapitre montre l'application de la DFT d épendante du temps à ces spectroscopies. A la fin, il y a aussi une application selon les mêmes théories pour l'optique. Elle est assez prospective.

Table des matières

A- Généralités

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

B- Equations générales des spectroscopies d'absorption X

B-1) Introduction
B-2) Interaction rayonnement-matière
B-3) Opérateur de transition
B-4) Expressions du XANES et de la diffraction résonantes
B-5) Etats finals f
B-6) Etats initiaux g
B-7) Règles de sélection
B-8) Application au calcul du XANES
B-9) Approche tensorielle
B-10) Tenseurs sphériques
B-11) Conclusion

C- La diffraction résonante

C-1) Introduction
C-2) Contributions non résonantes
C-3) Contributions anomales

D- Calcul des états finals

D-1) Le potentiel
D-2) Solution atomique
D-3) La méthode des différences finies
D-4) La théorie de la diffusion multiple

E- Calculs en TD-DFT

F- Optique

Annexe

Constantes

A – Généralités

A-1) Absorption X et interaction rayonnement - matière

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

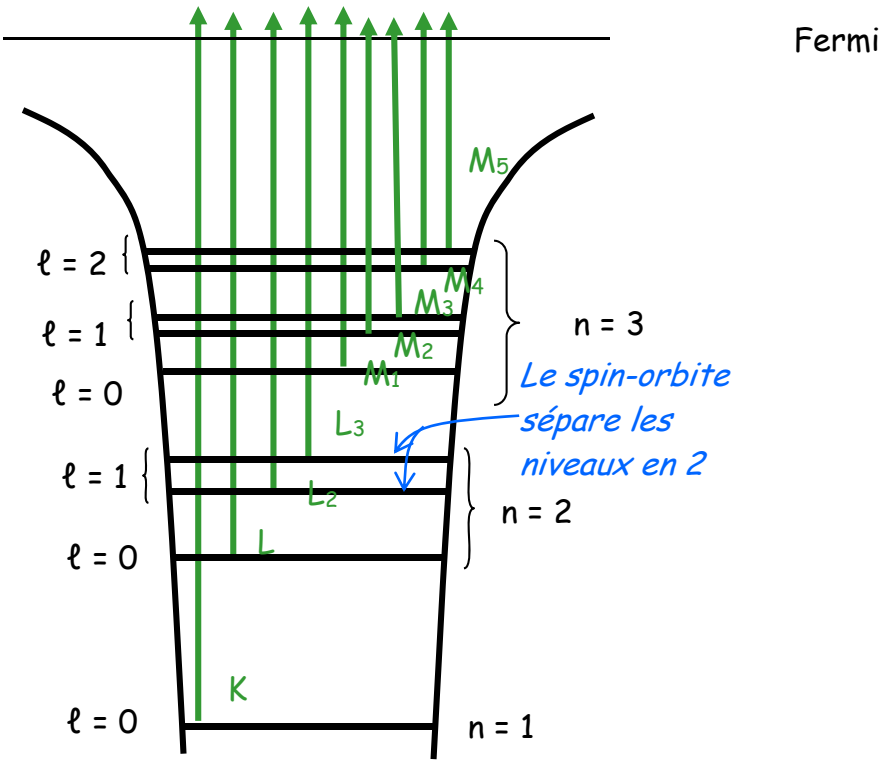


Fig. 1 – Les différents seuils d'absorption

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

	Z	K	L_1	L_2	L_3	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5
H	1	13.6								
C	6	284.2	37.3							
O	8	543.1	41.6							
V	23	5465	626.7	519.8	512.1					
Fe	26	7112	844.6	719.9	706.8	91.3	52.7	52.7		
Cu	29	8979	1096.7	952.3	932.7	122.5	77.3	75.1		
Ag	47	25514	3806	3524	3351	719.0	603.8	573.0	374.0	368.3
U	92	115606	21757	20948	17166	5548	5182	4303	3728	3552

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

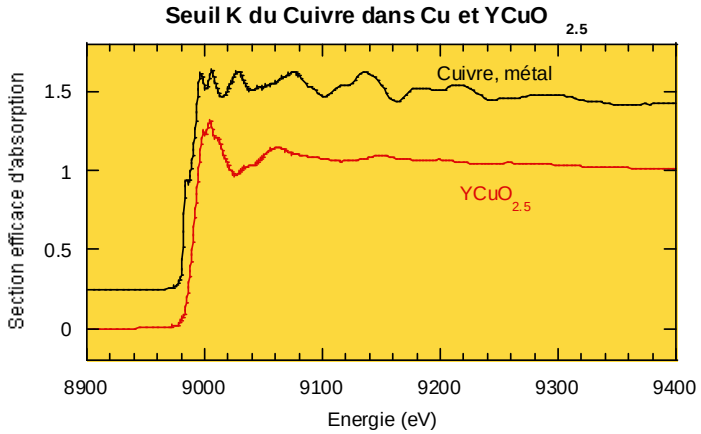


Fig. 2 - Spectres d'absorption expérimentaux au seuil K du cuivre dans le cuivre métallique (exp. D. Aberdam et coll.) et un délafossite, $YCuO_{2.5}$ (exp. C. Darié et coll.). La position du seuil en énergie et les structures qu'il présente ensuite renseignent sur la structure géométrique et électronique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

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

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

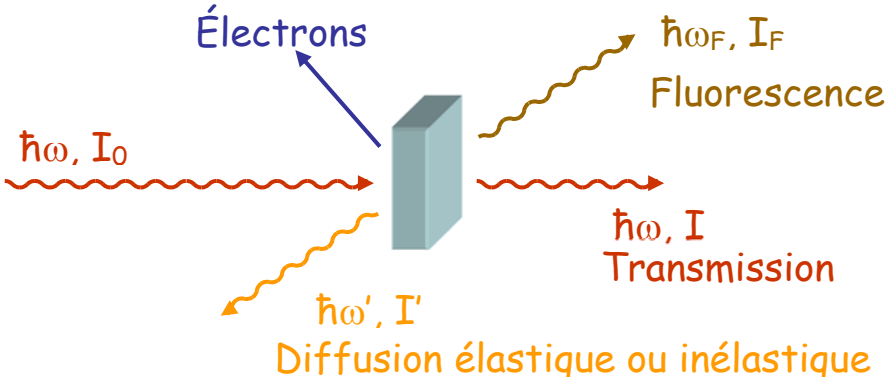


Fig. 3 – Quand un faisceau de rayons X d'énergie ħω frappe une cible, de nombreux processus entrent en jeu. On peut détecter les photons transmis de même énergie, les photons issus de la fluorescence, les électrons secondaires ou les photons diffusés élastiquement ou inélastiquement.

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

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

Les différents modes de détection (Fig. 4), transmission, fluorescence, électrons, ainsi que le Raman élastique, ou diffusion résonante, sont tous reliés à la transition entre un niveau de cœur et un ou des états finals (ou intermédiaires) se trouvant au-dessus du niveau de Fermi, ou de la dernière orbitale occupée dans le cas d'une molécule. Noter que dans le mode détection d'électron, on peut mesurer soit l'ensemble des électrons secondaire sortant de l'échantillon, soit effectuer une résolution en énergie pour accéder aux électrons Auger, soit se concentrer sur

la résolution spatiale des photoélectrons (XPS). Dans une vision mono-électronique, la probabilité d'occurrence du phénomène sera reliée d'une façon ou d'une autre à la densité d'état final ou tout du moins à sa projection sur l'atome absorbeur. Les spectroscopies d'absorption X sont donc une sonde de la structure électronique autour des atomes absorbeurs. Par ailleurs, la structure électronique locale dépend étroitement de la structure géométrique autour de l'atome absorbeur. Ceci explique pourquoi l'absorption X est si sensible à la structure cristallographique ou moléculaire.

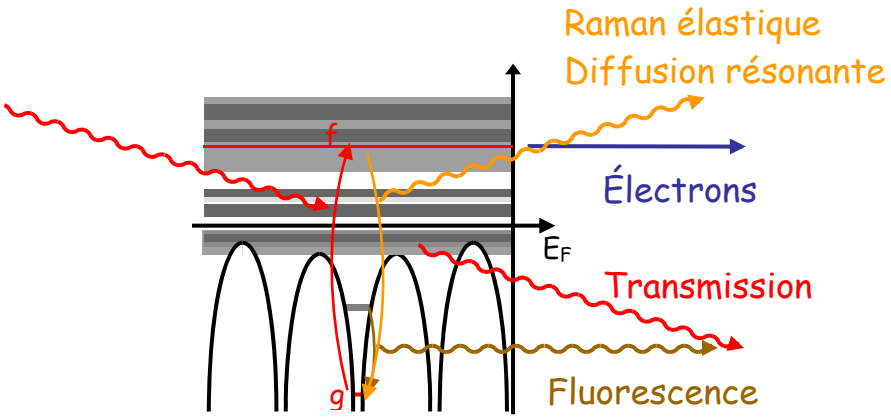


Fig. 4 – Le photon incident est absorbé, provoquant une transition depuis un niveau initial (ou état initial g) vers un état final f. La probabilité du phénomène dépend de la densité d'état f. Les différents modes de détection, transmission, fluorescence, où on détecte un photon issu d'une transition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

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

A-2) Les différentes spectroscopies

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

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

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

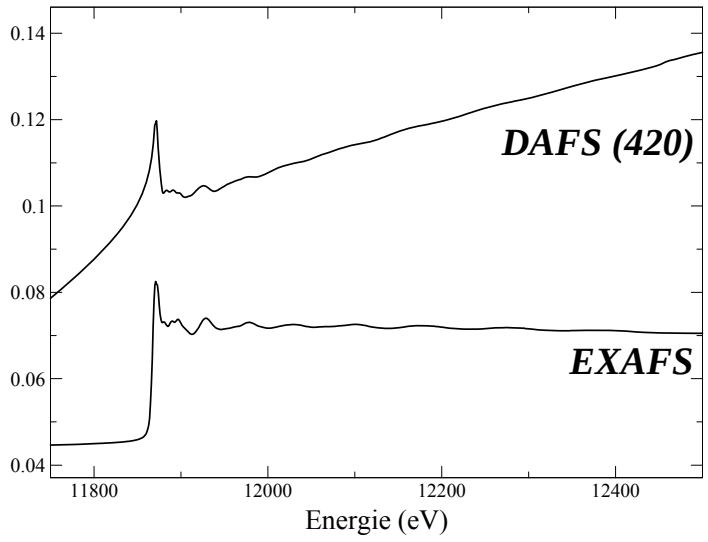


Fig. 5 Spectre d'absorption X d'un monocristal d'InP comparé à l'intensité de la réflexion (420). Des structures apparaissent aux mêmes énergies. (H. Renevier et al., D2AM/ESRF).

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

A-3) EXAFS et XANES

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

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

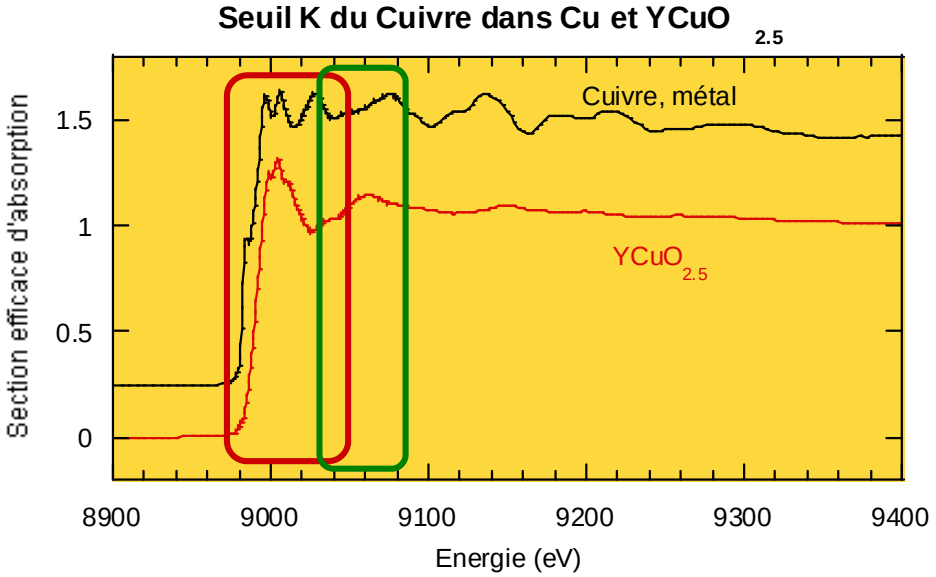


Fig. 6 – La différence entre XANES et EXAFS réside dans la gamme d'énergie exploitée. Le XANES se concentre sur les 50 ou 100 premiers électronvolts.

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

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

A-4) Les temps caractéristiques

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[1] On trouve un tableau de ces largeurs pour les niveaux K, L_1, L_2 et L_3 dans : M. O. Krauze and J. H. Oliver, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 329 (1979).

A-5) Approches mono et multi-électronique

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

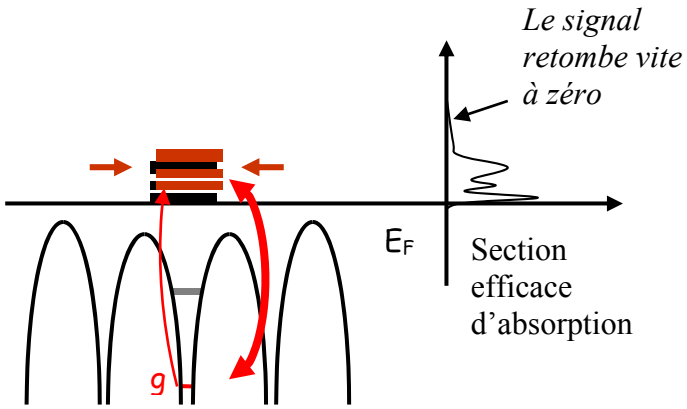


Fig. 7 – Quand les niveaux d'arrivées sont localisés l'interaction avec le trou est forte, les effets multiélectroniques sont rarement négligeables. On repère ces seuils à leur forme. Le signal retombe vite à zéro.

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

Bien entendu, il y a les cas intermédiaires et les tenants des multiplets sont maintenant à même de considérer plusieurs atomes. De même, les théories en principe monoélectroniques commencent à introduire certaines corrections multiélectroniques. Cependant dans certains cas, on est loin d'avoir un accord encore parfait et des recherches se poursuivent pour repenser toute la problématique et être ainsi capable de résoudre une structure électronique dans un état fondamentalement excité. Dans cette voie deux approches se distinguent : la théorie de la fonction de Green avec équation de Bethe et Salpeter et la théorie de la fonctionnelle densité dépendant du temps (TDDFT). De nombreux développements sont encore à effectuer dans chacune de ces voies.[2]

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

Les chapitres qui suivent se concentrent d'abord sur les méthodes mono-électroniques. Les multiplets n'y sont pas abordés. A l'intérieur des méthodes mono-électroniques deux approches sont possibles, dans la première on travaille dans l'espace réciproque, dans la seconde on calcule la structure électronique d'un agrégat autour de l'atome absorbeur. C'est ce qui est vu dans la suite. Le chapitre E offre une introduction à la TD-DFT et en particulier à son approche linéaire. On verra qu'elle peut être vue comme une perturbation à amener sur des calculs mono-électronique et donc décrite dans un même cadre.

A-6) Programmes mono-électroniques

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

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

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

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

MT : Potentiel muffin-tin FP : Potentiel de forme libre
SCF : Calculs self-consistants Cluster : Calculs de type agrégat
Périodique : Calculs en utilisant les conditions périodiques
Fit : Permet l'optimisation de certains paramètres par comparaison à l'expérience
Relax : Optimisation des paramètres géométriques par minimisation de l'énergie

B- Equations générales des spectroscopies d'absorption X

B-1) Introduction

L'interaction du rayonnement électromagnétique d'énergie $\hbar\omega$ avec la matière est décrite par l'indice de réfraction complexe n ou la constante diélectrique complexe ε. Ces termes sont eux-mêmes reliés au facteur de forme f par les relations[3] :

$$\varepsilon - 1 = -\frac{r_0}{\pi}\rho_a\lambda^2 f = -\frac{4\pi\rho_a r_0}{k^2} f \qquad\qquad n(\omega) = \sqrt{\varepsilon} \cong 1 - \frac{2\pi\rho_a r_0}{k^2} f(q,\omega)$$

où ρ_a est la densité atomique et k le vecteur d'onde. r_0 est la longueur de diffusion de Thomson ou rayon électronique. On rappelle que l'amplitude de diffusion b est reliée au facteur de forme par :

$$b = -r_0 f$$

et que c'est cette amplitude que l'on retrouve dans la définition normalisée classique de la diffusion d'une onde plane et où l'origine est placé sur le centre diffuseur:

$$\psi \cong e^{i\vec{k}_i.\vec{r}} + \frac{b}{r} e^{i\vec{k}_s.\vec{r}}$$

Comme on va le voir dans la suite du cours, le facteur de forme lui-même se décompose entre le terme de Thomson f_0 indépendant de l'énergie, le terme de diffusion magnétique non résonant f_m et les termes anomaux :

$$f = f_0 - if_m + f' - if''$$

On peut aussi séparer pour la partie anomale la composante magnétique :

$$f = f_0 - if_m + f' - if'' - i(f'_m - if''_m)$$

On a choisi de garder ici la convention physique, où prenant f'' positif comme il est d'usage, on a donc le signe moins devant la partie imaginaire. Par cohérence on a pris aussi le signe moins devant la diffusion non résonante magnétique. Le calcul du facteur de structure pour une maille élémentaire est défini avec un vecteur diffraction donné par $\vec{Q} = \vec{k}_s - \vec{k}_i$, où $\vec{k}_s$ et $\vec{k}_i$ sont les vecteurs d'ondes incident et diffusés. Pour être cohérent, il faut aussi un signe moins dans l'exposant du terme de Bragg. On prend donc:

$$F = \sum_a e^{-i\vec{Q}.\vec{R}_a}\left(f_{0a} - if_{ma} + f'_a - if''_a - i(f'_{ma} - if''_{ma})\right)$$

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

Le terme non résonant magnétique est de l'ordre du millième du terme de Thomson. Notons qu'il y a deux conventions reliées par un complexe conjugué. Dans la convention "cristallographique", le terme résonant est $f'+if''$ avec f'' positif. Dans la convention opposée (dite physique), la flèche du temps est inversée, c'est celle que l'on a choisi. Prendre la convention inverse consiste simplement à mettre des complexes conjugués partout. Quand on calcule l'intensité les deux choix sont équivalents

Le lien entre la section efficace de diffusion totale et le module carré de l'amplitude de diffusion b est donné par :

$$\sigma_t = 4\pi|b|^2$$

Quand l'absorption domine et en utilisant le théorème optique la section efficace d'absorption σ est donné par :

$$\sigma \cong \frac{4\pi}{k} r_0 f''$$

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

B-2) Interaction rayonnement-matière

Dans ce chapitre on développe les expressions générales de l'absorption X et de la diffusion résonante[4]. A ce stade, on a intérêt à utiliser la seconde quantification. Dans la suite, on se contentera de la description classique.

Potentiel vecteur, champs électrique et magnétique sont reliés par les équations de Maxwell $\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \vec{\nabla} V_C$ et $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ et s'expriment à partir du vecteur d'onde $\vec{k}$ (avec la pulsation $\omega = ck$), de la polarisation $\vec{\varepsilon}$ et d'une amplitude à l'origine du potentiel vecteur A_0. Dans la jauge de Coulomb et dans le vide, on obtient :

$$\vec{A}(r,t) = A_0 \left(a e^{i(\vec{k}.\vec{r}-\omega t)} \vec{\varepsilon} + a^+ e^{-i(\vec{k}.\vec{r}-\omega t)} \vec{\varepsilon}^* \right)$$
$$\vec{E}(r,t) = i\omega A_0 \left(a e^{i(\vec{k}.\vec{r}-\omega t)} \vec{\varepsilon} - a^+ e^{-i(\vec{k}.\vec{r}-\omega t)} \vec{\varepsilon}^* \right)$$
$$\vec{B}(r,t) = i A_0 \left(a e^{i(\vec{k}.\vec{r}-\omega t)} \vec{k} \times \vec{\varepsilon} - a^+ e^{-i(\vec{k}.\vec{r}-\omega t)} \vec{k} \times \vec{\varepsilon}^* \right)$$

où a et a^+ sont les opérateurs annihilation et création. A_0 est ici réel pour que les 2 composantes soient complexes conjugués. On va étudier d'abord l'interaction entre cette onde incidente et un électron effectuant une transition entre deux états. L'Hamiltonien décrivant le système est donné par $H = H_0 + H_I$ où H_0 est la partie fondamentale et H_I la partie d'interaction[5] :

$$H_0 = \frac{P^2}{2m} - eV + H_R + H_{so,e}$$

$$H_I = \frac{e}{m} \vec{P}.\vec{A} + \frac{e^2}{2m} \vec{A}^2 + \frac{e}{m} \vec{S}.\vec{B} + H_{so}$$

où m et e sont la masse et la valeur absolue de la charge de l'électron, $H_R = \hbar\omega(a^+ a + ½)$ est l'Hamiltonien du champ et $H_{so,e} = -\frac{e\hbar}{mc^2} \vec{S}.\vec{\nabla} V_c \times \vec{P}$ le terme de spin-orbite des électrons. $\vec{P} = -i\hbar\vec{\nabla}$ est la quantité de mouvement et $\vec{S}$ l'opérateur de spin d'une particule de spin 1. $H_{so} = \frac{e^3\hbar}{2mc^2} \vec{S}.\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \times \vec{A}$ est le terme de spin-orbite d'interaction. Il donne la diffusion magnétique due au spin. On la néglige dans la partie qui suit.

On considère une transition entre un état initial $|i> = \left|g; \vec{\varepsilon}_i, \vec{k}_i\right>$ et un état final $|f> = \left|n; \vec{\varepsilon}_s, \vec{k}_s\right>$. En toute généralité, l'état initial contient un photon $\left(\vec{\varepsilon}_i, \vec{k}_i\right)$ et un électron dans l'état g décrit par la fonction d'onde φ_g. Il en est de même pour l'état final. Dans les cas de l'absorption ou de l'émission, un des photons est manquant.

L'opérateur de transition entre les 2 états est donné par :

$$T = H_I + H_I G(\mathcal{E}_i) H_I$$

où $\mathcal{E}_i$ est l'énergie de l'état initial et :

[4] Une démonstration détaillée se trouve dans le cours de Cohen-Tannoudji, sur le site du Collège de France.
[5] M. Blume, J. Appl. Phys. 57 (1) 3615 (1985). Dans Blume la charge de l'électron est "e".

$$G(\mathcal{E}_i) = \lim_{\eta \to 0^+} \frac{1}{\mathcal{E}_i - H + i\eta}$$

L'approximation d'ordre zéro $T \approx H_I$ correspond à la deuxième règle d'or. Dans la suite, on utilise l'approximation au premier ordre où on remplace la fonction de Green G de l'Hamiltonien total par celui de l'état fondamental G_0, c'est-à-dire :

$$T \approx H_I + H_I G_0(\mathcal{E}_i) H_I$$

Maintenant on développe T au deuxième ordre en (e/m), $T \approx T_1 + T_2$ avec :

$$T_1 = \frac{e}{m}\left(\vec{P}.\vec{A} + \vec{S}.\vec{B}\right)$$
$$T_2 = \left(\frac{e}{m}\right)^2 \left(\frac{m}{2}\vec{A}.\vec{A} + \left(\vec{P}.\vec{A} + \vec{S}.\vec{B}\right) G_0(\mathcal{E}_i)\left(\vec{P}.\vec{A} + \vec{S}.\vec{B}\right)\right)$$

T_1 contient deux termes avec une seule fois $\vec{A}$ ou $\vec{B}$. Il correspond aux processus d'absorption ou d'émission. T_2 contient des produits entre deux de ces termes et correspond donc aux processus à 2 photons, un photon entrant et un photon sortant.

a) Cas de l'absorption

La probabilité ou taux de transition (en s^{-1}) entre deux états *f* et *g* est donnée par :

$$R_{fg} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|T_1|i\rangle|^2 \delta\left(E_f - E_g - \hbar\omega\right)$$

Le symbole de Kronecker indique l'égalité entre la différence d'énergie des niveaux électroniques et l'énergie du photon. Par ailleurs pour une onde et dans le vide plane d'intensité I, le lien entre section efficace et taux de transition est :

$$\sigma_{fg} = \frac{\hbar\omega}{I} R_{fg}$$

Enfin l'intensité radiative (en Wm^{-2}) d'une onde plane est reliée à son amplitude *E* par :

$$I = \frac{c\varepsilon_0 n}{2} |E|^2$$

où n est l'indice que l'on prendra ici égal à 1. On a en plus $|E|^2 = 4\omega^2 A_0^2$.

Dans le cas de l'absorption ou de l'émission, la section efficace de transition entre deux états est donc donnée par :

$$\sigma_{fg} = \frac{\pi}{c\varepsilon_0 \omega} \frac{1}{A_0^2} |\langle f|T_1|i\rangle|^2 \delta\left(E_f - E_g - \hbar\omega\right)$$

Pour l'absorption, on ne conserve que la première partie de $\vec{A}$ et $\vec{B}$ où se trouve l'opérateur annihilation. Pour l'émission on ne conserve que le deuxième membre. Pour l'absorption, on obtient donc :

$$\sigma_{fg} = \frac{\pi}{c\varepsilon_0\omega}\left(\frac{e}{m}\right)^2 \left|\langle\varphi_f|\hat{O}|\varphi_g\rangle\right|^2 \delta(E_f - E_g - \hbar\omega)$$

avec l'opérateur d'interaction $\hat{O}$:

$$\hat{O} = \left(\vec{P}.\vec{\varepsilon} + i\vec{S}.\vec{k}\times\vec{\varepsilon}\right)e^{i\vec{k}.\vec{r}}$$

En utilisant la constante de structure fine $\alpha = \frac{e^2}{2hc\varepsilon_0}$, on obtient :

$$\sigma_{fg} = \frac{2\pi h\alpha}{\omega m^2}\left|\langle\varphi_f|\hat{O}|\varphi_g\rangle\right|^2 \delta(E_f - E_g - \hbar\omega)$$

b) Cas de la diffusion

Dans le cas de la diffusion, la matrice à calculer est :

$$f = C_s\langle f|T_2|i\rangle$$

où $C_s = -\frac{1}{r_0}\frac{-1}{4\pi\varepsilon_0 c^2 A_0^2} = \frac{m}{e^2 A_0^2}$. Le facteur $\frac{-1}{4\pi\varepsilon_0 c^2 A_0^2}$ permet de normaliser par le flux incident et la normalisation supplémentaire par $-\frac{1}{r_0}$ est pour avoir le résultat en nombre d'électron (et donc le facteur de forme et non l'amplitude de diffusion *b* vue dans le chapitre précédent). Le changement de signe est conventionnel.

b.1) Thomson

T_2 contient lui-même deux parties. La première :

$$T_{2T} = \frac{e^2}{2m}\vec{A}.\vec{A}$$

correspond à la diffusion non résonante simple dite de Thomson. Ceci donne :

$$f_0 = C_s\frac{e^2}{2m}A_0^2\vec{\varepsilon}_s^*.\vec{\varepsilon}_i\left\langle f\left|e^{i(\vec{k}_i-\vec{k}_s).\vec{r}}(a_i a_s^+ + a_s^+ a_i)\right|i\right\rangle$$

Soit, après simplification :

$$f_0 = \vec{\varepsilon}_s^*.\vec{\varepsilon}_i\left\langle\varphi_g\left|e^{i(\vec{k}_i-\vec{k}_s).\vec{r}}\right|\varphi_g\right\rangle$$

C'est le changement de signe dû à la normalisation qui fait que le terme apparaît positif. On a bien sûr :

$$\left\langle \varphi_g \middle| e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_s).\vec{r}} \middle| \varphi_g \right\rangle = \int |\varphi_g|^2 \, e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_s).\vec{r}} d^3r$$

b.2) Processus résonant

La deuxième partie de T_2 correspond aux processus où absorption et émission sont séparés. On a alors deux possibilités : soit le photon sortant est émis avant l'absorption du photon entrant, soit c'est l'inverse. Dans le cas où l'absorption est avant la diffusion, il faut utiliser :

$$T_2 = \left(\frac{e}{m}\right)^2 \left(\left(\vec{P}.\vec{A}^{(+)} + \vec{S}.\vec{B}^{(+)}\right) G_0(\mathcal{E}_i) \left(\vec{P}.\vec{A}^{(-)} + \vec{S}.\vec{B}^{(-)}\right) \right)$$

où les exposant (-) et (+) désignent respectivement les premier et deuxième membres de $\vec{A}$ et $\vec{B}$, c'est-à-dire les parties annihilation est création.

Par ailleurs, dans ce cas où il y a un photon dans l'état *i* et pas de photon dans l'état intermédiaire, on a :

$$\mathcal{E}_i = E_g + \hbar\omega$$
$$\mathcal{E}_n = E_n$$

où E_g et E_n sont les énergies de l'électron dans les états *g* et *n* et $\hbar\omega$ est celle du photon.

On introduit enfin la relation $\sum_n |n><n| = 1$ à droite de la fonction de Green et en considérant tous les facteurs, on a :

$$f_r = C_s \left(\frac{eA_0}{m}\right)^2 \lim_{\eta \to 0^+} \sum_{n,g} \frac{\langle \varphi_g | \hat{O}_s^* | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \hat{O}_i | \varphi_g \rangle}{E_g - E_n + \hbar\omega + i\eta}$$

Avec comme pour Thomson $C_s = \frac{m}{e^2|A_0|^2}$, on obtient :

$$f_r = \frac{1}{m} \lim_{\eta \to 0^+} \sum_{n,g} \frac{\langle \varphi_g | \hat{O}_s^* | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \hat{O}_i | \varphi_g \rangle}{E_g - E_n + \hbar\omega + i\eta}$$

b.3) Processus non résonant « émission-absorption »

De la même façon, on peut dériver le cas non résonant où l'émission est avant l'absorption. Dans ce cas on utilise :

$$T_2 = \left(\frac{e}{m}\right)^2 \left(\left(\vec{P}.\vec{A}^{(-)} + \vec{S}.\vec{B}^{(-)}\right) G_0(\mathcal{E}_i) \left(\vec{P}.\vec{A}^{(+)} + \vec{S}.\vec{B}^{(+)}\right) \right)$$

et les énergies sont telles que :

$$\mathcal{E}_i = E_g$$
$$\mathcal{E}_n = E_n + \hbar\omega$$

et donc :

$$f_n = C_s \left(\frac{eA_0}{m}\right)^2 \sum_{n,g} \frac{\langle \varphi_g | \hat{O}_s | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \hat{O}_i^* | \varphi_g \rangle}{E_g - E_n - \hbar\omega}$$

Ce qui donne :

$$f_n = \frac{1}{m} \sum_{n,g} \frac{\langle \varphi_g | \hat{O}_s | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \hat{O}_i^* | \varphi_g \rangle}{E_g - E_n - \hbar\omega}$$

Ce terme est beaucoup plus petit que le précédent puisque le dénominateur vaut typiquement $2\hbar\omega$ alors que pour le terme résonant, il ne devient pas nulle que grâce au terme imaginaire.

c) Termes en jeu

On rappelle que la notation bra-ket, en monoélectronique et dans le cas non magnétique désigne simplement les intégrales :

$$\langle \varphi_n | \hat{O} | \varphi_g \rangle = \iiint_{espace} \varphi_n^*(r,\Omega) \hat{O}\,(r,\Omega) \varphi_g(r,\Omega) r^2 dr d\Omega \qquad (1)$$

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

B-3) Opérateur de transition

On a vu au chapitre précédent que le champ incident est constitué d'une onde plane électromagnétique et que l'Hamiltonien d'interaction amène au calcul de l'opérateur de transition entre un état *g* et un état *f* (ou *n*) donné par:

$$\hat{O} = (\vec{P}.\vec{\varepsilon} + i\vec{S}.\vec{k} \times \vec{\varepsilon})e^{i\vec{k}.\vec{r}}$$

En développant l'exponentielle et en séparant les parties dues au champ électrique et au champ magnétique on obtient:

$$\langle f|\hat{O}_E|g\rangle = \left\langle f\left|\vec{P}.\vec{\varepsilon}\left(1 + i\vec{k}.\vec{r} - \frac{1}{2}(\vec{k}.\vec{r})^2 + \cdots\right)\right|g\right\rangle$$
$$\langle f|\hat{O}_B|g\rangle = \left\langle f\left|i\vec{S}.\vec{k} \times \vec{\varepsilon}\left(1 + i\vec{k}.\vec{r} - \frac{1}{2}(\vec{k}.\vec{r})^2 + \cdots\right)\right|g\right\rangle$$

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

$$\langle f|\hat{O}_{Ed}|g\rangle = \langle f|\vec{P}.\vec{\varepsilon}|g\rangle = i\frac{m}{\hbar}(E_f - E_g)\langle f|\vec{\varepsilon}.\vec{r}|g\rangle$$

On pose $C = i\frac{m}{\hbar}(E_f - E_g)$.

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

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

on a donc :

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

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

$$\langle f|\hat{O}_{Eq}|g\rangle = C\langle f|\tfrac{i}{2}\vec{\varepsilon}.\vec{r}\vec{k}.\vec{r}|g\rangle$$

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

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

$$\vec{P}.\vec{\varepsilon}\left(\vec{k}.\vec{r}\right)^2 = \frac{m}{3i\hbar}\left[\vec{\varepsilon}.\vec{r}\left(\vec{k}.\vec{r}\right)^2, H_0\right] - \frac{i\hbar k^2}{3}\vec{\varepsilon}.\vec{r} + \frac{2}{3}\left(\vec{k}\wedge\vec{\varepsilon}\right)\vec{L}\vec{k}.\vec{r}$$

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

$$\langle f|\hat{O}_{Eo}|g\rangle = C\left\langle f\left|-\frac{1}{6}\vec{\varepsilon}.\vec{r}\left(\vec{k}.\vec{r}\right)^2\right|g\right\rangle + \frac{\hbar^2k^2}{6m\left(E_f-E_g\right)}C\langle f|\vec{\varepsilon}.\vec{r}|g\rangle$$

Le deuxième membre de la partie octupolaire, proportionnel au terme dipolaire électrique, peut être négligé. En effet, en unités atomiques : $\frac{\hbar^2k^2}{6m\left(E_f-E_g\right)} = \frac{1}{12}\alpha^2\left(E_f-E_g\right)$.

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

$$\langle f|\hat{O}-\hat{O}_{Ed}-\hat{O}_{Eq}-\hat{O}_{Eo}|g\rangle = Cc_m\left\langle f\left|\vec{k}\times\vec{\varepsilon}.\left(2\vec{S}\left(1+i\vec{k}.\vec{r}-\cdots\right)+\vec{L}\left(1+\frac{2}{3}i\vec{k}.\vec{r}+\cdots\right)\right)\right|g\right\rangle$$

avec $c_m = \frac{\hbar}{2m\left(E_f-E_g\right)}$. En unités atomiques, $k = \frac{1}{2}\alpha\left(E_f-E_g\right)$, $\frac{\hbar^2}{2m} = 1$ et donc : $c_m = \frac{\alpha}{2}\frac{1}{\hbar k}$.

On a finalement :

$$\langle f|\vec{P}.\vec{\varepsilon}|g\rangle = i\frac{m}{\hbar}\left(E_f-E_g\right)\langle f|o_{E1}+o_{E2}+o_{E3}+o_{M1}+o_{M2}+\cdots|g\rangle$$

avec les opérateurs électrique :

- dipolaire ou E1 : $o_{E1} = \vec{\varepsilon}.\vec{r}$
- quadripolaire ou E2 : $o_{E2} = \frac{i}{2}\vec{\varepsilon}.\vec{r}\vec{k}.\vec{r}$
- octupolaire ou E3 : $o_{E3} = -\frac{1}{6}\vec{\varepsilon}.\vec{r}\left(\vec{k}.\vec{r}\right)^2$

et les opérateurs magnétiques :

- dipolaire ou M1 : $o_{M1} = c_m\vec{k}\times\vec{\varepsilon}.\left(\vec{L}+2\vec{S}\right)$
- quadripolaire ou M2 : $o_{M2} = ic_m\vec{k}\times\vec{\varepsilon}.\left(\frac{2}{3}\vec{L}+2\vec{S}\right)\left(\vec{k}.\vec{r}\right)$

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

$$R = c_m\frac{k\hbar}{r} = \frac{\alpha}{2r_{ua}}$$

où r_{ua} est le rayon moyen en unité atomique de l'orbitale initiale. Pour les seuils profonds ce rapport est petit. Plus important encore est le fait que l'opérateur *L + 2S* qui couple état final et état initial ne contient pas de terme en « *r* ». Ces états étant en principe orthogonaux, l'intégrale radiale contenue dans <*f*|*g*> doit être nulle. En réalité *f* est solution de l'Hamiltonien excité avec un trou. Les deux fonctions d'onde ne sont donc pas exactement orthogonales. Cependant

tant que l'état initial est localisé, la perte d'orthogonalité reste petite. Le terme magnétique est donc très petit et souvent négligé.

En pratique ces composantes sont séparées afin d'utiliser par la suite une approche tensorielle. Par exemple :

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

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

B-4) Expressions du XANES et de la diffraction résonante

1) Absorption X

On peut maintenant réunir les résultats sur les opérateurs de transition avec la section efficace d'absorption du chapitre B-2 :

$$\sigma_{fg} = \frac{2\pi h\alpha}{\omega m^2} \left|\langle \varphi_f | \hat{O} | \varphi_g \rangle\right|^2 \delta\left(E_f - E_g - \hbar\omega\right)$$

devient :

$$\sigma_{fg} = \frac{2\pi h\alpha}{\omega m^2} \left(\frac{m}{\hbar}\left(E_f - E_g\right)\right)^2 \left|\langle \varphi_f | o | \varphi_g \rangle\right|^2 \delta\left(E_f - E_g - \hbar\omega\right)$$

On obtient alors en considérant toutes les transitions possibles:

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

L'expression ci-dessus correspond à l'absorption par un atome. Pour un matériau réel, il faut naturellement calculer ces termes pour tous les sites absorbeurs. On somme alors sur chacun d'eux pour obtenir le signal total. Souvent dans les études cristallographiques, les atomes sont équivalents entre eux après certaines opérations de symétrie. Le signal d'un site particulier reflétera la symétrie de ce site. Après sommation sur tous les sites, la dépendance angulaire du signal est en fait reliée au groupe d'espace du matériau[6].

2) Diffraction résonante

De même pour le facteur de forme résonant, à partir de :

$$f_r = \frac{1}{m} \lim_{\eta \to 0^+} \sum_{n,g} \frac{\langle \varphi_g | \hat{O}_s^* | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \hat{O}_i | \varphi_g \rangle}{E_g - E_n + \hbar\omega + i\eta}$$

on obtient :

$$f_r = m \lim_{\eta \to 0^+} \sum_{n,g} \left(\frac{E_n - E_g}{\hbar}\right)^2 \frac{\langle \varphi_g | o_s^* | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | o_i | \varphi_g \rangle}{E_g - E_n + \hbar\omega + i\eta}$$

Aux rayons X, on peut faire l'approximation : $E_n - E_g \approx \hbar\omega$. On obtient alors:

$$f_r \cong m\omega^2 \lim_{\eta \to 0^+} \sum_{n,g} \frac{\langle \varphi_g | o_s^* | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | o_i | \varphi_g \rangle}{E_g - E_n + \hbar\omega + i\eta}$$

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

De même pour le terme non résonant, on a :

$$f_n \cong m\omega^2 \sum_{n,g} \frac{\langle \varphi_g | o_s^* | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | o_i | \varphi_g \rangle}{E_g - E_n - \hbar\omega}$$

On voit que ce terme est négatif et donc opposé à Thomson.

B-5) Etats finals *f*

Le calcul des états finals *f* est la partie la plus difficile du travail. Elle peut être réalisée selon plusieurs techniques. Nous en verrons deux, *les différences finies* et *la diffusion multiple* plus loin. Pour l'instant, la fonction d'onde initiale étant localisée au cœur de l'atome absorbeur, nous ne nous intéressons qu'à la projection de ces états finaux à cet endroit. Nous considérons donc simplement que cette zone de petit rayon où le potentiel est à symétrie sphérique, le développement des fonctions d'onde en harmoniques sphériques est particulièrement commode. Dans le chapitre C2, on explique en détail comme arriver aux solutions atomiques. Ici, on n'en donne que le résultat.

1) Cas sans spin-orbite

Dans le cas sans spin-orbite, la solution générale pour chaque état *f* s'écrit :

$$\overline{\varphi}_f(\vec{r}) = \sum_{\ell m} a^f_{\ell m}(E)\overline{b}_\ell(r,E)Y^m_\ell(\hat{r})$$

où $\overline{b}_\ell(r,E)$ est la solution de l'équation de Schrödinger radiale, convenablement normalisée; ils dépendant faiblement de l'énergie. Les coefficients $a^f_{\ell m}(E)$ sont obtenus par continuité dans toute la zone de calcul. C'est eux qui portent l'essentiel de la dépendance en énergie. Les harmoniques peuvent être réelles ou complexes selon la commodité du calcul.

Dans le cas magnétique sans spin-orbite, on ajoute simplement un indice sur le spin et on a :

$$\overline{\varphi}_f(\vec{r}) = \sum_{\ell m\sigma} a^f_{\ell m\sigma}(E)\overline{b}^\sigma_\ell(r,E)Y^m_\ell(\hat{r})\chi_\sigma$$

avec l'état de spin décrit par : $\chi_{½} = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$ et $\chi_{-½} = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$

2) Cas avec spin-orbite

Partant de l'équation de Dirac, on peut éliminer les petites composantes sans approximation, on obtient alors des solutions dépendant à la fois du spin mais aussi d'un indice « solution » s :

$$\overline{\varphi}_f(\vec{r}) = \sum_{\ell ms} a^f_{\ell,m+\frac{1}{2}-s,s}\begin{pmatrix}\overline{b}^{\frac{1}{2}}_{m,s}(r)Y^m_\ell(\hat{r})\\ \overline{b}^{-\frac{1}{2}}_{m+1,s}(r)Y^{m+1}_\ell(\hat{r})\end{pmatrix} = \sum_{\ell ms} a^f_{\ell,m+\frac{1}{2}-s,s}\sum_\sigma \overline{b}^\sigma_{m+\frac{1}{2}-\sigma,s}(r)Y^{m+\frac{1}{2}-\sigma}_\ell(\hat{r})\chi_\sigma$$

où s = ± ½ et avec $-\ell \le m+\frac{1}{2}-\sigma \le \ell$ et $-\ell \le m+\frac{1}{2}-s \le \ell$. Dans les cas particuliers où $m = \pm\ell$, les solutions se découplent. On retrouve le cas magnétique sans spin-orbite en fusionnant *s* et σ et avec une solution radiale indépendante de m. Les harmoniques sont ici nécessairement complexes.

Pour simplifier un peu les notations, on fait le changement de variable : $m+\frac{1}{2}-\sigma \to m$, et on peut écrire :

$$\overline{\varphi}_f(\vec{r}) = \sum_{\ell m s \sigma} a^f_{\ell,m+\sigma-s,s} \overline{b}_{\ell m \sigma s} Y^m_\ell \chi_\sigma$$

avec $-\ell \leq m \leq \ell$ et $-\ell \leq m+\sigma-s \leq \ell$.

3) Cas du potentiel non sphérique

Si dans l'atome, le potentiel est à symétrie non sphérique, on l'écrit :

$$V(\vec{r}) = \sum_{\ell \mathrm{m}} V_{\ell \mathrm{m}}(r) Y^m_\ell(\hat{r})$$

Dans ce cas, on peut trouver des solutions sous la forme :

$$\bar{\varphi}_f(\vec{r}) = \sum_{\ell \mathrm{m}} a^f_{\ell \mathrm{m}} \sum_{\ell' \mathrm{m}'} \bar{b}_{\ell \mathrm{m} \ell' \mathrm{m}'}(r) Y^{m'}_{\ell'}(\hat{r})$$

Avec spin-orbite :

$$\bar{\varphi}_f(\vec{r}) = \sum_{\ell \mathrm{ms}} a^f_{\ell,\mathrm{m}+\frac{1}{2}-\mathrm{s},\mathrm{s}} \sum_{\ell' \mathrm{m}' \sigma} \bar{b}^{\ell',\mathrm{m}'+\frac{1}{2}-\sigma,\sigma}_{\ell,\mathrm{m}+\frac{1}{2}-\mathrm{s},\mathrm{s}}(r) Y^{\mathrm{m}'+\frac{1}{2}-\sigma}_{\ell'}(\hat{r}) \chi_\sigma$$

que l'on peut écrire plus simplement :

$$\bar{\varphi}_f(\vec{r}) = \sum_{\ell \mathrm{ms}} a^f_{\ell,\mathrm{m},\mathrm{s}} \sum_{\ell' \mathrm{m}' \sigma} \bar{b}^{\ell',\mathrm{m}',\sigma}_{\ell,\mathrm{m},\mathrm{s}}(r) Y^{\mathrm{m}'}_{\ell'}(\hat{r}) \chi_\sigma$$

B-6) Etats initiaux *g*

Les états initiaux sont plus simples, puisqu'étant complètement localisés, ils sont normalisés à 1 électron (l'amplitude est connue). Le spin-orbite étant fort pour les électrons de cœur (sauf pour les niveaux ns où il est nul), on en tient toujours compte et on utilise la notation (ℓ,J,J_z,σ) plutôt que (ℓ,m,s,σ), comme pour l'état final, on a :

$$\left|J_- J_z\right\rangle = \left(-\left(\frac{\ell + ½ - J_z}{2\ell+1}\right)^{½} Y_\ell^{J_z - ½}\chi_{½} + \left(\frac{\ell + ½ + J_z}{2\ell+1}\right)^{½} Y_\ell^{J_z + ½}\chi_{-½} \right) b_{\ell J_-}(r)$$

$$\left|J_+ J_z\right\rangle = \left(\left(\frac{\ell + ½ + J_z}{2\ell+1}\right)^{½} Y_\ell^{J_z - ½}\chi_{½} + \left(\frac{\ell + ½ - J_z}{2\ell+1}\right)^{½} Y_\ell^{J_z + ½}\chi_{-½} \right) b_{\ell J_+}(r)$$

avec $J_\pm = \ell \pm ½$, $\chi_{½} = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$ et $\chi_{-½} = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$. Les harmoniques sont ici complexes.

Exemples (l'élément radial est omis):

Seuil K : $\ell = 0$, $J_+ = \ell + ½ = ½$, k = 0 : $\left|½, -½\right\rangle = Y_0^0 \chi_{-½}$

$\left|½, ½\right\rangle = Y_0^0 \chi_{½}$

Seuil L_{II} : $\ell = 1$, $J_- = \ell - ½ = ½$, k = 1 $\left|½, -½\right\rangle = -\sqrt{\frac{2}{3}} Y_1^{-1}\chi_{½} + \sqrt{\frac{1}{3}} Y_1^0 \chi_{-½}$ sol 2

$\left|½, ½\right\rangle = -\sqrt{\frac{1}{3}} Y_1^0 \chi_{½} + \sqrt{\frac{2}{3}} Y_1^1 \chi_{-½}$ sol 2

Seuil L_{III} : $\ell = 1$, $J_+ = \ell + ½ = ⅔$, k = -2 $\left|⅔, -⅔\right\rangle = Y_1^{-1}\chi_{-½}$

$\left|⅔, -½\right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} Y_1^{-1}\chi_{½} + \sqrt{\frac{2}{3}} Y_1^0 \chi_{-½}$ sol 1

$\left|⅔, ½\right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} Y_1^0 \chi_{½} + \sqrt{\frac{1}{3}} Y_1^1 \chi_{-½}$ sol 1

$\left|⅔, ⅔\right\rangle = Y_1^1 \chi_{½}$

Remarque : les états $|{}^1/_2, -{}^1/_2\rangle$ et $|{}^3/_2, -{}^1/_2\rangle$ correspondent aux solutions respectivement 2 et 1 de l'équation de Schrödinger radiale relativiste avec spin-orbite (voir chapitre D-2). Il en est de même pour les états $|{}^1/_2, {}^1/_2\rangle$ et $|{}^3/_2, {}^1/_2\rangle$.

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

$$\varphi_g(\vec{r}) = \sum_\sigma b_1 Y_0^0 \chi_\sigma \qquad (3)$$

Noter enfin, qu'on pourrait aussi garder la notation des états finaux :

$$\varphi_g(\vec{r}) = \sum_{ms\sigma} a^g_{\ell,m+\sigma-s,s} b_{n\ell ms\sigma} Y_\ell^m \chi_\sigma$$

où de nombreux facteurs $a^g_{\ell,m+\sigma-s,s}$ valent 0.

B-7) Règles de sélection

Opérateurs électriques

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

$$\vec{\varepsilon}.\vec{r} = (-1)^{m_o} r\sqrt{\tfrac{4\pi}{3}} Y_{\ell_o}^{m_o} \text{ avec } \ell_o = 1$$

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

$$\vec{\varepsilon}.\vec{r} = z = r\cos\theta = r\sqrt{\tfrac{4\pi}{3}} Y_1^0$$

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

$$\langle f|o|g\rangle = \sum_{\ell,m} a_{\ell m}^{f}(E) c_{m_o} R_\ell \Gamma_{\ell\ell_o\ell_g}^{mm_o m_g} \qquad (4)$$

avec :

$$c_{m_o} = (-1)^{m_o}\sqrt{\tfrac{4\pi}{3}} \qquad R_\ell = \int_0^R \overline{b}_\ell(r,E) b_g(r) r^3 dr \qquad \Gamma_{\ell\ell_o\ell_g}^{mm_o m_g} = \iint_{\text{Sphère}} Y_\ell^m(\Omega)^* Y_{\ell_o}^{m_o}(\Omega) Y_{\ell_g}^{m_g}(\Omega) d\Omega$$

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

ℓ a la même parité que $\ell_o + \ell_g$ et $|\ell_g - \ell_o| \le \ell \le \ell_g + \ell_o$

En base Y_ℓ^m complexe on doit avoir :

$m = m_o + m_g$.

En base réelle les conditions sur *m* sont :

si $m_o = 0$ ou $m_g = 0$: $m = m_o + m_g$

si $m_o * m_g > 0$: $m = |m_o + m_g|$ et $m = |m_o - m_g|$

si $m_o * m_g < 0$: $m = -|m_o| - |m_g|$ et $m = -|m_o + m_g|$

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

pour la composante dipolaire, la matrice est non nulle seulement pour $\ell = 1$ et $m = m_o$. Par exemple si la polarisation est selon Oz, on sonde la projection des états finals sur p_z. Si la polarisation est selon Ox, on sonde la projection des états finals sur p_x et de même pour Oy. De la même façon pour la composante quadripolaire si la polarisation est selon Oz et le vecteur d'onde selon Ox, on sonde la projection des états finals sur d_{xz} (voir Fig. 7).

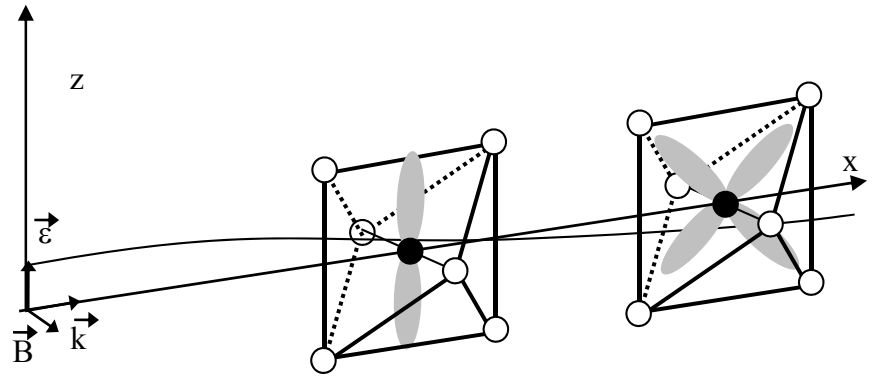


Fig. 7. Le champ électrique, ici selon Oz, induit une vibration de l'électron de cœur, par exemple *1s*, selon Oz si on considère ce champ uniforme à l'intérieur de la zone de calcul. Le recouvrement avec les états finals n'est alors non nul que pour la composante p_z. Si la longueur d'onde du photon est trop courte, les variations spatiales du champ électrique ne peuvent plus être négligées, la vibration n'est plus strictement selon Oz. On aura alors une composante d_{xz} qui sera également sondée.

Opérateurs magnétiques

On a vu qu'en unités atomiques, et avec le même terme de normalisation que l'opérateur électrique, l'opérateur magnétique est donné par :

$$\frac{\alpha}{2}\frac{1}{\hbar k}\left\langle f\middle|\vec{k}\times\vec{\epsilon}.\left(\vec{L}+2\vec{S}\right)\middle|g\right\rangle$$

Les règles de sélections suivant l'orientation du champ magnétique de l'onde électromagnétique sont données à partir des expressions :

$$\frac{1}{\hbar}\langle \ell, m, \sigma|L_x + 2S_x|\ell_g, m_g, \sigma_g\rangle = \left(\left(p^-\delta_{m,m_g-1} + p^+\delta_{m,m_g+1}\right)\delta_{\sigma,\sigma_g} + \delta_{m,m_g}\delta_{\sigma,-\sigma_g}\right)\delta_{\ell,\ell_g}$$

$$\frac{1}{\hbar}\langle \ell, m, \sigma|L_y + 2S_y|\ell_g, m_g, \sigma_g\rangle = i\left(\left(p^-\delta_{m,m_g-1} - p^+\delta_{m,m_g+1}\right)\delta_{\sigma,\sigma_g} + (-1)^{\sigma_g+\frac{3}{2}}\delta_{m,m_g}\delta_{\sigma,-\sigma_g}\right)\delta_{\ell,\ell_g}$$

$$\frac{1}{\hbar}\langle \ell, m, \sigma|L_z + 2S_z|\ell_g, m_g, \sigma_g\rangle = \left(m_g + (-1)^{\sigma_g+\frac{3}{2}}\right)\delta_{\sigma,\sigma_g}\delta_{m,m_g}\delta_{\ell,\ell_g}$$

avec : $p^+ = \frac{1}{2}\sqrt{\ell_g(\ell_g+1) - m_g(m_g+1)}$ et $p^- = \frac{1}{2}\sqrt{\ell_g(\ell_g+1) - m_g(m_g-1)}$

B-8) Approche tensorielle

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

$$D_{fg\alpha} = \langle f|r_\alpha|g\rangle$$
$$Q_{fg\alpha\alpha'} = \frac{k}{2}\langle f|r_\alpha r_{\alpha'}|g\rangle$$
$$O_{fg\alpha\alpha'\alpha''} = -\frac{k^2}{6}\langle f|r_\alpha r_{\alpha'} r_{\alpha''}|g\rangle$$

ce qui permet d'obtenir les tenseurs dipole-dipole (E1-E1), dipole-quadripole (E1-E2), quadripole-quadripole (E2-E2) et dipole-octupole (E1-E3) :

$$D_{\alpha\alpha'} = \sum_{f,g}\left(D^*_{fg\alpha} D_{fg\alpha'}\right)$$
$$I_{\alpha\alpha'\alpha''} = \sum_{f,g}\left(D^*_{fg\alpha} Q_{fg\alpha'\alpha''}\right)$$
$$Q_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''} = \sum_{f,g}\left(Q^*_{fg\alpha\alpha''} Q_{fg\alpha''\alpha'''}\right)$$
$$O_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''} = \sum_{f,g}\left(D^*_{fg\alpha} O_{fg\alpha'\alpha''\alpha'''}\right)$$

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

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

En posant que $\vec{k} = k\sum_\alpha v_\alpha \vec{i}_\alpha$ et $\vec{\varepsilon} = \sum_\alpha \varepsilon_\alpha \vec{i}_\alpha$, on a alors :

$$\begin{aligned} N = & \sum_{\alpha\alpha'} \varepsilon^{s*}_\alpha \varepsilon^i_{\alpha'} D_{\alpha\alpha'} \\ & + i\sum_{\alpha\alpha'\alpha''} \varepsilon^{s*}_\alpha \varepsilon^i_{\alpha'}\left(v^i_{\alpha''} I_{\alpha\alpha'\alpha''} - v^s_{\alpha''} I^*_{\alpha'\alpha\alpha''}\right) \\ & + \sum_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''} \varepsilon^{s*}_\alpha \varepsilon^i_{\alpha'} v^s_{\alpha''} v^i_{\alpha'''} Q_{\alpha\alpha''\alpha'\alpha'''} \\ & + \sum_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''} \varepsilon^{s*}_\alpha \varepsilon^i_{\alpha'}\left(v^i_{\alpha''} v^i_{\alpha'''} O_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''} + v^s_{\alpha''} v^s_{\alpha'''} O^*_{\alpha'\alpha\alpha''\alpha'''}\right) \end{aligned}$$

Le deuxième terme d'interférence dipole-quadrupole, ou E1E2, vaut zéro en XANES quand la polarisation est rectiligne, ou si le matériau est centrosymétrique. Le quatrième terme d'interférence dipole-octupole est théoriquement du même ordre de grandeur que le terme quadripolaire.

Noter que le terme E1E2 peut aussi s'écrire :

$$N_{E1E2} = i\sum_{\alpha\alpha'\alpha''}\varepsilon_{\alpha}^{s*}\varepsilon_{\alpha'}^{i}\left(v_{\alpha''}^{i}I_{\alpha\alpha'\alpha''} - v_{\alpha''}^{s}I_{\alpha'\alpha\alpha''}^{*}\right)$$
$$= i\sum_{\alpha\alpha'\alpha''}\left(\varepsilon_{\alpha}^{s*}\varepsilon_{\alpha'}^{i}v_{\alpha''}^{i} - \varepsilon_{\alpha'}^{s*}\varepsilon_{\alpha}^{i}v_{\alpha''}^{s}\right)\Re\left(I_{\alpha\alpha'\alpha''}\right) - \sum_{\alpha\alpha'\alpha''}\left(\varepsilon_{\alpha}^{s*}\varepsilon_{\alpha'}^{i}v_{\alpha''}^{i} + \varepsilon_{\alpha'}^{s*}\varepsilon_{\alpha}^{i}v_{\alpha''}^{s}\right)\Im\left(I_{\alpha\alpha'\alpha''}\right)$$

où la deuxième partie correspond à la contribution magnétique.

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

Application au cas du dichroïsme circulaire naturel

Les règles de sélection sont différentes entre les transitions E1 et E2. En particulier, elles ne sondent pas les orbitales de même parité. Le tenseur *I* qui rend compte des canaux de transition hybridés E1E2 sonde donc des états qui doivent contenir à la fois des termes pairs et impairs. Ceci est impossible si le site d'absorption est sur un centre de symétrie.

On peut tester ce phénomène par une expérience de dichroïsme circulaire naturel. On regarde alors la différence entre les sections efficaces d'absorption correspondant à des polarisations circulaires respectivement droite et gauche. Les termes E1E1 et E2E2 se soustraient et il ne reste que les termes E1E2. On peut illustrer ceci en choisissant par exemple un système de coordonnées tel que le vecteur d'onde soit selon Oy et $\vec{\varepsilon}.\vec{r} = \frac{1}{\sqrt{2}}(z \pm ix)$, (+ correspond à droite selon notre convention) on a :

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

et donc :

$$\sigma = \sigma_{+} - \sigma_{-} = 4\pi^2\alpha\hbar\omega\sum_{f,g}k\left(-\left\langle\varphi_g\middle|z\middle|\overline{\varphi}_f\right\rangle\left\langle\overline{\varphi}_f\middle|xy\middle|\varphi_g\right\rangle + \left\langle\varphi_g\middle|x\middle|\overline{\varphi}_f\right\rangle\left\langle\overline{\varphi}_f\middle|yz\middle|\varphi_g\right\rangle\right)$$

Dans ce cas particulier le signal sera non nul, seulement quand un état final contient à la fois des composantes p_x et d_{yz} ou p_z et d_{xy}. Ceci est naturellement faux en cas de site centro-symétrique. C'est aussi le cas dès qu'un plan de symétrie passe par l'atome absorbeur.

Cas du dipôle magnétique

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

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

où $\vec{b} = \vec{k} \times \vec{\epsilon}/\left|\vec{k}\right|$ désigne le vecteur unitaire décrivant l'orientation du champ magnétique de l'onde électromagnétique. *M* et *P* désignent respectivement les canaux dipôle-magnétique-dipôle-magnétique (M1-M1) et dipôle-magnétique- dipôle-électrique (M1-E1). La matrice interférence est donnée par :

$$P_{\alpha\alpha'} = \sum_{f,g} \left(M^*_{fg\alpha} D_{fg\alpha'} \right)$$

Pour un matériau non magnétique, elle est imaginaire pure, pour chaque état initial. Sa contribution est donc alors nulle quand la polarisation est linéaire. Noter que le terme E1M1 peut aussi être écrit :

$$N_{E1M1} = \sum_{\alpha\alpha'} \left(b^{s*}_{\alpha} \varepsilon^{i}_{\alpha'} + b^{i}_{\alpha} \varepsilon^{s*}_{\alpha'} \right) \Re\left(P_{\alpha\alpha'} \right) + i \sum_{\alpha\alpha'} \left(b^{s*}_{\alpha} \varepsilon^{i}_{\alpha'} - b^{i}_{\alpha} \varepsilon^{s*}_{\alpha'} \right) \Im\left(P_{\alpha\alpha'} \right)$$

Cas du quadripôle magnétique

On peut aussi inclure les termes correspondant à la transition quadripolaire magnétique M2. On a alors en plus du M2-M2, les termes d'interférence E1-M2, M1-M2, et E2-M2.

$$\begin{aligned} N = & \, i \sum_{\alpha\alpha'\alpha''} \varepsilon^{s*}_{\alpha} b^{i}_{\alpha'} \left(k^{i}_{\alpha''} S_{\alpha\alpha'\alpha''} - k^{s}_{\alpha''} S^{*}_{\alpha'\alpha\alpha''} \right) \\ & + i \sum_{\alpha\alpha'\alpha''} b^{s*}_{\alpha} b^{i}_{\alpha'} \left(k^{i}_{\alpha''} T_{\alpha\alpha'\alpha''} - k^{s}_{\alpha''} T^{*}_{\alpha'\alpha\alpha''} \right) \\ & + \sum_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''} b^{s*}_{\alpha} b^{i}_{\alpha'} k^{s}_{\alpha''} k^{i}_{\alpha'''} R_{\alpha\alpha''\alpha'\alpha'''} \end{aligned}$$

où *b* désigne toujours le vecteur unitaire décrivant l'orientation du champ magnétique.

$$\begin{aligned} S_{\alpha\alpha'\alpha''} &= \sum_{f,g} \left(\mathrm{D}^{*}_{fg\alpha} \mathrm{M}^{2}_{fg\alpha'\alpha''} \right) \\ T_{\alpha\alpha'\alpha''} &= \sum_{f,g} \left(\mathrm{M}^{1*}_{fg\alpha} \mathrm{M}^{2}_{fg\alpha'\alpha''} \right) \\ R_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''} &= \sum_{f,g} \left(\mathrm{M}^{2*}_{fg\alpha\alpha'} \mathrm{M}^{2}_{fg\alpha''\alpha'''} \right) \end{aligned}$$

B-9) Formules monoélectroniques

A partir des expressions des états de cœurs, des états de valences, des règles de sélections, on peut donner une expression précise de chaque terme des éléments des tenseurs d'absorption ou diffusion.

1) Cas des transitions électriques

Les opérateurs électriques contiennent les expressions r_α, $r_\alpha r_\beta$ ou $r_\alpha r_\beta r_\gamma$. On les note de façon unique par $r_\Delta^{n_\Delta}$ où $n_\Delta = 1$, 2 ou 3 est la puissance de r correspondant respectivement aux transitions E1, E2 et E3. On a alors :

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

On veut calculer :

$$T_{\Delta\Delta'} = k^{n_\Delta + n_{\Delta'} - 2} \sum_{f,g} \left\langle \varphi_g \left| r_\Delta^{n_\Delta} \right| \overline{\varphi}_f \right\rangle \left\langle \overline{\varphi}_f \left| r_{\Delta'}^{n_{\Delta'}} \right| \varphi_g \right\rangle$$

avec respectivement pour états initial et final:

$$\varphi_g = \sum_\sigma G_g^\sigma Y_{\ell_g}^{m_g + \frac{1}{2} - \sigma} b_g(r) \chi_\sigma \qquad\qquad f = \overline{\varphi}_f = \sum_{\ell m s \sigma} a_{\ell, m+\sigma-s, s}^{f} \overline{b}_{\ell m \sigma s}(r) Y_\ell^m \chi_\sigma$$

On obtient alors:

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

avec les coefficients de Gaunt :

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

et les intégrales radiales :

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

En l'absence de spin-orbite, s et σ deviennent identiques et les états finaux sont purement spin up ou spin down. Par ailleurs, les intégrales radiales ne dépendent plus de m et on a :

$$T_{\Delta\Delta'} = \sum_{\substack{\ell_\Delta m_\Delta \\ \ell_{\Delta'} m_{\Delta'}}} c_{\ell_\Delta m_\Delta}^{\Delta} c_{\ell_{\Delta'} m_{\Delta'}}^{\Delta'} \sum_{g\sigma} G_g^{\sigma\,2} \sum_{\substack{\ell, m \\ \ell', m'}} \Gamma_{\ell \ell_\Delta \ell_g}^{m m_\Delta m_g \sigma} \Gamma_{\ell' \ell_{\Delta'} \ell_g}^{m' m_{\Delta'} m_g \sigma} R_\ell^{\sigma n_\Delta} R_{\ell'}^{\sigma n_{\Delta'}} \sum_f a_{\ell m \sigma}^{f} a_{\ell' m' \sigma}^{f\,*}$$

2) Cas des transitions magnétiques M1 et M2

On peut utiliser la même formulation générale que pour les transitions électriques en substituant les opérateurs $k^{n_\Delta - 1} r_\Delta^{n_\Delta}$ par $\frac{\alpha}{2}\left(L_\alpha + 2S_\alpha\right)\frac{1}{\hbar}$. L'intégrale angulaire va constituer un pseudo coefficient de Gaunt $\Gamma_{\ell_g \ell_\Delta \ell}^{m_g m_\Delta m \sigma_g \sigma}$ matriciel en spin et où $\ell_\Delta = 0$ tandis que m_Δ désigne les 3 directions de l'espace. Ces valeurs ont été données dans le chapitre sur les règles de sélection. L'intégrale radiale pour $n_\Delta = 0$, contient la multiplication par la constante de structure fine :

$$R_{\ell m}^{\varpi 0} = \frac{\alpha}{2}\int b_g(r) r^{2+n_\Delta} \overline{b}_{\ell m \varpi}(r) dr$$

L'expression donnant $T_{\Delta\Delta}$ contient alors une sommation supplémentaire sur les spins puisque l'opérateur peut assurer un spin-flip :

$$T_{\Delta\Delta'} = \sum_{\substack{\ell_\Delta m_\Delta \\ \ell_\Delta' m_\Delta'}} c_{\ell_\Delta m_\Delta}^{\Delta} c_{\ell_\Delta' m_\Delta'}^{\Delta'} \sum_{g\sigma_g} {G_g^{\sigma_g}}^2 \sum_{\substack{\ell m \sigma \\ \ell' m'}} \Gamma_{\ell \ell_\Delta \ell_g}^{m m_\Delta m_g \sigma_g \sigma} \Gamma_{\ell' \ell_\Delta' \ell_g}^{m' m_\Delta' m_g \sigma_g \sigma} \sum_{ss'} R_{\ell m}^{\varpi 0} R_{\ell' m'}^{\varpi' 0} \sum_f a_{\ell, m+\sigma-s, s}^{f} a_{\ell', m'+\sigma-s', s'}^{f*}$$

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

Enfin, il faut noter que les éléments de matrice quadrupolaire magnétique, M^2, sont reliés à :

$$-\frac{k^2}{\hbar\omega}\left\langle \ell m\sigma \left| r Y_1^{m_\Delta} \frac{1}{\hbar}\left(\frac{2}{3}L_x + 2S_x\right)\right| \ell_g m_g \sigma_g \right\rangle$$
$$= -\frac{\alpha}{2} k \left(\frac{1}{3}\left(p^- \Gamma_{\ell_g 1 \ell}^{m_g - 1 m_\Delta m \sigma} + p^+ \Gamma_{\ell_g 1 \ell}^{m_g + 1 m_\Delta m \sigma}\right)\delta_{\sigma\sigma_g} + \Gamma_{\ell_g 1 \ell}^{m_g m_\Delta m \sigma} \delta_{\sigma - \sigma_g}\right) R_{\ell m}^{\sigma s 1}$$
$$-\frac{k^2}{\hbar\omega}\left\langle \ell m\sigma \left| r Y_1^{m_\Delta} \frac{1}{\hbar}\left(\frac{2}{3}L_y + 2S_y\right)\right| \ell_g m_g \sigma_g \right\rangle$$
$$= -i\frac{\alpha}{2} k \left(\frac{1}{3}\left(p^- \Gamma_{\ell_g 1 \ell}^{m_g - 1 m_\Delta m \sigma} - p^+ \Gamma_{\ell_g 1 \ell}^{m_g + 1 m_\Delta m \sigma}\right)\delta_{\sigma\sigma_g} + (-1)^{\sigma + \frac{3}{2}} \Gamma_{\ell_g 1 \ell}^{m_g m_\Delta m \sigma} \delta_{\sigma - \sigma_g}\right) R_{\ell m}^{\sigma s 1}$$

$$-\frac{k^2}{\hbar\omega}\left\langle \ell m\sigma \left| r Y_1^{m_\Delta} \frac{1}{\hbar}\left(\frac{2}{3}L_z + 2S_z\right)\right| \ell_g m_g \sigma_g \right\rangle = -\frac{\alpha}{2} k \left(\frac{1}{3} m_g + (-1)^{\sigma + \frac{3}{2}}\right) \Gamma_{\ell_g 1 \ell}^{m_g m_\Delta m \sigma} \delta_{\sigma\sigma_g} R_{\ell m}^{\sigma s 1}$$

Les transitions M2 ont la même parité que les éléments E1. Ayant même intégrale radiale que E1, ils sont $k\alpha/2$ ($\alpha \approx 1/137$) fois plus petits que E1, soit ≈ 100 fois plus petits pour un seuil K d'un *3d*.

3) Formule généralisée

La théorie de la diffusion multiple est vue dans le chapitre D. On peut déjà noter ici qu'elle permet d'exprimer la structure électronique en fonction d'amplitude de diffusion multiple, $\tau_{\ell, m+\sigma-s, s}^{\ell', m'+\sigma-s', s'}$, dont la partie imaginaire, quand potentiel et énergie sont réels, est reliée

à la densité d'état et à la section efficace d'absorption. On introduit une amplitude de diffusion multiple, que l'on appellera « efficace » telle que :

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

Elle est telle que : $\mathcal{I}\left(\hat{\tau}_{\ell,m+\sigma-s,s}^{\ell',m'+\sigma-s',s'}\right) = \mathcal{I}\left(\tau_{\ell,m+\sigma-s,s}^{\ell',m'+\sigma-s',s'}\right)$. On verra même dans le chapitre D que la relation complète est :

$$\hat{\tau}_{\ell,m+\sigma-s,s}^{\ell',m'+\sigma-s',s'} = \frac{1}{2}\left(\tau_{\ell,m+\sigma-s,s}^{\ell',m'+\sigma-s',s'} - \tau_{\ell',m'+\sigma-s',s'}^{\ell,m+\sigma-s,s\ *}\right)$$

Les tenseurs peuvent être exprimés en fonction de ce terme :

$$T_{\Delta\Delta'} = i\sum_{\substack{\ell_\Delta m_\Delta \\ \ell_\Delta' m_{\Delta'}}} c_{\ell_\Delta m_\Delta}^{\Delta} c_{\ell_\Delta' m_{\Delta'}}^{\Delta'} \sum_{g\sigma_g} G_g^{\sigma_g\ 2} \sum_{\substack{\ell m\sigma \\ \ell' m'}} \Gamma_{\ell\ell_\Delta\ell_g}^{mm_\Delta m_g\sigma_g\sigma} \Gamma_{\ell'\ell_\Delta'\ell_g}^{m'm_{\Delta'}m_g\sigma_g\sigma} \sum_{ss'} R_{\ell m}^{\sigma s0} R_{\ell' m'}^{\sigma s'0} \hat{\tau}_{\ell,m+\sigma-s,s}^{\ell',m'+\sigma-s',s'}$$

On peut donc aussi écrire l'absorption tensorielle, qui contient des éléments non diagonaux et donc complexes, en fonction de ces amplitudes

$$\sigma = 4\pi^2\alpha\hbar\omega i\sum_g\sum_{\sigma\sigma_g} G_{g\sigma_g}^2 \sum_{LL'} \left\langle b_g Y_{L_g\sigma_g} | o_s^* | \bar{b}_{L\sigma} Y_L \right\rangle \hat{\tau}_{\ell,m+\sigma-s,s}^{\ell',m'+\sigma-s',s'} \left\langle \bar{b}_{L'\sigma} Y_{L'} | o_i | b_g Y_{L_g\sigma_g} \right\rangle$$

où $\boldsymbol{L = (\ell, m, s)}$. Avec cette notation les opérateurs électriques doivent contenir explicitement la conservation du spin :

$$\boldsymbol{o_{E1E1} = \delta_{\sigma\sigma_g} \varepsilon . r}$$

Noter que par homogénéité, on peut aussi poser :

$$G_{g\sigma_g}^2 = -i\hat{\tau}_{g,\sigma_g}^{g,\sigma_g} = -i\hat{\tau}_{\ell_g,m_g+\sigma_g-s_g,s_g}^{\ell_g,m_g+\sigma_g-s_g,s_g}$$

ce qui donne :

$$\sigma = 4\pi^2\alpha\hbar\omega\sum_g\sum_{\sigma\sigma_g} \hat{\tau}_{g,\sigma_g}^{g,\sigma_g} \sum_{LL'} \left\langle b_g Y_{L_g\sigma_g} | o_s^* | \bar{b}_{L\sigma} Y_L \right\rangle \hat{\tau}_{\ell,m+\sigma-s,s}^{\ell',m'+\sigma-s',s'} \left\langle \bar{b}_{L'\sigma} Y_{L'} | o_i | b_g Y_{L_g\sigma_g} \right\rangle$$

B-10) Tenseurs sphériques

Il peut être utile d'exprimer la diffusion non pas en fonction des tenseurs cartésiens, mais plutôt en fonction des tenseurs sphériques. En effet ceux-ci sont plus facilement interprétables en termes physiques. Dans ce cas, pour chaque contribution (E1E1, E1E2, E2E2, E1M1…) l'amplitude de diffusion devient :

$$N = \sum_{\substack{\ell=0,\ell_{max} \\ m=-\ell,\ell}} T_\ell^m M_\ell^m$$

où les T_ℓ^m désignent le tenseurs sphériques de la polarisation et les M_ℓ^m, les tenseurs du matériaux. E1E1, E1M1 et M1M1 sont des tenseurs de rang 2 (ℓ_{max}= 2), E1E2 est un tenseurs de rang 3 (ℓ_{max}= 3), mais avec le terme $\ell = 0$ nul, tandis que E2E2 est un tenseur de rang 4 (ℓ_{max}= 4).

Noter qu'on peut aussi utiliser une autre base en harmoniques complexes, obtenue pour $m \neq 0$ par des relations du type :

$$T_{\ell c}^m M_{\ell c}^m = T_\ell^m M_\ell^m - T_\ell^{-m} M_\ell^{-m}$$

et qui amènent en plus des facteurs $(-1)^{\ell+m}$ devant chaque produit $T_\ell^m M_\ell^m$.

Par ailleurs pour les tenseurs E1E2 et E1M1, on sépare les contributions magnétiques et électriques. Pour E1E2, on a gardé un une multiplication par « i » à l'extérieur du tenseur, qui reste donc présent aussi pour son expression en tenseurs sphériques. Comme dans E1M1, on n'a pas mis de « i » à l'extérieur, il est le seul dont la partie électrique du tenseur cartésien correspond à la partie imaginaire, tandis que la partie magnétique correspond à la partie imaginaire.

Pour E1E1, E2E2 et M1M1, les composantes des tenseurs sphériques de rang impair sont magnétiques, et ceux de rang pairs sont magnétiques. Les tenseurs E1E2 et E1M1 ont des contributions électriques et magnétiques pour toutes les composantes comme résumé dans le tableau ci-dessous :

ℓ		E1E1	E1M1		E1E2		E2E2
0	Monopole	++ *c*	-+	--			++ *c*
1	Dipole	+- *l*	-+ d_e	-- Ω	-+ d_e	-- Ω	+- *l*
2	quadrupole	++	-+	--	-+	--	++
3	Octupole				-+	--	+-
4	Hexadécapole						++

Les signes ++, -+, +- et ++ représentent les changements de signes par inversion et renversement du temps. En fond vert sont représentées les composantes qui mesurent le magnétisme et en fond blanc les composantes qui mesurent la charge électrique. Par exemple, les composantes monopolaires de E1E1 et E2E2 mesurent la charge par unité d'énergie, c, tandis que les composantes dipolaires de E1E1 et E2E2 mesurent le moment magnétique par unité d'énergie, *l*. Les composantes dipolaires en E1E2 et E1M1 mesurent l'anapole ou moment toroïdal par unité d'énergie, Ω, pour la partie magnétique et le moment électrique par unité d'énergie, d_e, pour la partie électrique. Naturellement, suivant le canal, il ne s'agit pas de la

même projection : la charge *c* en E1E1, à un seuil K correspond à celle des états *p*, tandis que celle en E2E2 à une partie de la charge des états *d*.

Canal E1E1

Monopole non magnétique (tenseur scalaire isotrope):

$$D_0^0 = \tfrac{1}{3}\left(D_{xx} + D_{yy} + D_{zz}\right)$$

Dipôle magnétique (tenseur de rang 1):

$$D_1^0 = -\tfrac{i}{2}\left(D_{xy} - D_{yx}\right) = l_z$$
$$D_1^1 = -\tfrac{i}{2}\left(D_{yz} - D_{zy}\right) = l_x$$
$$D_1^{-1} = -\tfrac{i}{2}\left(D_{xz} - D_{zx}\right) = l_y$$

Remarquez que la multiplication par « –i » revient à prendre la partie imaginaire.

Quadrupole non magnétique (tenseur de rang 2):

$$D_2^0 = \tfrac{1}{6}\left(2D_{zz} - D_{xx} - D_{yy}\right)$$
$$D_2^1 = \tfrac{1}{2}\left(D_{xz} + D_{zx}\right)$$
$$D_2^{-1} = \tfrac{1}{2}\left(D_{yz} + D_{zy}\right)$$
$$D_2^{-2} = \tfrac{1}{2}\left(D_{xy} + D_{yx}\right)$$
$$D_2^2 = \tfrac{1}{2}\left(D_{xx} - D_{yy}\right)$$

Les tenseurs de polarisation sont obtenus par les mêmes formules en substituant $D_{\alpha\beta}$ par $\varepsilon_\alpha^{s*}\varepsilon_\beta^i$, mais en omettant les termes de normalisations (1/3, 1/6 et 1/2). On obtient alors :

$$N = D_0^0\left(\vec{\varepsilon}^{\,s}\cdot\vec{\varepsilon}^{\,e}\right) + i\vec{L}\cdot\left(\vec{\varepsilon}^{\,s*}\times\vec{\varepsilon}^{\,e}\right) + \sum_m T_2^m D_2^m$$

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

Canal E1E2

Pour les termes E1E2, l'expression est la même pour les parties magnétiques et non magnétiques. On prend simplement la partie réelle pour la partie électrique et la partie imaginaire pour la partie magnétique.

Dipôles magnétique et non magnétique:

$$I_1^0 = \tfrac{1}{15}\left(2I_{zzz} - I_{zxx} - I_{zyy} + 3I_{xxz} + 3I_{yyz}\right)$$
$$I_1^1 = \tfrac{1}{15}\left(2I_{xxx} - I_{xyy} - I_{xzz} + 3I_{yxy} + 3I_{zxz}\right)$$
$$I_1^{-1} = \tfrac{1}{15}\left(2I_{yyy} - I_{yzz} - I_{yxx} + 3I_{xyx} + 3I_{zyz}\right)$$

Pour la partie magnétique, chacun des termes correspond aux trois composantes (Ω_z, Ω_x et Ω_y) du moment toroïdal, aussi appelé anapole.

Quadrupole magnétique et non magnétique:

$$I_2^0 = \left(I_{xyz} - I_{yxz}\right)$$
$$I_2^1 = \tfrac{1}{3}\left(I_{yxx} - I_{yzz} - I_{xxy} + I_{zyz}\right)$$
$$I_2^{-1} = \tfrac{1}{3}\left(I_{xyy} - I_{xzz} - I_{yyx} + I_{zxz}\right)$$
$$I_2^2 = \tfrac{1}{3}\left(I_{xxz} - I_{yyz} - I_{zxx} + I_{zyy}\right)$$
$$I_2^{-2} = \tfrac{1}{3}\left(I_{yxz} + I_{xyz} - I_{zxy} - I_{zyx}\right)$$

Il existe encore le terme octupolaire avec ℓ = 3.

Pour le tenseur de polarisation, on remplit d'abord la matrice cartésienne avec :

$$T^{\pm}_{\alpha\beta\gamma} = \varepsilon^*_{s\alpha}\varepsilon_{i\beta}v_{i\gamma} \pm \varepsilon^*_{s\beta}\varepsilon_{i\alpha}v_{s\gamma}$$

où T^+ et T^- sont respectivement les tenseurs polarisations électriques et magnétiques. On construit alors les tenseurs sphériques avec les mêmes expressions que pour le matériau (et sans le terme de normalisation).

Canal E2E2

Comme pour le canal E1E1, le terme ℓ = 0 correspond à la diffusion isotrope non magnétique, puis on a :
ℓ = 1 : dipôle magnétique
ℓ = 2 : quadrupole non magnétique
ℓ = 3 : octupole magnétique
ℓ = 4 : hexadécapole non magnétique.

Canal E1M1

Les expressions sont les mêmes que pour E1E1 en prenant la partie réelle pour le tenseur magnétique et la partie imaginaire pour le tenseur électrique (et pas l'inverse !). Noter qu'on applique les opérations sur le complexe conjugué de la transposée de la matrice cartésienne.

Pour le tenseur de polarisation, on remplit d'abord la matrice cartésienne avec :

$$T^{\pm}_{\alpha\beta} = \varepsilon^*_{s\alpha}b_{i\beta} \mp \varepsilon_{i\alpha}b^*_{s\beta}$$

où T^+ et T^- sont respectivement les tenseurs polarisations électriques et magnétiques. On construit alors les tenseurs sphériques avec les mêmes expressions que pour le matériau (et sans le terme de normalisation).

B-11) Conclusion

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

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

C – La diffraction résonante

C-1) Introduction

Pour un volume diffractant petit, l'intensité diffractée est à intégrer autour des conditions de Bragg et sur les 2 angles du détecteur. On obtient alors une grandeur qui est dimensionnellement une énergie, mais que l'on appelle I_Q. Pour un faisceau polarisé, elle est donnée par la relation[7] :

$$\frac{E_Q}{I_0} = KV\frac{\lambda^3}{v^2}\frac{1}{\sin 2\theta_B}\left|F_Q\right|^2$$

où F_Q est le facteur de structure et I_0 est l'intensité du faisceau incident. $K = \frac{1}{\omega}\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2$ avec ω vitesse de rotation autour de l'angle de Bragg. V et v sont le volume irradié dans l'échantillon et le volume de la maille. θ_B est l'angle de Bragg. Pour une onde non polarisée, il y a le facteur $\frac{1}{2}\left(1+\cos^2 2\theta_B\right)$ en plus. Selon la convention physique, le facteur de structure est donné par :

$$F_{Q,Phys} = \sum_a e^{-i\vec{Q}.\vec{R}_a}\left(f_{0a} - if_{ma} + f_a'(\omega) - if_a''(\omega) - i\left(f_{ma}'(\omega) - if_{ma}''(\omega)\right)\right)$$

Dans la mesure où à la fin, on calcule l'intensité et donc le module carré du facteur de structure, on peut prendre le complexe conjugué selon la convention « cristallographique » :

$$F_{Q,Crist} = \sum_a e^{i\vec{Q}.\vec{R}_a}\left(f_{0a} + if_{ma} + f_a'(\omega) + if_a''(\omega) + i\left(f_{ma}'(\omega) + if_{ma}''(\omega)\right)\right)$$

A la formule de la diffraction classique où on a les seuls termes de Thomson f_{0a} et éventuellement le non résonant magnétique if_{ma}, viennent s'ajouter les termes résonants $f_a'(\omega) - if_a''(\omega)$ qui dépendent fortement de l'énergie, de la polarisation et de l'azimut. Dans la formule, l'indice *a* correspond aux atomes de la maille de position $\vec{R}_a$. Ici, on a séparé le terme résonant magnétique $f_{ma}'(\omega) - if_{ma}''(\omega)$. Il est parfois fondu avec le résonant non magnétique.

Avant de passer à l'évaluation des termes résonants, le chapitre suivant donne les expressions des contributions non résonantes, dites de Thomson et magnétiques.

[7] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, p. 44 (Dover, New York, 1990)

C-2) Contributions non résonantes

a) Diffusion de Thomson

La diffusion totale contient en plus des termes résonants, les termes non résonants. Ceux-ci sont responsables des signaux mesurés en diffraction classique. Le terme magnétique, de l'ordre du millième par rapport au terme de charge (ou de Thomson) aux énergies correspondant aux seuils des *3d*, a été mis en évidence par de Bergevin et Brunel[8].

Comme vu dans le chapitre B, si on somme sur toutes les orbitales atomiques, le terme de Thomson est proportionnel à la transformée de Fourier de la densité de charge atomique :

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

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

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

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

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

$$f_0 = \vec{\varepsilon}_e . \vec{\varepsilon}_s F(Q)$$

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

b) Diffusion magnétique

Le terme magnétique (voir Blume et Gibbs[9]) est relié de façon différente au moment de spin et au moment d'orbitale. Il est également indépendant de l'énergie pour une réflexion donnée mais dépend de l'orientation des vecteurs polarisations et des vecteurs d'onde par rapport à l'axe magnétique.

$$\mathrm{f_m} = \frac{\hbar\omega}{mc^2} \left(\tfrac{1}{2} \vec{L}(\vec{Q}) . \vec{A} + \vec{S}(\vec{Q}) . \vec{B} \right)$$

où $\vec{S}(\vec{Q})$ est la transformée de Fourier de la densité de spin et $\vec{L}(\vec{Q})$ est relié à la transformée de Fourier de la densité d'un moment d'orbitale efficace. Noter l'absence du facteur -i (contrairement aux articles de Blume) de façon à avoir un terme adaptable aux conventions « cristallographique » et « physique ». $\vec{S}(\vec{Q})$ est orientée selon le spin et on peut prendre souvent avec une bonne approximation $\vec{L}(\vec{Q})$ selon la même orientation. Les vecteurs $\vec{A}$ et $\vec{B}$ sont donnés par :

[8] F. de Bergevin et M. Brunel, Acta Cryst. **A37**, 314-324 (1981).
[9] M. Blume et Doon Gibbs, Phys. Rev. B **37**, 1779-1789 (1988).

$$\vec{A} = -2\left(1 - \hat{k}_e.\hat{k}_s\right)\hat{\varepsilon}_s \times \hat{\varepsilon}_e - \left(\left(\hat{k}_s - \hat{k}_e\right)\hat{\varepsilon}_s \times \hat{\varepsilon}_e\right)\left(\hat{k}_s - \hat{k}_e\right)$$

$$\vec{B} = \hat{\varepsilon}_s \times \hat{\varepsilon}_e + \left(\hat{k}_s.\hat{\varepsilon}_e\right)\hat{k}_s \times \hat{\varepsilon}_s - \left(\hat{k}_e.\hat{\varepsilon}_s\right)\hat{k}_e \times \hat{\varepsilon}_e - \left(\hat{k}_s \times \hat{\varepsilon}_s\right) \times \left(\hat{k}_e \times \hat{\varepsilon}_e\right)$$

où $\hat{k} = \vec{k}/k$. Le signal dépend maintenant de l'azimut. En polarisation σ–σ, seule la partie spin contribue. Pour obtenir la diffusion totale, ce terme est multiplié par « i » (ou « -i » en convention « cristallographe »). La contribution magnétique non résonante est donc imaginaire pure. Noter que ces formules sont en réalités valables seulement à haute énergie par rapport aux seuils d'absorption L_{23}.

C-3) Contribution anomale

a) Expression de l'amplitude de diffusion résonante

La contribution anomale (ou résonante) de la diffraction est physiquement proche de l'absorption X réelle, par opposition à virtuelle, que l'on observe dans le XANES. Dans les deux cas, il s'agit de transitions entre états de cœur et états non occupés. Les formules mises en jeu ont donc également un lien étroit.

Dans le cas de la diffraction anomale, le photon réémis peut avoir une polarisation différente de celle du photon absorbé ce qui donne deux termes « bra-ket » respectivement pour l'absorption et la réémission du photon. Par ailleurs l'absorption étant virtuelle, il faut calculer :

$$f'(\omega) - if''(\omega) = m \lim_{\eta \to 0^+} \sum_{n,g} \left(\frac{E_n - E_g}{\hbar}\right)^2 \frac{\langle \varphi_g | o_s^* | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | o_i | \varphi_g \rangle}{\hbar\omega - (E_n - E_g) + i\eta}$$

f' et *f″* s'expriment en nombre d'électrons. On rappelle qu'on a choisi pour exprimer le facteur de diffusion la convention "cristallographe" où *f″* est positif (ce qui explique le "–" devant lui). Le deuxième membre de l'équation reste en convention physique où le signe devant la constante η, qui tend vers 0 par valeurs positives est le même que devant $\hbar\omega$. Ici les états *n* sont de norme 1. Noter que la contribution magnétique peut être explicitement séparée : $f'(\omega) - if''(\omega) \longrightarrow f'(\omega) - if''(\omega) - i\left(f_m'(\omega) - if_m''(\omega)\right)$.

Par ailleurs, les états *n*, au-dessus de Fermi, sont dans le continuum. On peut donc les normaliser par continuité avec les états du vide (c'est-à-dire par la racine de la densité d'état du vide). On a alors intérêt à séparer la sommation entre états *f* de même énergie E et à intégrer ensuite sur l'énergie :

$$f'(\omega) - if''(\omega) = m \int_{E_{Fermi}}^{\infty} \left(\frac{E_n - E_g}{\hbar}\right)^2 \frac{\sum_{ng} \langle \bar{\varphi}_g | o_s^* | \varphi_n \rangle \langle \bar{\varphi}_n | o_i | \varphi_g \rangle}{\hbar\omega - (E_n - E_g) + i\frac{\Gamma}{2}} dE$$

On a remplacé la largeur infiniment petite par la somme des largeurs des niveaux de cœur et des états intermédiaires. Noter que pour les énergies résonantes $(E_n - E_g)^2/\hbar^2 \cong \omega^2$. La partie imaginaire de ce terme est pratiquement proportionnelle à la section efficace d'absorption quand les polarisations incidentes et diffusées sont les mêmes. On a alors la relation :

$$\sigma = \frac{8\pi\alpha}{\hbar\omega} \frac{\hbar^2}{2m} f''$$

où tous les termes sont en unités du système international et f'' est en nombre d'électrons. On peut utiliser l'énergie en Rydberg : $\hbar\omega_R = \hbar\omega / \frac{1}{2}mc^2\alpha^2 = \hbar\omega \times a_0^2 \frac{2m}{\hbar^2}$. Si maintenant on exprime le rayon de Bohr, a_0, en Angström et σ en Mégabarn (= 10^{-18} cm^2), on obtient :

$$\sigma_{Mbarn} = \frac{800\pi\alpha a_0^2}{\hbar\omega_R} f''$$

Le facteur π à la place de π^2 apparait lors de l'intégration. En effet, si on note $A_{is} = \sum_{ng}\langle\varphi_g|o_s^*|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|o_i|\varphi_g\rangle$, dans le cas où $\Gamma \rightarrow 0$, la partie imaginaire de l'intégrale devient un pic de Dirac (lorentzienne de largeur nulle) et on obtient suivant la nature de A_{is} :

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

$$f'' \cong m\omega^2\pi A_{is}$$

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

$$f' \cong -m\omega^2\pi A_{is}$$

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

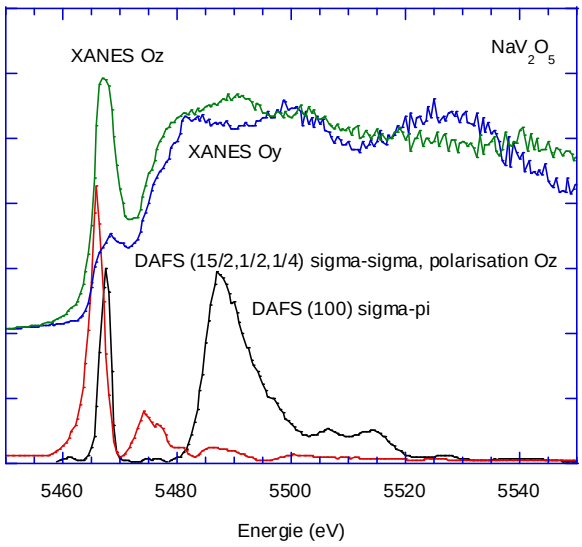
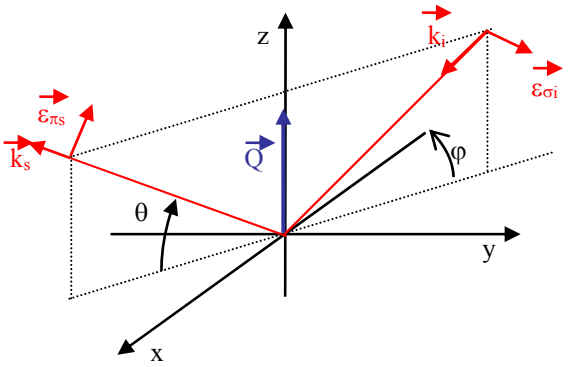


Fig. 8. Comparaison entre les structures RXD et XANES dans NaV_2O_5. La raie de diffraction (1,0,0) est en polarisation σ–π, c'est à dire que la polarisation incidente est perpendiculaire au plan de diffraction (ici selon Oz) alors que la polarisation sortante est dans le plan de diffraction.

b) Analyse matricielle

En coordonnées cartésiennes et en prenant le vecteur diffraction selon z, si φ désigne l'angle azimutal et θ, l'angle de Bragg, les polarisations π et σ sont définis avec l'échantillon tournant positivement selon le sens trigonométrique, autour du vecteur diffraction :



Le facteur de structure anomal dipolaire (E1E1) en tenseur cartésien s'exprime par :

$$F_{\alpha\beta} - iF_{m\alpha\beta} = \sum_a e^{-i\vec{Q}.\vec{R}_a}\left(f'_{a\alpha\beta}(\omega) - if''_{a\alpha\beta}(\omega) - i\left(f'_{ma\alpha\beta}(\omega) - if''_{ma\alpha\beta}(\omega)\right)\right)$$

où α et β expriment *x*, *y* ou *z*, et donc $o_i = \beta$ et $o_s^* = \alpha$. Le premier indice est donc la polarisation sortante.

Soient les vecteurs d'onde entrant et sortant (indices i et s) :

$$\vec{k}_i = \begin{pmatrix} \cos\theta\cos\varphi \\ -\cos\theta\sin\varphi \\ -\sin\theta \end{pmatrix} \qquad \vec{k}_s = \begin{pmatrix} \cos\theta\cos\varphi \\ -\cos\theta\sin\varphi \\ \sin\theta \end{pmatrix}$$

et les polarisations σ ou π :

$$\vec{\varepsilon}_\sigma = \begin{pmatrix} \sin\varphi \\ \cos\varphi \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \vec{\varepsilon}_{\pi i} = \begin{pmatrix} \sin\theta\cos\varphi \\ -\sin\theta\sin\varphi \\ \cos\theta \end{pmatrix} \qquad \vec{\varepsilon}_{\pi s} = \begin{pmatrix} -\sin\theta\cos\varphi \\ \sin\theta\sin\varphi \\ \cos\theta \end{pmatrix}$$

L'anisotropie de la diffusion peut alors être décrite sous forme matricielle dans la base (σ,π):

$$F = \begin{pmatrix} F_{\sigma'\sigma} & F_{\sigma'\pi} \\ F_{\pi'\sigma} & F_{\pi'\pi} \end{pmatrix}$$

Le premier indice est l'onde sortante, le second l'onde incidente. Le prime désigne aussi l'onde sortante. Quand il n'y a pas de confusion on omet le prime. Pour la partie non magnétique, on a pour la composante dipolaire électrique E_1E_1:

$$\begin{aligned}
F_{\sigma\sigma} &= \sin^2\varphi\, F_{xx} + \sin 2\varphi\, F_{xy} + \cos^2\varphi\, F_{yy} \\
F_{\pi\sigma} &= \tfrac{1}{2}\sin\theta\sin 2\varphi\left(F_{xx} - F_{yy}\right) + \sin\theta\cos 2\varphi\, F_{xy} + \cos\theta\sin\varphi\, F_{xz} + \cos\theta\cos\varphi\, F_{yz} \\
F_{\sigma\pi} &= -\tfrac{1}{2}\sin\theta\sin 2\varphi\left(F_{xx} - F_{yy}\right) - \sin\theta\cos 2\varphi\, F_{xy} + \cos\theta\sin\varphi\, F_{xz} + \cos\theta\cos\varphi\, F_{yz} \\
F_{\pi\pi} &= -\sin^2\theta\left(\cos^2\varphi\, F_{xx} + \sin^2\varphi\, F_{yy} - \sin 2\varphi\, F_{xy}\right) + \cos^2\theta\, F_{zz}
\end{aligned}$$

Pour la composante magnétique en E_1E_1:

$$\begin{aligned}
F_{m\sigma\sigma} &= 0 \\
F_{m\pi\sigma} &= -\sin\theta\, F_{mxy} + \cos\theta\left(\cos\varphi\, F_{myz} + \sin\varphi\, F_{mxz}\right) \\
F_{m\sigma\pi} &= -\sin\theta\, F_{mxy} - \cos\theta\left(\cos\varphi\, F_{myz} + \sin\varphi\, F_{mxz}\right) \\
F_{m\pi\pi} &= \sin 2\theta\left(-\cos\varphi\, F_{xz} + \sin\varphi\, F_{yz}\right)
\end{aligned}$$

Pour caractériser l'état de polarisation d'une onde se propageant selon *z*, de champ électrique complexe (E_x, E_y), on peut utiliser les paramètres de Stokes définis pas :

$$\begin{aligned}
S_0 &= |E_x|^2 + |E_y|^2 \\
S_1 &= |E_x|^2 - |E_y|^2 \\
S_2 &= 2R\left(E_x E_y^*\right) \\
S_3 &= -2Im\left(E_x E_y^*\right)
\end{aligned}$$

En utilisant la matrice polarisation (ou de Jones) du faisceau incident en fonction de ces paramètres, en normalisant ($S_0 = 1$) et en utilisant la base σ-π :

$$P = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1+S_1 & S_2 - iS_3 \\ S_2 + iS_3 & 1-S_1 \end{pmatrix}$$

où $S_1 = \pm 1$ correspond aux polarisations linéaires selon σ et π ; $S_2 = \pm 1$ correspond aux polarisations linéaires diagonales entre σ et π ; S_3 correspond aux polarisations circulaires droite et gauche. La polarisation totale est $p = \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2} \leq 1$. Si $p = 1$, le vecteur polarisation dans la base σ-π est donné en fonction des paramètres de Stokes par :

$$\vec{\varepsilon} = \frac{1}{\sqrt{2+2S_1}}\begin{pmatrix} 1+S_1 \\ S_2 + iS_3 \end{pmatrix}$$

En fonction de la matrice polarisation, l'intensité diffractée est donnée par[10] :

$$\boldsymbol{I \propto Tr(FPF^{+})}$$

Et donc :

$$I \propto \frac{1}{2}(1+S_1)(|F_{\sigma\sigma}|^2 + |F_{\pi\sigma}|^2) + \frac{1}{2}(1-S_1)(|F_{\sigma\pi}|^2 + |F_{\pi\pi}|^2) + S_2 Re(F_{\sigma\sigma}F_{\sigma\pi}^* + F_{\pi\sigma}F_{\pi\pi}^*) + S_3 Im(F_{\sigma\sigma}F_{\sigma\pi}^* + F_{\pi\sigma}F_{\pi\pi}^*)$$

On a alors, en fonction de la polarisation incidente :

$$I_\sigma \propto |F_{\sigma\sigma}|^2 + |F_{\pi\sigma}|^2$$
$$I_\pi \propto |F_{\sigma\pi}|^2 + |F_{\pi\pi}|^2$$
$$I_\pm \propto \frac{1}{2}(|F_{\sigma\sigma}|^2 + |F_{\sigma\pi}|^2 + |F_{\pi\sigma}|^2 + |F_{\pi\pi}|^2) \pm Im(F_{\sigma\sigma}F_{\sigma\pi}^* + F_{\pi\sigma}F_{\pi\pi}^*)$$

La matrice de polarisation du faisceau diffracté est alors :

$$\boldsymbol{P' = \frac{1}{I} FPF^{+}}$$

Si on dispose d'un cristal analyseur, celui-ci a pour matrice :

$$A = \begin{pmatrix} \cos\eta & -\sin\eta \\ \cos 2\phi \sin\eta & \cos 2\phi \cos\eta \end{pmatrix}$$

où η et ϕ sont l'angle de rotation de l'analyseur autour du faisceau diffusé et l'angle de Bragg de l'analyseur. Dans ce cas :

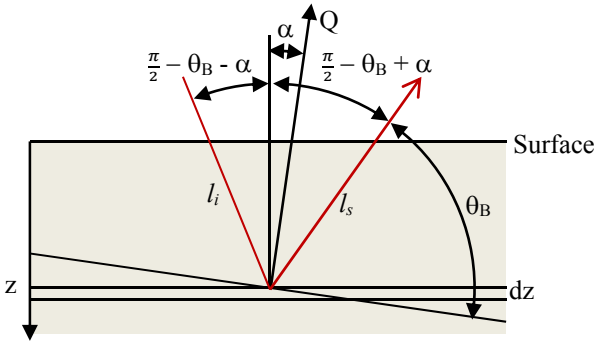
$$\boldsymbol{I \propto Tr(AFPF^{+}A^{+})}.$$

On a un cristal analyseur parfait quand $\phi = \pi/4$, c'est à dire $\cos 2\phi = 0$.

[10] S. P. Collins and A. Bombardi, *Resonant X-ray Scattering and Absorption* in *Magnetism and Synchrotron Radiation*, chap. 8, Ed. E Beaurepaire *et al.*, Springer, Proceedings in Physics 133 (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 2010).

c) *Correction absorption*

L'intensité de la réflexion mesurée est affectée d'une absorption dite « self-absorption » qui vient de l'absorption du faisceau incident entre la surface et le site qui diffuse, puis de l'absorption du faisceau émergeant jusqu'à sa sortie du matériau. Si α est l'angle entre la surface et le plan diffractant, le parcours jusqu'à l'élément de couche de largeur dz participant au signal est $l_i = \frac{z}{\sin(\theta_B+\alpha)}$. De même, le parcours jusqu'à la sortie est de $l_s = \frac{z}{\sin(\theta_B-\alpha)}$.



La contribution de cette couche de surface S et de volume Sdz à l'intensité diffusée est donc :

$$\frac{dE_Q}{I_0} = KSdz\frac{\lambda^3}{v^2}\frac{1}{\sin 2\theta_B}\left|F_Q\right|^2 e^{-(\mu_i l_i+\mu_s l_s)},$$

où μ_i et μ_s sont les coefficients d'absorption linéaires selon les polarisations incidentes et sortantes. En supposant l'échantillon infini et en intégrant, on obtient l'intensité mesurée :

$$\frac{E_Q}{I_0} = \frac{1}{\frac{\mu_i}{\sin(\theta_B+\alpha)}+\frac{\mu_s}{\sin(\theta_B-\alpha)}} KS\frac{\lambda^3}{v^2}\frac{1}{\sin 2\theta_B}\left|F_Q\right|^2.$$

Si le milieu est isotrope on obtient la correction en $1/\mu$ habituelle.

Si on prend une énergie rayonnée référence avant le seuil et où l'absorption μ_0 est faible et isotrope :

$$\frac{I_Q}{I_{QR}} = \frac{E_Q}{E_{QR}} = \frac{\frac{\mu_0}{\sin(\theta_B+\alpha_s)}+\frac{\mu_0}{\sin(\theta_B-\alpha_s)}}{\frac{\mu_i}{\sin(\theta_B+\alpha_s)}+\frac{\mu_s}{\sin(\theta_B-\alpha_s)}} = \frac{2\sin\theta_B\cos\alpha_s\alpha\,\mu_0}{\sin(\theta_B-\alpha_s)\,\mu_i+\sin(\theta_B+\alpha_s)\,\mu_s}$$

En présence d'une couche « morte » c'est-à-dire non ordonnée en surface, d'épaisseur δ, on a en plus une absorption exponentielle en entrée et sortie et donc le facteur supplémentaire : $exp(-\bar{\mu}a\delta)$ avec $a = \frac{1}{\sin(\theta_B+\alpha_s)}+\frac{1}{\sin(\theta_B-\alpha_s)}$ et $\bar{\mu}$ l'absorption linéaire moyenne. Comme au dessus, on va prendre une intensité référence juste avant le seuil, ce qui fait que l'intensité finale en fonction de l'intensité non corrigée I_{nc} est de :

$$I = e^{(\mu_0-\bar{\mu})a\delta}\frac{2\sin\theta_B\cos\alpha_s\alpha\,\mu_0}{\sin(\theta_B-\alpha_s)\,\mu_i+\sin(\theta_B+\alpha_s)\,\mu_s}I_{nc}$$

d) Mesure sur pic et mesure intégrée

Lors de la mesure, le détecteur a une surface qui généralement effectue automatiquement l'intégrale sur les deux angles de détection. Par contre l'intégrale n'est souvent pas faite autour de l'angle de Bragg. Dans ce cas, la profondeur sondée varie en fonction de l'énergie incidente avec la variation du coefficient d'absorption linéaire. Dans ce cas, la mesure ne tient pas compte de l'élargissement correspondant de faisceau diffracté qui s'accompagne d'une baisse en amplitude au pic, c'est-à-dire à l'angle de Bragg. Si on considère que la largeur du pic correspond à la profondeur sondée et que celle-ci est inversement proportionnelle au coefficient d'absorption, enfin si on considère que les autres paramètres participant à l'élargissement sont négligeables, on obtient une nouvelle correction en μ_0/μ à effectuer sur le calcul où μ_0 est une absorption référence par exemple avant le seuil.

En réalité l'élargissement correspondant est en partie pris dans le détecteur. Celui non pris en compte correspond à l'élargissement perpendiculaire à la surface. La correction à apporter est donc : $\mathbf{c} = \frac{\mu_0}{\mu} + \left(1 - \frac{\mu_0}{\mu}\right)\cos(\theta_B - \alpha_s)$.

e) Biréfringence

L'équation au-dessus a été obtenue en négligeant la biréfringence, c'est-à-dire que la polarisation, dans un milieu anisotrope tourne en fonction de la pénétration. D'après Lovesey et Collins[11], au bout d'une distance parcourue *l*, la matrice transmittance est donnée par :

$$T(l) = e^{-\frac{1}{4}(\mu_{\sigma\sigma}+\mu_{\pi\pi})l}\begin{pmatrix} \cosh(\tau l) + \frac{\mu_{\pi\pi}-\mu_{\sigma\sigma}}{4\tau}\sinh(\tau l) & -\frac{\mu_{\sigma\pi}}{2\tau}\sinh(\tau l) \\ -\frac{\mu_{\pi\sigma}}{2\tau}\sinh(\tau l) & \cosh(\tau l) + \frac{\mu_{\sigma\sigma}-\mu_{\pi\pi}}{4\tau}\sinh(\tau l) \end{pmatrix},$$

avec : $$\tau = \frac{1}{4}\sqrt{(\mu_{\pi\pi}-\mu_{\sigma\sigma})^2 + 4\mu_{\sigma\pi}\mu_{\pi\sigma}} = \frac{1}{4}(\mu_{\pi\pi}-\mu_{\sigma\sigma})\sqrt{1+\frac{4\mu_{\sigma\pi}\mu_{\pi\sigma}}{(\mu_{\pi\pi}-\mu_{\sigma\sigma})^2}}$$

et $\mu = \mu' + i\mu''$ qui désigne maintenant le coefficient d'absorption linéaire complexe (c'est la partie réelle qui est l'absorption). Pour un matériau non magnétique et en approximation dipolaire $\mu_{\sigma\pi} = \mu_{\pi\sigma}$. L'expression peut aussi être mise sous la forme :

$$T(l) = e^{-\frac{1}{4}(\mu_{\sigma\sigma}+\mu_{\pi\pi})l}$$
$$\frac{1}{2}\left(e^{\tau l}\begin{pmatrix} 1+\frac{\mu_{\pi\pi}-\mu_{\sigma\sigma}}{4\tau} & -\frac{\mu_{\sigma\pi}}{2\tau} \\ -\frac{\mu_{\pi\sigma}}{2\tau} & 1-\frac{\mu_{\pi\pi}-\mu_{\sigma\sigma}}{4\tau} \end{pmatrix} + e^{-\tau l}\begin{pmatrix} 1-\frac{\mu_{\pi\pi}-\mu_{\sigma\sigma}}{4\tau} & \frac{\mu_{\sigma\pi}}{2\tau} \\ \frac{\mu_{\pi\sigma}}{2\tau} & 1+\frac{\mu_{\pi\pi}-\mu_{\sigma\sigma}}{4\tau} \end{pmatrix}\right).$$

Après un parcours $l = l_i$, quand le faisceau incident a pour matrice μ, la matrice polarisation vaut :

$$\boldsymbol{P = \frac{1}{I} T_i P T_i^+}$$

Donc la contribution de la couche *dz* au signal est donnée par :

[11] S. W. Lovesey and S. P. Collins, J. Synchrotron Rad., **8**, 1065 (2001).

$$\boldsymbol{dI \propto Tr(T_s F T_i P T_i^+ F^+ T_s^+) dz}$$

S'il y a un analyseur en sortie, on a :

$$\boldsymbol{dI \propto Tr(A T_s F T_i P T_i^+ F^+ T_s^+ A^+) dz}$$

En prenant comme précédemment une référence en intensité juste avant le seuil, on a finalement :

$$I = \frac{KS\lambda^3}{\nu^2 \sin 2\theta_B} a\mu_0 \int_0^\infty Tr(AT_s F T_i P T_i^+ F^+ T_s^+ A^+) dz$$

Egalement comme précédemment, on peut ajouter un facteur supplémentaire $e^{(\mu_0 - \bar{\mu})a\delta \frac{\mu_0}{\bar{\mu}}}$ pour prendre en compte une couche morte et l'élargissement du pic diffracté.

Remarquer qu'on peut écrire les choses un peu plus simplement en utilisant des vecteurs *p* et *a* pour décrire la polarisation entrante et l'analyse :

Polarisation σ: $p = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$

Polarisation π: $p = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

Polarisation circulaire droite : $p = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$

$$I = \frac{KS\lambda^3}{\nu^2 \sin 2\theta_B} a\mu_0 \int_0^\infty dz |a^+ T_s F T_i p|^2$$

Cas des matrices transmittances diagonales

On vérifie que si $\mu_{\sigma\pi} = \mu_{\pi\sigma} = 0$, les matrices transmittances sont diagonales et se réduisent à des exponentielles :

$$T(l) = e^{-\frac{1}{4}(\mu_{\sigma\sigma} + \mu_{\pi\pi})l} \begin{pmatrix} e^{\frac{1}{4}(\mu_{\pi\pi} - \mu_{\sigma\sigma})l} & 0 \\ 0 & e^{-\frac{1}{4}(\mu_{\pi\pi} - \mu_{\sigma\sigma})l} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-\frac{1}{2}\mu_{\sigma\sigma} l} & 0 \\ 0 & e^{-\frac{1}{2}\mu_{\pi\pi} l} \end{pmatrix}.$$

Dans ce cas, en posant $t_\alpha = e^{-\frac{1}{2}\mu_{\alpha\alpha} l}$ pour α = σ ou π:

$$T_s F T_i = \begin{pmatrix} t_{\sigma'} & 0 \\ 0 & t_{\pi'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_{\sigma\sigma} & F_{\sigma\pi} \\ F_{\pi\sigma} & F_{\pi\pi} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t_\sigma & 0 \\ 0 & t_\pi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_{\sigma'} F_{\sigma\sigma} t_\sigma & t_{\sigma'} F_{\sigma\pi} t_\pi \\ t_{\pi'} F_{\pi\sigma} t_\sigma & t_{\pi'} F_{\pi\pi} t_\pi \end{pmatrix}$$

Si on prend $p = \begin{pmatrix} p_\sigma \\ p_\pi \end{pmatrix}$ et $a = \begin{pmatrix} a_{\sigma'} \\ a_{\pi'} \end{pmatrix}$

$$a^+ T_s F T_i p = a^*_{\sigma'} t_{\sigma'} F_{\sigma\sigma} t_\sigma p_\sigma + a^*_{\sigma'} t_{\sigma'} F_{\sigma\pi} t_\pi p_\pi + a^*_{\pi'} t_{\pi'} F_{\pi\sigma} t_\sigma p_\sigma + a^*_{\pi'} t_{\pi'} F_{\pi\pi} t_\pi p_\pi$$

On voit donc que les intégrales ne portent que sur les propagateurs :

$$I = \frac{KS\lambda^3}{\nu^2 \sin 2\theta_B} a\mu_0 \sum_{\alpha\beta'\gamma\delta'} a^*_{\alpha'} a_{\gamma'} F_{\alpha\beta} F^*_{\gamma\delta} p_\beta p^*_\delta \int_0^\infty t_{\alpha'} t_\beta t^*_{\gamma'} t^*_\delta dz$$

où α, β, γ, δ = σ ou π.

$$a\mu_0 \int_0^\infty t_{\alpha'} t_\beta t^*_{\gamma'} t^*_\delta dz = \frac{4 \sin\theta_B \cos\alpha_s \, \mu_0}{\sin(\theta_B + \alpha_s)\left(\mu_{\alpha'\alpha'} + \mu^*_{\gamma'\gamma'}\right) + \sin(\theta_B - \alpha_s)\left(\mu_{\beta\beta} + \mu^*_{\delta\delta}\right)}$$

En particulier, pour un faisceau incident polarisé σ, π, droite (+) ou gauche (–) et une mesure selon σ' ou π' :

$$I_{\sigma\sigma} \propto \frac{\mu_0}{Re(\mu_{\sigma\sigma})} |F_{\sigma\sigma}|^2$$
$$I_{\pi\pi} \propto \frac{2 \sin\theta_B \cos\alpha_s \mu_0}{Re\left(\sin(\theta_B+\alpha_s)\mu_{\pi'\pi'} + \sin(\theta_B-\alpha_s)\mu_{\pi\pi}\right)} |F_{\pi\pi}|^2$$
$$I_{\sigma\pi} \propto \frac{2 \sin\theta_B \cos\alpha_s \mu_0}{Re\left(\sin(\theta_B+\alpha_s)\mu_{\sigma'\sigma'} + \sin(\theta_B-\alpha_s)\mu_{\pi\pi}\right)} |F_{\sigma\pi}|^2$$
$$I_{\pi\sigma} \propto \frac{2 \sin\theta_B \cos\alpha_s \mu_0}{Re\left(\sin(\theta_B+\alpha_s)\mu_{\pi'\pi'} + \sin(\theta_B-\alpha_s)\mu_{\sigma\sigma}\right)} |F_{\pi\sigma}|^2$$
$$I_{\sigma\pm} \propto \frac{1}{2}(I_{\sigma\sigma} + I_{\sigma\pi}) \pm Im\left(\frac{4 \sin\theta_B \cos\alpha_s \mu_0}{2 \sin(\theta_B+\alpha_s) Re(\mu_{\sigma'\sigma'}) + \sin(\theta_B-\alpha_s)(\mu_{\sigma\sigma} + \mu^*_{\pi\pi})} F_{\sigma\sigma} F^*_{\sigma\pi}\right)$$
$$I_{\pi\pm} \propto \frac{1}{2}(I_{\pi\sigma} + I_{\pi\pi}) \pm Im\left(\frac{4 \sin\theta_B \cos\alpha_s \mu_0}{2 \sin(\theta_B+\alpha_s) Re(\mu_{\pi'\pi'}) + \sin(\theta_B-\alpha_s)(\mu_{\sigma\sigma} + \mu^*_{\pi\pi})} F_{\pi\sigma} F^*_{\pi\pi}\right)$$

Cas où $\boldsymbol{\mu_{\pi\pi} = \mu_{\sigma\sigma}}$ et $\boldsymbol{\mu_{\sigma\pi} = -\mu_{\pi\sigma}}$

C'est le cas du quartz alpha qui donne le pouvoir rotatoire selon l'axe c. On a alors :

$$\tau = \frac{1}{4}\sqrt{(\mu_{\pi\pi} - \mu_{\sigma\sigma})^2 + 4\mu_{\sigma\pi}\mu_{\pi\sigma}} = \frac{i}{2}\mu_{\sigma\pi}$$

Les matrices transmittances se réduisent à :

$$T(l) = e^{-\frac{1}{2}\mu_{\sigma\sigma} l} \cos\left(\tfrac{1}{2}\mu_{\sigma\pi} l\right) \begin{pmatrix} 1 & \tan\left(\frac{1}{2}\mu_{\sigma\pi} l\right) \\ -\tan\left(\frac{1}{2}\mu_{\sigma\pi} l\right) & 1 \end{pmatrix}.$$

Après un parcours *l*, la nouvelle matrice polarisation est donnée par :

$$\boldsymbol{P' = \frac{1}{I} T_i P T_i^+}$$

Si on a $S_3 = 1$, la polarisation n'est pas changée et $S'_3 = 1$.
Si on a $S_1 = 1$, on obtient :

$$P = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 + \dfrac{1 - \left|\tan\left(\frac{1}{2}\mu_{\sigma\pi}l\right)\right|^2}{1 + \left|\tan\left(\frac{1}{2}\mu_{\sigma\pi}l\right)\right|^2} & \dfrac{-2\tan\left(\frac{1}{2}\mu_{\sigma\pi}l\right)}{1 + \left|\tan\left(\frac{1}{2}\mu_{\sigma\pi}l\right)\right|^2} \\ \dfrac{-2\tan\left(\frac{1}{2}\mu_{\sigma\pi}l\right)^*}{1 + \left|\tan\left(\frac{1}{2}\mu_{\sigma\pi}l\right)\right|^2} & 1 - \dfrac{1 - \left|\tan\left(\frac{1}{2}\mu_{\sigma\pi}l\right)\right|^2}{1 + \left|\tan\left(\frac{1}{2}\mu_{\sigma\pi}l\right)\right|^2} \end{pmatrix}$$

En utilisant : $\tan(a + ib) = \frac{\tan a + i \tanh b}{1 - i \tan a \tanh b}$ et $\tan(ia) = i \tanh(a)$, on obtient :

$$S_1' = \frac{1 + \tan^2\left(\frac{1}{2}\mu'_{\sigma\pi}l\right)\tanh^2\left(\frac{1}{2}\mu''_{\sigma\pi}l\right) - \tan^2\left(\frac{1}{2}\mu'_{\sigma\pi}l\right) - \tanh^2\left(\frac{1}{2}\mu''_{\sigma\pi}l\right)}{1 + \tan^2\left(\frac{1}{2}\mu'_{\sigma\pi}l\right)\tanh^2\left(\frac{1}{2}\mu''_{\sigma\pi}l\right) + \tan^2\left(\frac{1}{2}\mu'_{\sigma\pi}l\right) + \tanh^2\left(\frac{1}{2}\mu''_{\sigma\pi}l\right)}$$

$$S_2' = -2\frac{\tan\left(\frac{1}{2}\mu'_{\sigma\pi}l\right)}{\cosh^2\left(\frac{1}{2}\mu''_{\sigma\pi}l\right)}\frac{1}{1 + \tan^2\left(\frac{1}{2}\mu'_{\sigma\pi}l\right)\tanh^2\left(\frac{1}{2}\mu''_{\sigma\pi}l\right) + \tan^2\left(\frac{1}{2}\mu'_{\sigma\pi}l\right) + \tanh^2\left(\frac{1}{2}\mu''_{\sigma\pi}l\right)}$$

$$S_3' = 2\frac{\tanh\left(\frac{1}{2}\mu''_{\sigma\pi}l\right)}{\cos^2\left(\frac{1}{2}\mu'_{\sigma\pi}l\right)}\frac{1}{1 + \tan^2\left(\frac{1}{2}\mu'_{\sigma\pi}l\right)\tanh^2\left(\frac{1}{2}\mu''_{\sigma\pi}l\right) + \tan^2\left(\frac{1}{2}\mu'_{\sigma\pi}l\right) + \tanh^2\left(\frac{1}{2}\mu''_{\sigma\pi}l\right)}$$

On a le résultat habituel d'une rotation de la polarisation si $\mu''_{\sigma\pi} = 0$:

$$S_1' = \cos(\mu'_{\sigma\pi}l)$$
$$S_2' = -\sin(\mu'_{\sigma\pi}l)$$
$$S_3' = 0$$

D- Calcul des états finals

La théorie de la fonctionnelle densité (DFT) est une théorie de l'état fondamental. Elle ne s'applique donc pas en principe à une spectroscopie où le photoélectron sonde un état excité. Néanmoins, au moins dans le cas des seuils K et des seuils L_{23} des éléments lourds, on peut l'employer avec une assez bonne reproduction des spectres expérimentaux. Une des approches allant au-delà de la DFT, la Time Dependant DFT (TDDFT) est exposée dans le chapitre D. A l'intérieur de la DFT, on utilise en plus, le plus souvent, une approximation « mono-électronique » en décrivant le potentiel d'échange-corrélation selon l'approximation de la densité locale (LDA) comme il est vu dans le chapitre suivant. Tout ceci mis ensemble fait que l'on peut alors séparer le calcul des états initiaux, de celui des états finals dont traite ce chapitre.

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

Pour calculer les états finals, il faut un potentiel. Ceci est traité dans le chapitre suivant. Ensuite, on va voir les solutions de l'équation de Schrödinger (éventuellement relativiste) dans un atome. Enfin les deux derniers chapitres de cette section montreront comment trouver les solutions pour un agrégat d'atomes, d'bord par différences finies, puis en utilisant la théorie de la diffusion multiple.

D-1) Le Potentiel

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

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

Potentiel de Hartree

Le potentiel de Hartree est obtenu en première approximation par superposition des potentiels de Hartree venant de tous les atomes. Pour chaque atome, on l'obtient en résolvant l'équation de Poisson :

$$\Delta V_H(\vec{r}) = -\tfrac{1}{\varepsilon_0}\rho(\vec{r}) \quad \text{en S.I. ou} \qquad \Delta V_H(\vec{r}) = -8\pi\rho(\vec{r}) \text{ en u.a.}$$

Si l'atome est à symétrie sphérique cela donne en u.a.:

$$V_H(r) + V_e(r) = \frac{8\pi}{r}\int_0^r \rho(t)t^2\,dt + 8\pi\int_r^\infty \rho(t)t\,dt - \frac{2Z}{r}$$

où le dernier terme est la contribution du noyau.

Si l'atome n'est pas à symétrie sphérique, on a :

$$V_H(\vec{r}) = \sum_L V_L Y_L \qquad \text{et} \qquad \rho(\vec{r}) = \sum_L \rho_L Y_L$$

On utilise le laplacien sphérique : $\Delta = \Delta_r + \frac{1}{r^2}\Delta_\Omega$, avec

$$\Delta_r = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) \qquad \text{et} \qquad \Delta_\Omega = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

On a la relation :

$$\Delta_\Omega Y_L = -\ell(\ell+1)Y_L$$

ce qui appliqué à l'équation de Poisson donne en u.a. :

$$\Delta_r V_L - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}V_L = -8\pi\rho_L$$

En posant $U_L = rV_L$, on obtient :

$$\frac{\partial^2 U_L}{\partial r^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} U_L = -8\pi r \rho_L$$

Potentiel d'échange-corrélation

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

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

où r_s est le rayon de Fermi donné par : $\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{\rho}$. V_{xc} est en Rydberg et r_s en rayon de Bohr. α est le facteur ajustable. Remarquer que ce potentiel est attractif puisqu'il traduit la réponse du nuage d'électron qui s'écarte de l'électron considéré. Le milieu environnent est donc moins répulsif.

Hedin et Lundqvist puis Von Barth ont amélioré ce potentiel[12] par une meilleure prise en compte de la partie corrélation du potentiel. On a alors les potentiels d'échange et de corrélation et les énergies de corrélation :

$$\mu_x^P = -\left(\frac{18}{\pi^2}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{r_s}, \qquad \mu_c^{P,F} = -c_{P,F}\, ln\left(1 + \frac{r_{P,F}}{r_s}\right), \quad \varepsilon_c^{P,F} = -c_{P,F} f\left(\frac{r_s}{r_{P,F}}\right), \qquad \varepsilon_x = -\frac{3}{4}\mu_x^P$$

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

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

La fonction suivante a aussi été introduite :

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

On définit également :

$$\nu_c = \frac{4}{3} \frac{1}{2^{\frac{1}{3}} - 1} \left(\varepsilon_c^F - \varepsilon_c^P\right) \qquad \tau_c = \mu_c^F - \mu_c^P - \frac{4}{3}\left(\varepsilon_c^F - \varepsilon_c^P\right)$$

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

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

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

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

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

Quand x = ½ (cas non magnétique), on retrouve :

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

Perdew et Wang[13] ont proposé un potentiel de corrélation un peu meilleur en 1992. Dans le cadre de l'absorption X, il donne un résultat cependant très proche.

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

Correction de Hubbard

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

$$\Delta U_{mm'} = -U_{eff}\left(n_{mm'} - \tfrac{1}{2}\delta_{mm'}\right)$$

Noter que les matrices obtenues sont hermitiques et complexes en cas d'utilisation de base d'harmoniques complexes. En cas de spin-orbite, c'est forcément le cas et les termes croisés en spin doivent aussi être considérés :

$$\Delta U_{mm'\sigma\sigma'} = -U_{eff}\left(n_{mm'\sigma\sigma'} - \tfrac{1}{2}\delta_{mm'}\delta_{\sigma\sigma'}\right)$$

Pour les éléments *3d*, U_{eff} est de l'ordre de 4 à 5 eV ; pour les *4f*, il est de l'ordre de 6 eV. La prise en compte du terme de Hubbard induit un gap autour du niveau de Fermi pour ces orbitales fortement corrélées. En principe, on ne peut utiliser cette technique que pour les isolants de Mott.

Le lien entre énergie DFT et énergie DFT+U est alors donné par :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{U_{eff}}{2}\sum_{m\sigma} Tr\left(n_{m\sigma}\left(1 - n_{m\sigma}\right)\right)$$

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

Auto-cohérence

Le potentiel peut être calculé de façon auto-cohérente. On calcule d'abord des potentiels et densités électroniques atomiques à l'aide d'un programme « atomique ». Le potentiel de Hartree et les densités électroniques sont alors superposées compte tenu de la position des différents atomes. On calcule ensuite le potentiel d'échange-corrélation résultant et le potentiel total. Ce dernier est alors éventuellement « muffin-tinisé ». On obtient ainsi le potentiel pour l'itération 1.

On résous alors la structure électronique en résolvant l'équation de Dyson (ou Schrödinger). On obtient ainsi de nouvelles densités électroniques atomiques et donc un nouveau potentiel. On peut ensuite boucler jusqu'à convergence. On a intérêt à appliquer une pondération entre les résultats provenant des 2 itérations précédentes pour éviter des phénomènes de battement.

Pour s'assurer de la convergence, on peut calculer l'énergie totale du système qui est donnée par:

$$E_T = U_e + U + E_{xc} + T$$

où T est l'énergie cinétique et $U_e = \int V_e(r)\rho(r)d^3r$ est l'énergie potentielle venant de $V_e(r)$, potentiel extérieur (dû aux noyaux). U est l'énergie potentielle venant du potentiel de Hartree:

$$U = \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' = \frac{1}{2}\int \rho(r) V_H(r) d^3r$$

avec le potentiel de Hartree donné par : $V_H(r) = 2\int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r'$

E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation :

$$E_{xc} = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}(r) d^3r$$

où ε_{xc} est l'énergie d'échange-correlation par particule donnée par exemple par la théorie d'Hedin et Lundqvist. Elle est reliée au potentiel V_{xc} par la relation : $V_{xc} = \frac{d(\rho\varepsilon_{xc})}{d\rho}$

Avec la relation $T = \sum_{i=1,N} \varepsilon_i - \int \rho(r)(V_e(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)) d^3r$, Kohn et Sham[14] ont montré que l'on peut réécrire l'énergie totale sous la forme :

$$E_T = E_{KS} + E_{xc} - U - X$$

avec l'énergie de Kohn-Sham, E_{KS}, qui dépend de la densité d'état δ(E) intégrée sur le volume et dont le calcul peut être séparé entre les niveaux de cœurs g, vus comme discrets et occupés par $n_{g,a}$ électrons dans chaque atome a et les orbitales de valences :

$$E_{KS} = \sum_{i=1,N} \varepsilon_i \approx \sum_{atomes} \sum_{g \in core} n_{g,a}\varepsilon_{g,a} + \int_{E_V}^{E_F} E\,\delta(E) dE$$

X est l'énergie correspondant au potentiel d'échange-corrélation:

$$X = \int \rho(r) V_{xc}(r) d^3r$$

[14] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).

D-2) Solution atomique

Quelle que soit la méthode utilisée pour le calcul complet, il est particulièrement commode de scinder l'espace en zones atomiques et zones interstitielles. Ce chapitre traite de la solution de l'équation de Schrödinger (ou Dirac) à l'intérieur de chaque atome. La méthode pour assurer la continuité avec le reste de l'espace est expliquée dans les chapitres suivants.

Dans chaque atome, on considère une zone sphérique de rayon R. Dans le cas de l'approximation dite « muffin-tin », ce potentiel est à symétrie sphérique et le rayon R est choisi selon certains critères assurant la meilleure description possible du potentiel du matériau. Pour un matériau composé d'une seule espèce chimique, R vaut typiquement la distance interatomique divisée par deux plus éventuellement un recouvrement d'environ 10 % Le développement des fonctions d'onde en harmoniques sphériques est alors particulièrement commode. On traite d'abord le cas où potentiel et énergie sont réels. Dans ce cas, les équations radiales que l'on va voir en dessous étant du deuxième degré, ont deux solutions. Cependant la deuxième diverge à l'origine et n'est donc pas physique et éliminée. Dans la dernière partie, avec potentiel ou énergie complexe, on verra comment prendre en compte cette deuxième solution. On présente d'abord les différentes équations radiales.

1) Equations radiales

a) Potentiel sphérique sans spin-orbite

Si le potentiel est à symétrie sphérique, dans le cas sans spin-orbite et non relativiste les solutions sont données par l'équation de Schrödinger radiale :

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

avec $u_\ell(r) = r b_\ell(r)$. Cette équation ne dépend pas de « *m* ». On la résout en utilisant la limite à l'origine où la fonction d'onde tend vers :

$$u_\ell(r) = r^{\ell+1} - \frac{Z}{\ell+1} r^{\ell+2} + \frac{1}{4\ell+6}\left(\frac{4Z^2}{\ell+1} - E\right) r^{\ell+3} + \cdots$$

La solution général dans l'atome est alors donnée par :

$$\varphi_f = \sum_{\ell m} a^f_{\ell m}(E) b_\ell(r,E) Y^m_\ell$$

où les $a^f_{\ell m}(E)$ sont des amplitudes obtenues par continuité avec le reste du système se trouvant à l'extérieur de l'atome. Les fonctions radiales sont en fait renormalisée comme on le verra dans la suite.

Si le système est magnétique sans spin-orbite les deux équations radiales pour les 2 spins sont résolues indépendamment et la solution générale est donnée par :

$$\varphi_f = \sum_{\ell m \sigma} a^f_{\ell m \sigma}(E) b_{\ell\sigma}(r,E) Y^m_\ell \chi_\sigma$$

b) Potentiel sphérique avec spin-orbite

Dans le cas d'un calcul polarisé en spin, avec spin-orbite, on part de l'équation de Dirac. En éliminant les petites composantes, on obtient sans aucune approximation l'équation de « type » Schrödinger suivante :

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

avec :

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

ce qui donne pour son expression radiale :

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

En posant :

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

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

on obtient :

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

ce qui amène aux deux équations couplées :

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

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

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

Dans les cas particuliers où $m = \ell$ ou $m = -\ell$, les équations se découplent. Dans le cas général, on a deux couples de solutions auxquels on donne les indices ½ et -½. Elles ont pour comportement à l'origine :

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

$$\begin{cases} u^{\uparrow}_{\ell m,1/2} = \sqrt{\dfrac{\ell+m+1}{2\ell+1}} r^{p_{1/2}} \\ u^{\downarrow}_{\ell,m+1,1/2} = \sqrt{\dfrac{\ell-m}{2\ell+1}} r^{p_{1/2}} \end{cases} \qquad \begin{cases} u^{\uparrow}_{\ell m,-1/2} = \sqrt{\dfrac{\ell-m}{2\ell+1}} r^{p_{-1/2}} \\ u^{\downarrow}_{\ell,m+1,-1/2} = -\sqrt{\dfrac{\ell+m+1}{2\ell+1}} r^{p_{-1/2}} \end{cases}$$

En posant $u_{\ell m\sigma} = r b_{\ell m\sigma}$, la solution générale est du type :

$$\varphi_f = \sum_{\ell m} a_{\ell,m,1/2} \begin{pmatrix} b^{1/2}_{\ell m\uparrow} Y^m_\ell \\ b^{1/2}_{\ell m+1\downarrow} Y^{m+1}_\ell \end{pmatrix} + a_{\ell,m+1,-1/2} \begin{pmatrix} b^{-1/2}_{\ell,m,\uparrow} Y^m_\ell \\ b^{-1/2}_{\ell,m+1,\downarrow} Y^{m+1}_\ell \end{pmatrix}$$

Soit en notant « s » l'indice solution :

$$\varphi_f(\vec{r}) = \sum_{\ell \mathrm{ms}} a^f_{\ell,\mathrm{m}+\frac{1}{2}-\mathrm{s},\mathrm{s}} \sum_{\sigma} b^{\mathrm{s}}_{\ell,\mathrm{m}+\frac{1}{2}-\sigma,\sigma}(r) Y_\ell^{\mathrm{m}+\frac{1}{2}-\sigma}(\hat{r}) \chi_\sigma$$

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

On peut aussi utiliser l'indice $m' = m + ½ - \sigma$, correspondant au « m » du spin. On a alors en omettant le « prime » :

$$\varphi_f(\vec{r}) = \sum_{\ell \mathrm{m}\sigma \mathrm{s}} a^f_{\ell,\mathrm{m}+\sigma-\mathrm{s},\mathrm{s}} b_{\ell \mathrm{m}\sigma \mathrm{s}}(r) Y^{\mathrm{m}}_\ell(\hat{r}) \chi_\sigma$$

c) Potentiel non sphérique

Quand le potentiel est non sphérique où quand une correction de Hubbard est présente, on utilise en développement en harmonique sphérique de ce potentiel. L'équation de Schrödinger (ou de Dirac) radiale est alors constituée d'une série d'équations radiales couplées du type :

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} - E + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right) u_{\ell m \ell' m'}(r) + \sum_{\ell'' m''} V_{\ell m \ell'' m''}(r)\, u_{\ell'' m'' \ell' m'}(r) = 0$$

Dans le cas de la correction de Hubbard l'équation est diagonale en ℓ et les parties non diagonales du potentiel sont indépendantes de r. (ℓ',m') est un couple d'indices spécifiant une solution correspond à une harmonique choisie non nulle à l'origine en ayant le comportement en $r^{\ell'+1}$ comme vu au-dessus.

Si le potentiel non sphérique a été mis sous la forme :

$$V = \sum_L V_L Y_L$$

On obtient les composantes non diagonales du potentiel par :

$$V_{LL'} = \sum_{L''} V_{L''} \int Y_L^* Y_{L'} Y_{L''} d\Omega$$

Si on a en plus le spin-orbite, on peut écrire de façon compacte :

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} - E + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right) u_{\ell m s \ell' m' s'}(r) + \sum_{\ell'' m'' s''} V_{\ell m s \ell'' m'' s''}(r)\, u_{\ell'' m'' s'' \ell' m' s'}(r) = 0$$

où les indices *s* désignent spin et solutions liées au spin.

2) Normalisation des solutions radiales

En pratique, les solutions radiales sont normalisées de façon à assurer la continuité avec les solutions de l'équation de Schrödinger dans le vide, elles-mêmes normalisées par $\sqrt{2\pi\delta_V} = \sqrt{k/\pi}$ (en Rydberg^{-1}u.a^{-3}) où $\delta_V = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$ (en SI) est la densité d'état du vide. Le 2π vient du 4π de l'intégrale angulaire divisé par 2 car la fonction d'onde est par spin.

a) Cas sphérique sans spin-orbite

Dans le cas du potentiel à symétrie sphérique sans spin-orbite la continuité au rayon R s'exprime par:

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

où j_ℓ et h_ℓ^+ sont les fonctions de Ricatti-Bessel et Ricatti-Hankel sortant, divisées par kr[15], que l'on appelle par abus de langage par la suite simplement fonction de Bessel et Hankel (voir annexe). Le t_ℓ ainsi défini est équivalent au « kt_ℓ» parfois utilisé. Les continuités de la fonction radiale et de sa dérivée au rayon muffin-tin R permettent d'obtenir a_ℓ et t_ℓ. On utilise pour cela le Wronskien, *W(f,g) = fg'-gf'* qui est calculé au rayon « muffin-tin » R. On a la relation: $W(j_\ell, -ih_\ell^+) = \frac{1}{kR^2}$. Pour la suite, on note $e_\ell = \sqrt{\frac{k}{\pi}} j_\ell$ et $s_\ell = -i\sqrt{\frac{k}{\pi}} h_\ell^+$. Ceci donne $W(e_\ell, s_\ell) = \frac{1}{\pi R^2}$ et finalement :

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

[15] Par exemple : $j_0(z) = \sin z/z$, et la fonction de Neumann avec la même convention vaut $n_0(z) = -\cos z/z$.

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

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

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

$$\bar{\varphi}_f = \sum_{\ell m \sigma} a^f_{\ell m \sigma}(E) \bar{b}_{\ell\sigma}(r, E) Y^m_\ell \chi_\sigma$$

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

$$\rho^{\ell' m'}_{\ell m \sigma} = \bar{b}_{\ell\sigma} \bar{b}_{\ell'\sigma} Y^m_\ell Y^{m'*}_{\ell'} \sum_f a^f_{\ell m\sigma} a^{f*}_{\ell' m' \sigma}$$

Quand le potentiel est réel le théorème optique nous donne la relation directe entre les amplitudes et l'amplitude de diffusion multiple $\tau^{\ell' m'}_{\ell m \sigma}$:

$$-\mathcal{I}\left(\tau^{\ell' m'}_{\ell m \sigma}\right) = \sum_f a^f_{\ell m\sigma} a^{f*}_{\ell' m' \sigma}$$

b) Cas avec spin-orbite

Avec spin-orbite, les fonctions de Hankel et Bessel dépendent éventuellement du spin. On note $e^\sigma = \sqrt{\frac{k_\sigma}{\pi}} j_\ell(k_\sigma r)$ et $s^\sigma = -i\sqrt{\frac{k_\sigma}{\pi}} h^+_\ell(k_\sigma r)$ avec σ = ±½ indice du spin. Pour simplifier on omet l'indice ℓ. La continuité est assurée par les couples d'équations :

$$\sum_s a_s^{m,\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} b^{\frac{1}{2}}_{m,s}(r) \\ b^{-\frac{1}{2}}_{m+1,s}(r) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{\frac{1}{2}}(r) \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} t^{m,\frac{1}{2}}_{m,\frac{1}{2}} s^{\frac{1}{2}}(r) \\ t^{m,\frac{1}{2}}_{m+1,-\frac{1}{2}} s^{-\frac{1}{2}}(r) \end{pmatrix}$$

$$\sum_s a_s^{m+1,-\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} b^{\frac{1}{2}}_{m,s}(r) \\ b^{-\frac{1}{2}}_{m+1,s}(r) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ e^{-\frac{1}{2}}(r) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} t^{m+1,-\frac{1}{2}}_{m,\frac{1}{2}} s^{\frac{1}{2}}(r) \\ t^{m+1,-\frac{1}{2}}_{m+1,-\frac{1}{2}} s^{-\frac{1}{2}}(r) \end{pmatrix}$$

où on utilise des indices ± ½ pour les solutions plutôt que 1 et 2. En posant :

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

on obtient alors :

$$t^{m,\frac{1}{2}}_{m,\frac{1}{2}} = \left[W(s^{-\frac{1}{2}}, b^{-\frac{1}{2}}_{m+1,-\frac{1}{2}}) W(e^{\frac{1}{2}}, b^{\frac{1}{2}}_{m,\frac{1}{2}}) - W(s^{-\frac{1}{2}}, b^{-\frac{1}{2}}_{m+1,\frac{1}{2}}) W(e^{\frac{1}{2}}, b^{\frac{1}{2}}_{m,-\frac{1}{2}}) \right] \frac{1}{D_s}$$

$$t^{m,\frac{1}{2}}_{m+1,-\frac{1}{2}} = W(b^{-\frac{1}{2}}_{m+1,\frac{1}{2}}, b^{-\frac{1}{2}}_{m+1,-\frac{1}{2}}) \frac{1}{\pi R^2 D_s}$$

$$t^{m+1,-\frac{1}{2}}_{m,\frac{1}{2}} = W(b^{\frac{1}{2}}_{\ell,m,-\frac{1}{2}}, b^{\frac{1}{2}}_{\ell,m,\frac{1}{2}}) \frac{1}{\pi R^2 D_s}$$

$$t^{m,-\frac{1}{2}}_{m,-\frac{1}{2}} = \left[W(s^{\frac{1}{2}}, b^{\frac{1}{2}}_{m,\frac{1}{2}}) W(e^{-\frac{1}{2}}, b^{-\frac{1}{2}}_{\ell,m+1,-\frac{1}{2}}) - W(s^{\frac{1}{2}}, b^{\frac{1}{2}}_{\ell,m,-\frac{1}{2}}) W(e^{-\frac{1}{2}}, b^{-\frac{1}{2}}_{\ell,m+1,\frac{1}{2}}) \right] \frac{1}{D_s}$$

$$a^{m,\frac{1}{2}}_{\frac{1}{2}} = W(s^{-\frac{1}{2}}, b^{-\frac{1}{2}}_{m+1,-\frac{1}{2}}) \frac{1}{\pi R^2 D_s} \qquad a^{m,\frac{1}{2}}_{-\frac{1}{2}} = -W(s^{-\frac{1}{2}}, b^{-\frac{1}{2}}_{m+1,\frac{1}{2}}) \frac{1}{\pi R^2 D_s}$$

$$a^{m+1,-\frac{1}{2}}_{\frac{1}{2}} = -W(s^{\frac{1}{2}}, b^{\frac{1}{2}}_{m,-\frac{1}{2}}) \frac{1}{\pi R^2 D_s} \qquad a^{m+1,-\frac{1}{2}}_{-\frac{1}{2}} = W(s^{\frac{1}{2}}, b^{\frac{1}{2}}_{m,\frac{1}{2}}) \frac{1}{\pi R^2 D_s}$$

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

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

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

Les fonctions normalisées sont données par :

$$\bar{b}^{\sigma}_{m+\frac{1}{2}-\sigma,\frac{1}{2}} = a^{m,\frac{1}{2}}_{\frac{1}{2}} b^{\sigma}_{m+\frac{1}{2}-\sigma,\frac{1}{2}} + a^{m,\frac{1}{2}}_{-\frac{1}{2}} b^{\sigma}_{m+\frac{1}{2}-\sigma,-\frac{1}{2}}$$

$$\bar{b}^{\sigma}_{m+\frac{1}{2}-\sigma,-\frac{1}{2}} = a^{m+1,-\frac{1}{2}}_{\frac{1}{2}} b^{\sigma}_{m+\frac{1}{2}-\sigma,\frac{1}{2}} + a^{m+1,-\frac{1}{2}}_{-\frac{1}{2}} b^{\sigma}_{m+\frac{1}{2}-\sigma,-\frac{1}{2}}$$

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

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

Comme déjà vu, on peut faire un changement de variable et noter ces états :

$$\bar{\varphi}_f(\vec{r}) = \sum_{\ell \mathrm{m} \sigma \mathrm{s}} a^f_{\ell,\mathrm{m}+\sigma-\mathrm{s},\mathrm{s}}\, \bar{b}_{\ell \mathrm{m} \sigma \mathrm{s}}(r) Y^{\mathrm{m}}_{\ell}(\hat{r}) \chi_\sigma$$

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

$$\rho^{\ell' m'}_{\ell m \sigma} = \bar{b}_{\ell m \sigma s} \bar{b}_{\ell' m' \sigma s'} Y^{\mathrm{m}}_{\ell}(\hat{r}) Y^{\mathrm{m}'*}_{\ell'}(\hat{r}) \sum_f a^f_{\ell,m+\sigma-s,s} a^{f*}_{\ell' m'+\sigma-s',s'}$$

Le lien se fait alors avec l'amplitude de diffusion, qu'on appelle ici « efficace » :

$$\hat{\tau}^{\ell' m'+\sigma-s',s'}_{\ell,m+\sigma-s,s} = \frac{1}{2}\left(\tau^{\ell' m'+\sigma-s',s'}_{\ell,m+\sigma-s,s} - \tau^{\ell,m+\sigma-s,s}_{\ell' m'+\sigma-s',s'}{}^{*}\right) = -i \sum_f a^f_{\ell,m+\sigma-s,s} a^{f*}_{\ell' m'+\sigma-s',s'}$$

Pour le terme diagonal, on retrouve bien :

$$-\mathcal{I}\left(\tau^{\ell,m+\sigma-s,s}_{\ell,m+\sigma-s,s}\right) = \sum_f \left| a^f_{\ell,m+\sigma-s,s} \right|^2$$

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

c) Cas du potentiel non sphérique

Les solutions dans l'atome sont du type :

$$\bar{\varphi}_f(\vec{r}) = \sum_{\ell' \mathrm{m}' \mathrm{s}} a^f_{\ell' \mathrm{m}' \mathrm{s}} \sum_{\ell \mathrm{m} \sigma} b^{\ell' \mathrm{m}' \mathrm{s}}_{\ell \mathrm{m} \sigma}(r) Y^{\mathrm{m}}_{\ell}(\hat{r}) \chi_\sigma$$

On normalise la fonction radiale de façon à ce que chaque solution de base :

$$\varphi_{\ell' \mathrm{m}' \mathrm{s}}(\vec{r}) = \sum_{\ell \mathrm{m} \sigma} \bar{b}^{\ell' \mathrm{m}' \mathrm{s}}_{\ell \mathrm{m} \sigma}(r) Y^{\mathrm{m}}_{\ell}(\hat{r}) \chi_\sigma$$

corresponde à la solution quand l'onde d'attaque est :

$$e_{\ell' m' s} Y^{m'}_{\ell'} \chi_s = \sqrt{\frac{k_s}{\pi}}\, j_{\ell'}(k_s r) Y^{m'}_{\ell'} \chi_s$$

On pose $L' = (\ell', m', s)$ et $Y_{L'} = Y^{m'}_{\ell'} \chi_s$. La continuité au rayon muffin-tin donne :

$$\sum_{\mathrm{L}'} a_{L"L'} \sum_{\mathrm{L}} b_{LL'} Y_L = e_{L"} Y_{L"} + \sum_{\mathrm{L}} t_{L"L} s_L Y_L$$

où : $s_{\ell', m'+\frac{1}{2}-s,s} = -i\sqrt{\frac{k_s}{\pi}}\, h^+_{\ell'}(k_s r)$

En multipliant par un Y^*_L particulier et en intégrant sur la sphère, on obtient :

$$\sum_{\mathrm{L}} a_{L"L'}\, b_{LL'} = e_{L"}\delta_{L"L} + t_{L"L}\, s_L$$

En utilisant la continuité des dérivées et en multipliant soit par $e'_{L"}$ soit par s'_L et en utilisant les Wronskiens, on obtient :

$$\sum_{\mathrm{L}'} a_{L"L'}\, W(e_L, b_{LL'}) = \frac{1}{kR^2} t_{L"L}$$

$$\sum_{\mathrm{L}'} a_{L"L'}\, W(s_L, b_{LL'}) = -\frac{1}{kR^2}\delta_{L"L}$$

Sous forme matricielle :

$$AW_s = -\frac{1}{kR^2} I \qquad AW_e = \frac{1}{kR^2} T$$

$$A = -\frac{1}{kR^2} W_s^{-1} \qquad T = -W_s^{-1} W_e$$

Maintenant, on veut que les solutions normalisées aient pour amplitude $t_{LL'}$ quand elles sont attaquées par e_L. Les coefficients de normalisation seront donc donnés par $T^{-1}A$, c'est-à-dire :

$$A' = -\frac{1}{kR^2} W_e^{-1}$$

et donc :

$$\bar{B} = -\frac{1}{kR^2} W_e^{-1} B$$

3) Cas des potentiels complexes et solutions irrégulières

En cas de potentiel (ou énergie) complexe, les équations précédentes restent valables, la différence étant simplement que les fonctions radiales sont maintenant complexes. Par contre, il faut maintenant aussi tenir compte de l'autre solution dite irrégulière qui ne diverge plus au centre de l'atome. On voit par exemple apparaître cette deuxième solution dans l'expression de la fonction de Green[16].

Avec un potentiel non sphérique, on a :

$$G^+(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{L,L'} G^+_{LL'}(\vec{r}, \vec{r}')$$

$$G^+_{LL'}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{L''L'''} R_{LL''}(\vec{r}) \left(\tau_{L'',L'''} - t_{L'',L'''}\right) R^{\times}_{L'L'''}(\vec{r}') + \sum_{L''L'''} R_{LL''}(\vec{r}_<)\, t_{L'',L'''} S^{\times}_{L'L'''}(\vec{r}_>)$$

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

avec $L = (\ell, m, \sigma)$, $L' = (\ell', m', \sigma')$, $L'' = (\ell'', \mathrm{m}'', s'')$ et $L''' = (\ell''', \mathrm{m}''', s''')$ et où $r_<$ et $r_>$ sont respectivement le plus petit et le plus grand entre r et r'. Noter que $t_{L'',L'''}$ est diagonal en « s ».

$R_{LL'}(\vec{r}) = \bar{b}^{\ell \mathrm{m} \sigma}_{\ell' \mathrm{m}' s'}(r) Y^{\mathrm{m}}_{\ell}(\hat{r}) \chi_{\sigma}$ est une composante de la solution régulière.

$S_{LL'}(\vec{r}) = \bar{s}^{\ell \mathrm{m} \sigma}_{\ell' \mathrm{m}' s'}(r) Y^{\mathrm{m}}_{\ell}(\hat{r}) \chi_{\sigma}$ est une composante de la solution irrégulière.

Les termes à droites ont l'harmonique sphérique complexe conjuguée mais pas la fonction d'onde radiale. C'est noté par le symbole « $^{\times}$ ».

Les solutions irrégulières sont obtenues en résolvant l'équation radiale non plus depuis le centre vers le rayon de l'atome, mais depuis ce rayon vers le centre.

Dans le cas à symétrie sphérique sans spin orbite, la solution au rayon muffin-tin est prise égale à $t_{\ell\sigma} \bar{h}^{+}_{\ell\sigma}$ avec : $\bar{h}^{+}_{\ell\sigma} = -i\sqrt{\frac{k_\sigma}{\pi}} h^{+}_{\ell}(k_\sigma r)$.

Dans le cas sphérique avec spin-orbite, on prend pour continuité le couple :

$$\begin{pmatrix} t^{\ell,m,\frac{1}{2}}_{\ell,m,\frac{1}{2}} \bar{s}^{\frac{1}{2}}_{\ell,m,\frac{1}{2}} \\ t^{\ell,m,\frac{1}{2}}_{\ell,m+1,-\frac{1}{2}} \bar{s}^{-\frac{1}{2}}_{\ell,m+1,\frac{1}{2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t^{\ell,m,\frac{1}{2}}_{\ell,m,\frac{1}{2}} \bar{h}^{+,-\frac{1}{2}}_{\ell} \\ t^{\ell,m,\frac{1}{2}}_{\ell,m+1,-\frac{1}{2}} \bar{h}^{+,-\frac{1}{2}}_{\ell} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} t^{\ell,m+1,-\frac{1}{2}}_{\ell,m,\frac{1}{2}} \bar{s}^{\frac{1}{2}}_{\ell,m,-\frac{1}{2}} \\ t^{\ell,m+1,-\frac{1}{2}}_{\ell,m+1,-\frac{1}{2}} \bar{s}^{-\frac{1}{2}}_{\ell,m+1,-\frac{1}{2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t^{\ell,m+1,-\frac{1}{2}}_{\ell,m,\frac{1}{2}} \bar{h}^{+,-\frac{1}{2}}_{\ell} \\ t^{\ell,m+1,-\frac{1}{2}}_{\ell,m+1,-\frac{1}{2}} \bar{h}^{+,-\frac{1}{2}}_{\ell} \end{pmatrix}$$

Dans le cas non sphérique, la solution irrégulière est continue avec : $\sum_L t^{L'}_{L} \bar{h}^{+}_{\ell}$

Partant de ces expressions générales, on retrouve le cas à potentiel sphérique en prenant L et L'' diagonal en (ℓ, m) mais pas en (s), et de même pour L' et L'''. Si on veut garder les « m » correspondants à σ dans les éléments de matrice, on a : $R_{\ell,m,\sigma,\ell',m',s} \rightarrow R_{\ell,m,\sigma,\ell,m+\sigma-s,s} \rightarrow R_{\ell,m,\sigma,s} \rightarrow R_{L,s}$et : $\tau_{\ell,m,s,\ell',m',s'} \rightarrow \tau_{\ell,m+\sigma-s,s,\ell',m'+\sigma'-s',s'}$

$$G^{+}_{LL'}(\vec{r},\vec{r}') = \sum_{ss'} R_{Ls}(\vec{r}) \left(\tau_{\ell,m+\sigma-s,s,\ell',m'+\sigma'-s',s'} - \delta_{ss'} t_{\ell,m+\sigma-s,s,\ell',m'+\sigma'-s',s'}\right) R^{\times}_{L's'}(\vec{r}') + \sum_{ss'} \delta_{ss'} R_{Ls}(\vec{r}_<)\, t_{\ell,m+\sigma-s,s,\ell',m'+\sigma'-s',s'} S^{\times}_{L's'}(\vec{r}_>)$$

En l'absence de spin-orbite, on est en plus diagonal sur (σ,s) et l'amplitude de diffusion atomique ne dépend pas de m et donc :

$$G^{+}_{LL'}(\vec{r},\vec{r}') = R_L(\vec{r})\left(\delta_{\sigma\sigma'}\tau_{\ell,m,\sigma,\ell',m',\sigma'} - \delta_{LL'} t_{\ell,\sigma,\ell',\sigma'}\right) R^{\times}_{L'}(\vec{r}') + \delta_{LL'} R_L(\vec{r}_<) t_{\ell,\sigma,\ell',\sigma'} S^{\times}_{L'}(\vec{r}_>)$$

Lien avec la densité d'état

La densité d'état est reliée à la trace (c'est-à-dire $\vec{r} = \vec{r}'$ et σ = σ') de la partie imaginaire de la fonction de Green. Cela donne pour chaque élément de matrice :

$$\rho_{LL'}(\vec{r}) = -Im\left(\sum_{L''L'''} R_{LL''}(\vec{r})\left(\tau_{L'',L'''} - t_{L'',L'''}\right)R^{\times}_{L'L'''}(\vec{r}) + \sum_{L''L'''} R_{LL''}(\vec{r})\, t_{L'',L'''}S^{\times}_{L'L'''}(\vec{r})\right)$$

Dans le cas à symétrie sphérique et sans spin-orbite:

$$\rho_{LL'}(\vec{r}) = -Im\Big(R_L(\vec{r})\big(\delta_{\sigma\sigma'}\tau_{\ell,m,\sigma,\ell',m',\sigma'} - \delta_{LL'}t_{\ell,\sigma,\ell',\sigma'}\big)R^{\times}_{L'}(\vec{r}') + \delta_{LL'}R_L(\vec{r}_<)t_{\ell,\sigma,\ell',\sigma'}S^{\times}_{L'}(\vec{r}_>)\Big)$$

D-3) La méthode des différences finies

a) Introduction

La méthode des différences finies (MDF) est une technique générale permettant de résoudre des équations différentielles. Elle est très employée, tout comme sa cousine, la méthode des éléments finis, en mécanique, en hydraulique et dans de nombreux domaines de la physique, mais relativement peu en physique du solide. Elle a pourtant été utilisée pour la première fois dés 1934 par G. E. Kimbal et G. H. Shortley[17] pour résoudre l'équation de Schrödinger. L'absence d'ordinateur a cependant rendu son extension à l'époque impossible. En 1983, M. J. Puska et R. M. Nieminen[18] ont ressorti la méthode des cartons pour l'appliquer à l'analyse d'impuretés d'hydrogène et d'Hélium dans les métaux.

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

On peut discerner plusieurs étapes :

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

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

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

b) Discrétisation

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

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

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

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

[17] G. E. Kimball et G. H. Shortley, Phys. Rev. **45**, 815 (1934)
[18] R. M. Nieminen et M. J. Puska, Phys. Rev. Lett. 50, 281 (1983)

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

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

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

$$\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} = \frac{{}^4\!/_3\,\psi_{100} + {}^4\!/_3\,\psi_{\bar{1}00} - {}^1\!/_{12}\,\psi_{200} - {}^1\!/_{12}\,\psi_{\bar{2}00} - {}^5\!/_2\,\psi_{000}}{h^2}$$

où ψ_{100} et ψ_{200} représentent les valeurs de l'inconnue sur les points respectivement premiers et deuxièmes voisins dans chacune des directions. Si le maillage est non uniforme la formule est beaucoup plus compliquée. En présence de symétrie trigonale ou hexagonale, il est utile d'utiliser un maillage hexagonal. Dans ce cas les composantes du laplacien dans le plan perpendiculaire à l'axe hexagonal dépendent des 6 points voisins (au lieu de 4) à l'ordre 2 plus des 6 seconds voisins à l'ordre 4. En conséquence les coefficients correspondants sont affectés d'un coefficient 2/3. D'une façon générale le laplacien s'exprime par :

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

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

c) Equation de Schrödinger dans la MDF

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

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

d) Symétries

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

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

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

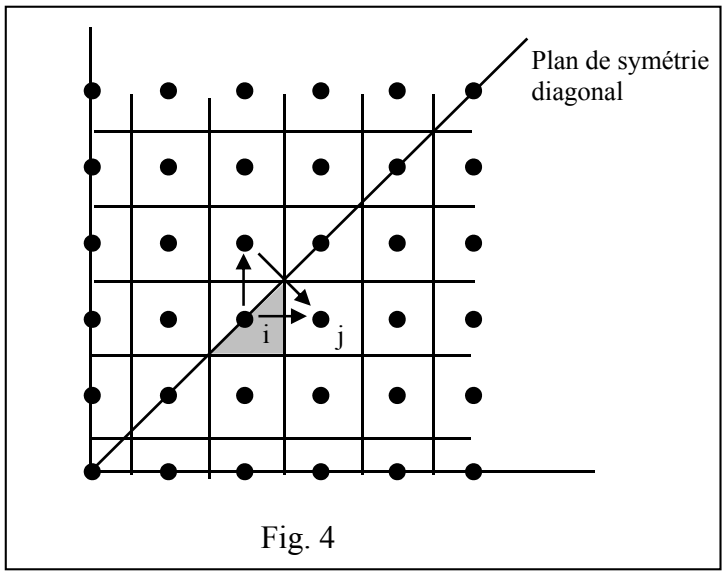


Fig. 4

e) Développement en harmoniques sphériques

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

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

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

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

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

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

$$\overline{\varphi}_f = \sum_{\ell ms} a_{\ell m,\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} \overline{b}^{\frac{1}{2}}_{\ell,m,\frac{1}{2}} Y^m_\ell \\ \overline{b}^{-\frac{1}{2}}_{\ell,m+1,\frac{1}{2}} Y^{m+1}_\ell \end{pmatrix} + a_{lm+1,-\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} \overline{b}^{\frac{1}{2}}_{\ell,m,-\frac{1}{2}} Y^m_\ell \\ \overline{b}^{-\frac{1}{2}}_{\ell,m+1,-\frac{1}{2}} Y^{m+1}_\ell \end{pmatrix}$$
$$= \sum_{\ell ms\sigma} a_{\ell,m+\sigma-s,s} \overline{b}_{\ell m\sigma s} Y^m_\ell \chi_\sigma$$

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

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

$$-l_{ij}\overline{b}_\ell(r_i)Y^m_\ell$$

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

$$\iint \varphi^f Y^*_L d\Omega = \sum_{L'} a^f_{L'} \iint b_{\ell' Y_{L'} Y^*_L} d\Omega$$

En somme discrète, en prenant $p_i = v_i / \sum_n v_n$, égal au volume relatif des points, cela donne :

$$\sum_i \varphi^f_{i\sigma} Y^*_{Li} p_i = \sum_{L'} a^f_{L'} \sum_i b_{\ell' i} Y_{L' i} Y^*_{Li} p_i$$

En cas de spin-orbite, on a une équation par $(\ell, m, s) = (L, s)$. On choisit de développer à chaque fois sur le spin égal à l'indice de solution $(s = \sigma)$:

$$\sum_i \varphi^f_{i\sigma} Y^*_{Li} p_i = \sum_{\ell' m' s'} a^f_{\ell', m'+\sigma-s', s} \sum_i b_{\ell' m' \sigma' s' i} Y_{L' i} Y^*_{Li} p_i$$

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

Pour un potentiel à symétrie non sphérique une double sommation apparaît et donc pour les cas respectivement sans et avec spin-orbite :

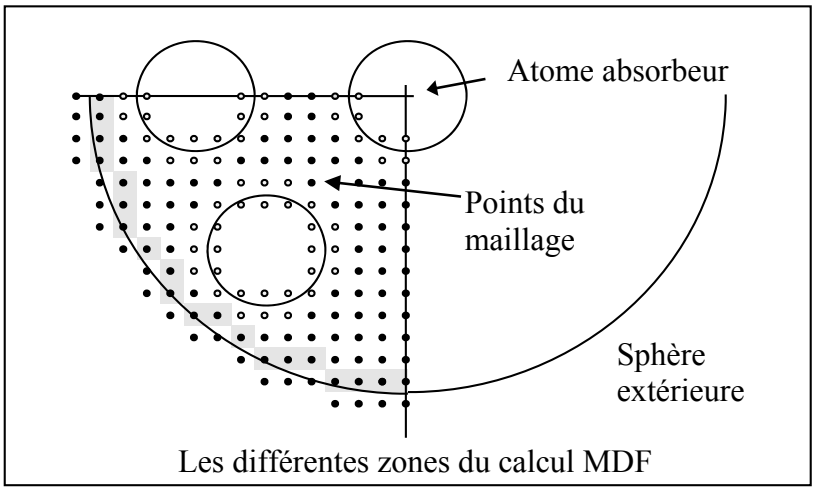
$$\iint \overline{\varphi}_f Y^{m'}_{\ell'} d\Omega = \sum_{\ell,m} a^f_{\ell,m} \iint \sum_{\ell" m"} \overline{b}^{\ell" m"}_{\ell m} Y^{m"}_{\ell"} Y^{m'}_{\ell'} d\Omega$$

$$\iint \overline{\varphi}_{f,\sigma} Y^{m'^*}_{\ell'} d\Omega = \sum_{\ell,m,s} a^f_{\ell ms} \iint \sum_{\ell" m"} \overline{b}^{l" m" \sigma}_{\ell ms} Y^{m"}_{\ell"} Y^{m'^*}_{\ell'} d\Omega$$

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

f) Application aux spectroscopies d'absorption X

Dans le cas des spectroscopies d'absorption, le photo-électron va sonder une zone proche de l'atome absorbeur. Les processus de diffusion inélastique ainsi que la durée de vie du trou laissé en *1s* fait que l'on peut limiter le calcul, même pour les structures cristallines "infinies" à une zone sphérique d'un rayon de quelques angstroems.



Les différentes zones du calcul MDF

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

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

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

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

avec :

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

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

en ayant choisi les harmoniques sphériques réelles.

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

Dans le potentiel constant la base naturelle est :

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

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

La solution dans la sphère extérieure s'écrira donc :

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

La continuité entre la sphère extérieure et la zone différences finies est assurée exactement de la même façon qu'entre les sphères atomiques et la zone intermédiaire. Par exemple, avec spin-orbite, on a pour chaque (L,σ):

$$\sum_i \varphi_{i\sigma}^f Y_{Li}^* p_i = \delta_{\sigma\sigma_f} \sum_i j_{\ell_f i} Y_{L_f i} Y_{Li}^* p_i + \sum_{L'} s_{L'\sigma}^f \sum_i h_{\ell\sigma i} Y_{L'i} Y_{Li}^* p_i$$

L'ensemble de ces équations, équations de Schrödinger discrètes sur chacun des points du maillage, et continuité entre les zones donnant les amplitudes atomiques $a_{\ell m}^f$ et des ondes sortantes $s_{\ell m}^f$ est placé sous forme matricielle. Cette très grosse matrice (10 à 30000 points) est résolue selon les méthodes standards. On obtient en particuliers les $a_{\ell m}^f$ de l'atome central, sélectionnées par les règles de sélection. Ces amplitudes sont introduites dans la formule générale (4) donnant les matrices de transition, enfin les signaux XANES ou DAFS sont calculés[19].

[19] Le programme FDMNES effectuant ces calculs peut être téléchargé à l'adresse : http://www.neel.cnrs.fr/fdmnes

D-4 La théorie de la diffusion multiple

a) La fonction de Green

Il existe deux approches pour présenter la diffusion multiple : l'approche *fonction d'onde diffusée* et l'approche *fonction de Green*, toutes deux développées dans la thèse de Christian Brouder[20]. Ces deux approches sont équivalentes. Claire Levelut[21] a fait une description détaillée de la première dans sa thèse. Ici, en suivant la thèse de Delphine Cabaret[22], on exposera brièvement la deuxième approche.

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

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

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

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

Après quelques manipulations mathématiques on peut voir que :

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

et donc en négligeant les états occupés :

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

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

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

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

[20] Ch. Brouder, Contribution à l'étude des structures d'absorption X dans les solides. Application à l'amorphisation par réaction à l'état solide, thèse, Université de Nancy I (1987).
[21] C. Levelut, Organisation structurale dans les composés CdS_xSe_{1-x} massifs ou inclus dans une matrice vitreuse, thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6 (1991).
[22] D. Cabaret, Théorie de la diffusion multiple comme modèle de l'absorption X. Application aux seuils K de l'aluminium et du magnésium dans les géomatériaux, thèse, Université Paris 6 (1997).

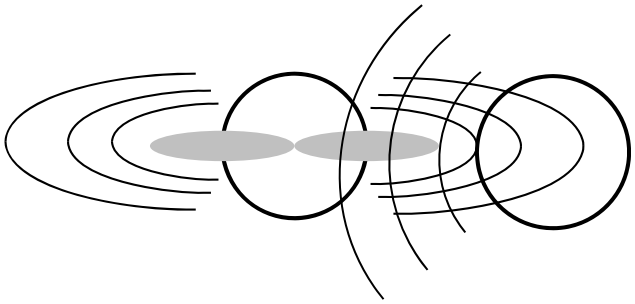
b) Application à la diffusion multiple pour un potentiel muffin-tin

Dans l'approche diffusion multiple[23], on préfère poser le problème en terme de diffusion. Partout dans l'espace les solutions de l'équation de Schrödinger s'expriment comme la somme d'une onde d'attaque correspondant à une solution générale pour un milieu à potentiel nul et d'une onde diffusée. Cette formulation revient à résoudre, plutôt que l'équation de Schrödinger elle-même, sa formulation intégrale appelée équation de Lippman-Schwinger :

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

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

Les amplitudes de diffusions atomiques sont calculées par la continuité entre la solution de l'équation de Schrödinger radiale dans chaque atome et la zone interstitielle où le potentiel étant constant les solutions sont données par les fonctions de bessel et hankel (voir chapitre B). On dispose alors d'un jeu d'amplitude de diffusions atomiques (t_ℓ dans le cas sans spin-orbite et $t^{\ell,m+\sigma-s',s'}_{\ell,m+\sigma-s,s}$ dans le cas avec spin orbite).



L'atome central reçoit l'onde d'attaque $j_\ell Y_{\ell m}$ plus les ondes rétrodiffusées par les autres atomes

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

[23] On se doit aussi de citer Rino Natoli qui a beaucoup apporté à cette technique avec son programme CONTINUUM et qui est à la base de nombreux développements effectués par d'autres :
C. R. Natoli, M. Benfatto et S. Doniach, Phys. Rev. A **34**, 4682 (1986)
C. R. Natoli, M. Benfatto, Ch. Brouder, M. F. Ruiz Lopez et D. L. Foulis, Phys. Rev. B **42**, 1944 (1990).
Citons aussi John Rehr qui est à la base du développement de FEFF, un des programmes aujourd'hui les plus utilisés

$$-i\sum_{\ell ms\sigma}\tau^{f}_{\ell,m+\sigma-s,s}\sqrt{\tfrac{k}{\pi}}h^{+}_{\ell}Y^{m}_{\ell}\chi_{\sigma}$$

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

$$-\mathcal{I}\left(\tau^{\ell' m'}_{\ell m\sigma}\right)=\sum_{f}a^{f}_{\ell m\sigma}a^{f^{*}}_{\ell' m'\sigma}$$

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

$$\sigma(\omega)=-4\pi^{2}\alpha\hbar\omega\sum_{g\sigma}\sum_{\ell m\ell' m'}\mathcal{I}\left(\langle g_\sigma|o^{*}|\bar{b}_{\ell\sigma}Y^{m}_{\ell}\rangle\tau^{\ell' m'}_{\ell m\sigma}\left\langle Y^{m'}_{\ell'}\,\bar{b}_{\ell'\sigma}|o|g_\sigma\right\rangle\right)$$

$$f'-if''=m_e\omega^{2}\pi\sum_{g\sigma}\sum_{\ell m\ell' m'}\langle g_\sigma|o^{*}_{s}|\bar{b}_{\ell ms\sigma}Y^{m}_{\ell}\rangle\tau^{\ell' m'}_{\ell m\sigma}\langle\bar{b}_{\ell' m's'\sigma}\,Y^{m'}_{\ell'}\,|o_i|g_\sigma\rangle$$

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

En cas de prise en compte du spin, il faut ajouter l'indice sur le spin, σ. Par contre en l'absence de terme de transition magnétique (M1, M2…), il n'y a pas de spin-flip lors de la transition et donc pas de double sommation sur le spin (on utilise les mêmes composantes du spineur pour les états de cœurs et de valence). Si on tient compte du spin-orbite il faut en plus la sommation sur les indices de la solution radiale *s*, qui rend compte en même temps du spin-flip lors de la diffusion du photoélectron:

$$\sigma(\omega)=-4\pi^{2}\alpha\hbar\omega\sum_{g\sigma}\sum_{\ell ms\ell' m's'}\mathcal{I}\left(\langle g_\sigma|o^{*}|\bar{b}_{\ell ms\sigma}Y^{m}_{\ell}\rangle\tau^{\ell',m'+\sigma-s',s'}_{\ell,m+\sigma-s,s}\langle\bar{b}_{\ell' m's'\sigma}Y^{m'}_{\ell'}|o_i|g_\sigma\rangle\right)$$

$$f'-if''=m_e\omega^{2}\pi\sum_{g\sigma}\sum_{\ell ms\ell' m's'}\langle g_\sigma|o^{*}_{s}|\bar{b}_{\ell ms\sigma}Y^{m}_{\ell}\rangle\tau^{\ell',m'+\sigma-s',s'}_{\ell,m+\sigma-s,s}\langle\bar{b}_{\ell' m's'\sigma}Y^{m'}_{\ell'}|o_i|g_\sigma\rangle$$

Pour le calcul des $\tau^{\ell',m'+\sigma-s',s'}_{\ell,m+\sigma-s,s}$, on n'entrera pas dans la démonstration complète que l'on retrouve de toute façon dans la thèse de Delphine Cabaret dans le cas sans spin-orbite. On donne cependant les principaux ingrédients :

1) La formulation intégrale (5) est à effectuer sur chacun des atomes *a* avec son développement en harmoniques sphériques. L'intégrale se décompose donc en une somme d'intégrales sur les atomes *b* de l'agrégat. On met ainsi en place un système d'équations où les inconnues seront les amplitudes $a^{f}_{\ell m,a}$ de tous les atomes.

2) La fonction d'attaque sur chaque atome *a* s'exprime par une superposition de fonctions de Bessel affectées de coefficients rendant compte du changement d'origine.

3) La fonction de Green s'exprime en fonction d'un développement en harmoniques de fonctions de Bessel et Hankel. Quand $\vec{r}_a$ et $\vec{r}_b{}'$ ont la même origine ($a = b$, on considère le même atome), il faut diviser l'intégrale en une partie r' > r et r' < r.

4) Pour éliminer les harmoniques sphériques, on multiplie chacune des équations par l'harmonique d'attaque et on intègre sur la sphère.

5) Les intégrales radiales s'expriment en fonction des amplitudes de diffusion t_ℓ^a de chacun des atomes.

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

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

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

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

Notez qu'en base harmonique réelle :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

c) Cas des potentiels non sphériques

La prise en compte des potentiels non sphériques ajoute 2 sommations. Par exemple en diffraction résonante, on a :

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

d) Relation avec l'approche tensorielle et construction de l'amplitude de diffusion multiple efficace

On a vu que les tenseurs cartésiens d'absorption s'exprime selon des équations du type :

$$D_{\alpha\beta} = 4\pi^2\alpha\hbar\omega \sum_{g\sigma f} \langle g_\sigma | r_\alpha | \bar{\varphi}_{f\sigma} \rangle \langle \bar{\varphi}_{f\sigma} | r_\beta | g_\sigma \rangle$$

où on a noté $\bar{\varphi}_{f\sigma}$ les états finaux normalisés par la racine carrée de la densité d'état. La sommation sur *f* se limite aux états ayant une énergie E_f, telle que $E_f - E_g = \hbar\omega$. On peut ainsi omettre le symbole de Kronecker.

On peut utiliser ces expressions pour retrouver les éléments de matrice de l'approche tensorielle. Ceci permet par la suite de recalculer *f'* et *f''* à Γ quelconque et en éliminant les états occupés.

On démontre ici comment retrouver ces tenseurs d'absorption, à partir des amplitudes de diffusion multiple. La démonstration que l'on effectue est complètement générale. Elle s'applique en particulier même en cas de spin-orbite et pour tous les rangs de tenseurs même si on garde dans la suite les notations r_α et r_β.

A cette fin, on utilise l'amplitude de diffusion résonante. On répartie la sommation sur les états intermédiaires entre la sommation sur les états *f* de même énergie E_f, et l'intégrale sur E_f. Pour simplifier, on suppose que tous les états *g* sont de même énergie, mais en réalité la démonstration s'applique même dans le cas contraire. L'amplitude est donnée par :

$$f'_{\alpha\beta} - if''_{\alpha\beta} \cong m\omega^2 \lim_{\eta\to 0^+} \int \frac{\sum_{g\sigma f} \langle g_\sigma | r_\alpha | \bar{\varphi}_{f\sigma} \rangle \langle \bar{\varphi}_{f\sigma} | r_\beta | g_\sigma \rangle}{E_g - E_f + \hbar\omega + i\eta} dE_f$$

et donc :

$$f'_{\alpha\beta} - if''_{\alpha\beta} \cong \frac{m\omega}{4\pi^2\alpha\hbar} \lim_{\eta\to 0^+} \int \frac{D_{\alpha\beta}}{E_g - E_f + \hbar\omega + i\eta} dE_f$$

Par ailleurs on a :

$$\mathcal{R}(D_{\alpha\beta}) = \frac{1}{2}(D_{\alpha\beta} + D_{\beta\alpha})$$
$$\mathcal{I}(D_{\alpha\beta}) = \frac{1}{2i}(D_{\alpha\beta} - D_{\beta\alpha})$$

ce qui donne :

$$f''_{\alpha\beta} + f''_{\beta\alpha} \cong \frac{m\omega}{2\pi\alpha\hbar} \mathcal{R}(D_{\alpha\beta})$$

$$f'_{\alpha\beta} - f'_{\beta\alpha} \cong \frac{m\omega}{2\pi\alpha\hbar} \mathcal{I}(D_{\alpha\beta})$$

Les éléments du facteur de structure sont obtenus en fonction des amplitudes de diffusion multiple par :

$$f'_{\alpha\beta} - if''_{\alpha\beta} = m_e\omega^2\pi \sum_{g\sigma} \sum_{\substack{\ell ms \\ \ell' m' s'}} \langle g_\sigma | r_\alpha | \bar{b}_{\ell ms\sigma} Y_\ell^m \rangle \tau_{\ell,m+\sigma-s,s}^{\ell',m'+\sigma-s',s'} \langle \bar{b}_{\ell' m' s'\sigma} Y_{\ell'}^{m'} | r_\beta | g_\sigma \rangle$$

$$f'_{\beta\alpha} - if''_{\beta\alpha} = m_e\omega^2\pi \sum_{g\sigma} \sum_{\substack{\ell ms \\ \ell' m' s'}} \langle g_\sigma | r_\beta | \bar{b}_{\ell ms\sigma} Y_\ell^m \rangle \tau_{\ell,m+\sigma-s,s}^{\ell',m'+\sigma-s',s'} \langle \bar{b}_{\ell' m' s'\sigma} Y_{\ell'}^{m'} | r_\alpha | g_\sigma \rangle$$

On utilisant $\langle a|r|b\rangle = \langle b|r|a\rangle^*$, en inversant les indices et en prenant le complexe conjugué, on obtient :

$$f'_{\beta\alpha} + if''_{\beta\alpha} = m_e\omega^2\pi \sum_{g\sigma} \sum_{\substack{\ell ms \\ \ell' m' s'}} \langle g_\sigma | r_\alpha | \bar{b}_{\ell ms\sigma} Y_\ell^m \rangle \tau_{\ell',m'+\sigma-s',s'}^{\ell,m+\sigma-s,s\ *} \langle \bar{b}_{\ell' m' s'\sigma} Y_{\ell'}^{m'} | r_\beta | g_\sigma \rangle$$

Si on note :

$$M_{\alpha\beta} = \sum_{\substack{g\sigma\ell ms \\ \ell' m' s'}} \langle g_\sigma | r_\alpha | \bar{b}_{\ell ms\sigma} Y_\ell^m \rangle \frac{1}{2} \left(\tau_{\ell,m+\sigma-s,s}^{\ell',m'+\sigma-s',s'} - \tau_{\ell',m'+\sigma-s',s'}^{\ell,m+\sigma-s,s\ *} \right) \langle \bar{b}_{\ell' m' s'\sigma} Y_{\ell'}^{m'} | r_\beta | g_\sigma \rangle$$

on obtient :

$$f'_{\alpha\beta} - f'_{\beta\alpha} = 2m_e\omega^2\pi\mathcal{R}(M_{\alpha\beta})$$

$$f''_{\alpha\beta} + f''_{\beta\alpha} = -2m_e\omega^2\pi\mathcal{I}(M_{\alpha\beta})$$

En remplaçant les termes de gauche par les composantes du tenseur d'absorption, on a :

$$\mathcal{R}(D_{\alpha\beta}) = -4\pi^2\alpha\hbar\omega\mathcal{I}(M_{\alpha\beta})$$
$$\mathcal{I}(D_{\alpha\beta}) = 4\pi^2\alpha\hbar\omega\mathcal{R}(M_{\alpha\beta})$$

$$D_{\alpha\beta} = 4\pi^2\alpha\hbar\omega\left(-\mathcal{I}(M_{\alpha\beta}) + i\mathcal{R}(M_{\alpha\beta})\right) = 4\pi^2\alpha\hbar\omega i M_{\alpha\beta}$$

On voit donc que pour calculer les tenseurs d'absorption, y compris la partie imaginaire caractérisant le magnétisme, il suffit de construire une amplitude de diffusion efficace, $\hat{\tau}_{\ell,m+\sigma-s,s}^{\ell',m'+\sigma-s',s'}$, telle que :

$$\hat{\tau}_{\ell,m+\sigma-s,s}^{\ell',m'+\sigma-s',s'} = \frac{1}{2}\left(\tau_{\ell,m+\sigma-s,s}^{\ell',m'+\sigma-s',s'} - \tau_{\ell',m'+\sigma-s',s'}^{\ell,m+\sigma-s,s\ *} \right)$$

En comparant avec la formule générale de l'absorption, on fait aussi le lien avec les amplitudes atomiques :

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

La démonstration au-dessus est valable pour tous les tenseurs quel que soit leur rang.

On peut donc écrire que tous les termes tensoriels de l'absorption peuvent s'écrire :

$$\sigma = 4\pi^2\alpha\hbar\omega i \sum_g \sum_{\sigma\sigma_g} \sum_{LL'} \left\langle g_{\sigma_g} |o_s^*|\bar{b}_{L\sigma}Y_L\rangle \hat{\tau}_{\ell,m+\sigma-s,s}^{\ell',m'+\sigma-s',s'} \langle \bar{b}_{L'\sigma}Y_{L'}|o_i|\, g_{\sigma_g}\right\rangle$$

où $\boldsymbol{L} = (\boldsymbol{\ell}, \boldsymbol{m}, \boldsymbol{s})$. Avec cette notation les opérateurs électriques doivent contenir explicitement la conservation du spin :

$$\boldsymbol{o_{E1E1}} = \boldsymbol{\delta_{\sigma\sigma_g}} \boldsymbol{\varepsilon}.\boldsymbol{r}$$

e) Approche tensorielle avec énergie complexe

Quand l'énergie est complexe, les fonctions radiales le sont aussi. La notation $\left\langle g_{\sigma_g} |o_s^*|\bar{b}_{L\sigma}Y_L\right\rangle$ est alors impropre, puisque $\langle a|r|b\rangle \neq \langle b|r|a\rangle^*$. En effet le complexe conjugué s'applique à l'harmonique sphérique, mais pas à la fonction d'onde radiale. Par ailleurs, on a aussi la solution singulière à considérer. On rappelle que la fonction de Green est alors donnée par[24] :

$$G_{LL'}^{+}(\vec{r},\vec{r}') = \sum_{ss'} R_{Ls}(\vec{r}) \left(\tau_{\ell,m+\sigma-s,s}^{\ell',m'+\sigma-s',s'} - \delta_{ss'} t_{\ell,m+\sigma-s,s}^{\ell',m'+\sigma-s',s'}\right) R_{L's'}^{\times}(\vec{r}') + \sum_{s} R_{Ls}(\vec{r}_<)\, t_{\ell,m+\sigma-s,s}^{\ell',m'+\sigma-s,s} S_{L's'}^{\times}(\vec{r}_>)$$

où $S_{L\sigma} = \bar{s}_{L\sigma}Y_L$ est la solution irrégulière.

La notation tensorielle doit donc être modifiée par

$$\begin{aligned} M_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\sum_{g\sigma LL'} & \langle g_\sigma|r_\alpha|\bar{b}_{L\sigma}Y_\ell^m\rangle \left(\tau_{\ell,m+\sigma-s,s}^{\ell',m'+\sigma-s',s'} - \delta_{ss'}t_{\ell,m+\sigma-s,s}^{\ell',m'+\sigma-s',s'}\right)\langle \bar{b}_{L'\sigma}Y_{\ell'}^{m'}|r_\beta|g_\sigma\rangle \\ & - \langle g_\sigma|r_\alpha|\bar{b}_{L\sigma}^*Y_\ell^m\rangle \left(\tau_{\ell',m'+\sigma-s',s'}^{\ell,m+\sigma-s,s}{}^* - \delta_{ss'}t_{\ell',m'+\sigma-s',s'}^{\ell,m+\sigma-s,s}{}^*\right)\langle \bar{b}_{L'\sigma}^*Y_{\ell'}^{m'}|r_\beta|g_\sigma\rangle \\ & + \delta_{ss'}\langle g_\sigma|r_\alpha|\bar{b}_{L\sigma}(r_<)Y_\ell^m\rangle t_{\ell,m+\sigma-s,s}^{\ell',m'+\sigma-s,s}\langle \bar{s}_{L'\sigma}(r_>)Y_{\ell'}^{m'}|r_\beta|g_\sigma\rangle \\ & - \delta_{ss'}\langle g_\sigma|r_\alpha|\bar{b}_{L\sigma}^*(r_<)Y_\ell^m\rangle t_{\ell',m'+\sigma-s,s}^{\ell,m+\sigma-s,s}{}^*\langle \bar{s}_{L'\sigma}^*(r_>)Y_{\ell'}^{m'}|r_\beta|g_\sigma\rangle \end{aligned}$$

et si on considère le potentiel à symétrie sphérique :

$$\begin{aligned} M_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\sum_{g\sigma LL'} & \langle g_\sigma|r_\alpha|\bar{b}_{L\sigma}Y_\ell^m\rangle \left(\tau_{\ell,m+\sigma-s,s}^{\ell',m'+\sigma-s',s'} - \delta_{ss'}t_{\ell,m+\sigma-s,s}^{\ell',m'+\sigma-s,s}\right)\langle \bar{b}_{L'\sigma}Y_{\ell'}^{m'}|r_\beta|g_\sigma\rangle \\ & - \langle g_\sigma|r_\alpha|\bar{b}_{L\sigma}^*Y_\ell^m\rangle \left(\tau_{\ell',m'+\sigma-s',s'}^{\ell,m+\sigma-s,s}{}^* - \delta_{ss'}t_{\ell',m'+\sigma-s,s}^{\ell,m+\sigma-s,s}{}^*\right)\langle \bar{b}_{L'\sigma}^*Y_{\ell'}^{m'}|r_\beta|g_\sigma\rangle \\ & + \sum_{g\sigma L}\langle g_\sigma|r_\alpha|Y_\ell^m\jmath\left(\bar{b}_{L\sigma}(r_<)\rangle t_{\ell,m+\sigma-s,s}^{\ell,m+\sigma-s,s}\langle \bar{s}_{L\sigma}(r_>)\right)Y_\ell^m|r_\beta|g_\sigma\rangle \end{aligned}$$

On peut donc écrire qu'au lieu de prendre $\hat{\tau}_{\ell,m+\sigma-s,s}^{\ell',m'+\sigma-s',s'} = \frac{1}{2}\left(\tau_{\ell,m+\sigma-s,s}^{\ell',m'+\sigma-s',s'} - \tau_{\ell',m'+\sigma-s',s'}^{\ell,m+\sigma-s,s}{}^*\right)$, il faut considérer les intégrales radiales $R_{\mathrm{L}\sigma g}^n$:

[24] Ch. Brouder, M. Alouani, K. H. Benemann, Phys. Rev. B **54**, 7334 (1996).
B.L. Gyorffy and M.J. Stott, in *Band Structure Spectroscopy of Metals and Alloys*, edited by D.J. Fabian and L.M. Watson (Academic Press, London, 1973), pp. 385–403.

$$M_{\alpha\beta} = \sum_{g\sigma LL'} \Gamma_{g_\sigma \alpha L} \Gamma^*_{g_\sigma \beta L'} \frac{1}{2} \Big(R^n_{\mathrm{L}\sigma g} \left(\tau^{\ell',m'+\sigma-s',s'}_{\ell,m+\sigma-s,s} - \delta_{ss'} t^{\ell',m'+\sigma-s,s}_{\ell,m+\sigma-s,s} \right) R^{n'}_{\mathrm{L}'\sigma g} - R^n_{\mathrm{L}\sigma g}{}^* \left(\tau^{\ell,m+\sigma-s,s}_{\ell',m'+\sigma-s',s'}{}^* - \delta_{ss'} t^{\ell,m+\sigma-s,s}_{\ell',m'+\sigma-s,s}{}^* \right) R^{n'}_{\mathrm{L}'\sigma g}{}^* \Big) + \sum_{g\sigma L} \Gamma_{g_\sigma \alpha L} \Gamma^*_{g_\sigma \beta L} \mathcal{I}\left(t^{\ell,m+\sigma-s,s}_{\ell,m+\sigma-s,s} I_{nn' g_\sigma L} \right)$$

où :

$$I_{nn' g_\sigma L} = \int_0^R g(r) \bar{s}_{L\sigma}(r) r^{n+2} dr \int_0^r \bar{b}_{L\sigma}(r') g(r') r'^{n'+2} dr' + \int_0^R g(r) \bar{b}_{L\sigma}(r) r^{n+2} dr \int_r^R \bar{s}_{L\sigma}(r') g(r') r'^{n'+2} dr'$$

La suite est identique :

$$f'_{\alpha\beta} - f'_{\beta\alpha} = 2 m_e \omega^2 \pi \mathcal{R}\left(M_{\alpha\beta} \right)$$

$$f''_{\alpha\beta} + f''_{\beta\alpha} = -2 m_e \omega^2 \pi \mathcal{I}\left(M_{\alpha\beta} \right)$$

et donc :

$$D_{\alpha\beta} = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega i M_{\alpha\beta}$$

f) Approche tensorielle en conservant les parties réelles de l'amplitude de diffusion

Pour le calcul des amplitudes résonnantes, quand le calcul des amplitudes de diffusion multiple a été fait avec une énergie complexe importante (c'est en particulier le cas d'un calcul en TDDFT), il est utile de conserver les parties réelles et imaginaires de la fonction de Green et donc de donner les tenseurs non pas de l'absorption, mais des amplitudes de diffusion. Le traitement tensoriel avec les opérations de symétrie qui suivent impliquent en cas de calcul magnétique de séparer la composante purement magnétique, de la composante non magnétique.

Le tenseur non magnétique est alors complexe et symétrique, tandis que le tenseur de la partie magnétique est complexe, mais antisymétrique.

Partie non magnétique :

$$M_{\alpha\beta,nomag} = \frac{1}{2} \sum_{g\sigma LL'} R^n_{\mathrm{L}\sigma g} R^{n'}_{\mathrm{L}'\sigma g} \Big(\Gamma_{g_\sigma \alpha L} \Gamma^*_{g_\sigma \beta L'} \left(\tau^{\ell',m'+\sigma-s',s'}_{\ell,m+\sigma-s,s} - \delta_{ss'} t^{\ell',m'+\sigma-s,s}_{\ell,m+\sigma-s,s} \right) + \Gamma^*_{g_\sigma \beta L} \Gamma_{g_\sigma \alpha L'} \left(\tau^{\ell,m+\sigma-s,s}_{\ell',m'+\sigma-s',s'} - \delta_{ss'} t^{\ell,m+\sigma-s,s}_{\ell',m'+\sigma-s,s} \right) \Big) + \sum_{g\sigma L} \Gamma_{g_\sigma \alpha L} \Gamma^*_{g_\sigma \beta L} \mathcal{I}\left(t^{\ell,m+\sigma-s,s}_{\ell,m+\sigma-s,s} I_{nn' g_\sigma L} \right)$$

Partie magnétique :

$$M_{\alpha\beta,mag} = \frac{1}{2}\sum_{g\sigma LL'} R^{n}_{\mathrm{L}\sigma g} R^{n'}_{\mathrm{L}'\sigma g}\left(\Gamma_{g_\sigma \alpha L}\Gamma^{*}_{g_\sigma \beta L'}\left(\tau^{\ell',m'+\sigma-s',s'}_{\ell,m+\sigma-s,s} - \delta_{ss'}t^{\ell',m'+\sigma-s,s}_{\ell,m+\sigma-s,s}\right)\right.$$
$$\left. - \Gamma^{*}_{g_\sigma \beta L}\Gamma_{g_\sigma \alpha L'}\left(\tau^{\ell,m+\sigma-s,s}_{\ell',m'+\sigma-s',s'} - \delta_{ss'}t^{\ell,m+\sigma-s,s}_{\ell',m'+\sigma-s,s}\right)\right)$$

Dans le cas plus simple de l'énergie réelle, les tenseurs s'écrivent :

Partie non magnétique :

$$M_{\alpha\beta,nomag} = \frac{1}{2}\sum_{g\sigma LL'} R^{n}_{\mathrm{L}\sigma g} R^{n'}_{\mathrm{L}'\sigma g}\left(\Gamma_{g_\sigma \alpha L}\Gamma^{*}_{g_\sigma \beta L'}\tau^{\ell',m'+\sigma-s',s'}_{\ell,m+\sigma-s,s} + \Gamma^{*}_{g_\sigma \beta L}\Gamma_{g_\sigma \alpha L'}\tau^{\ell,m+\sigma-s,s}_{\ell',m'+\sigma-s',s'}\right)$$

Partie magnétique :

$$M'_{\alpha\beta,mag} = \frac{1}{2}\sum_{g\sigma LL'} R^{n}_{\mathrm{L}\sigma g} R^{n'}_{\mathrm{L}'\sigma g}\left(\Gamma_{g_\sigma \alpha L}\Gamma^{*}_{g_\sigma \beta L'}\tau^{\ell',m'+\sigma-s',s'}_{\ell,m+\sigma-s,s} - \Gamma^{*}_{g_\sigma \beta L}\Gamma_{g_\sigma \alpha L'}\tau^{\ell,m+\sigma-s,s}_{\ell',m'+\sigma-s',s'}\right)$$

La somme des deux est bien le tenseur total pour la diffusion :

$$M_{\alpha\beta,dif} = M_{\alpha\beta,nomag} + M_{\alpha\beta,mag} = \sum_{g\sigma LL'} R^{n}_{\mathrm{L}\sigma g} R^{n'}_{\mathrm{L}'\sigma g}\,\Gamma_{g_\sigma \alpha L}\Gamma^{*}_{g_\sigma \beta L'}\tau^{\ell',m'+\sigma-s',s'}_{\ell,m+\sigma-s,s}$$

$$f'_{\alpha\beta} - if''_{\alpha\beta} = \frac{2m_e}{\hbar^2}\frac{(\hbar\omega)^2}{2}\pi M_{\alpha\beta,dif}$$

$$D_{\alpha\beta,dif} = 4\pi^2\alpha\hbar\omega i M_{\alpha\beta,dif}$$

Pour l'absorption, à la fin de la projection sur la polarisation, on prend la partie réelle :

$$\sigma = \mathcal{R}\left(\sum_{\alpha\beta}\varepsilon^{*}_{s\alpha}\varepsilon_{i\beta}\,D_{\alpha\beta,dif}\right)$$

Tout ceci est valable quel que soit le rang du tenseur.

E – Calculs en TDDFT

a) Introduction

Afin d'améliorer la description des seuils de basse énergie, une des piste consiste à utiliser le formalisme de la Time Dependent DFT (TDDFT) introduit par Runge et Gross en 1984[25] et repris par Schwitalla et Ebert[26] puis Ankudinov, Nesvizhskii et Rehr[27] dans le cadre de l'absorption X. Dire que l'on fait de la TDDFT est un terme aussi vague que dire que l'on fait de la DFT car toute la problématique est reporté sur l'évaluation d'un noyau $K(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)$ qui lui-même peut être calculé à l'aide d'approximations variées.

Dans ce formalisme, on utilise la susceptibilité $\boldsymbol{\chi(x,x',\omega)}$ qui rend compte du couplage entre états. On a utilisé la variable $\boldsymbol{x} = \boldsymbol{(r,\sigma_g,\sigma)}$, où $\boldsymbol{\sigma_g}$ et $\boldsymbol{\sigma}$ sont respectivement les spins des états de cœur, *g*, et de valence *f*. Ils ne peuvent être différents qu'en présence de transition dipolaire magnétique.

Quand on néglige les phénomènes multiélectroniques, la susceptibilité s'écrit :

$$\chi_0(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}',\omega) = \delta_{\sigma\sigma'}\delta_{\sigma_g\sigma_g'}\sum_{fg}\left(t_g - t_f\right)\frac{\varphi^*_{g\sigma_g}(\boldsymbol{r})\varphi_{f\sigma}(\boldsymbol{r})\varphi^*_{f\sigma'}(\boldsymbol{r}')\varphi_{g\sigma_g'}(\boldsymbol{r}')}{\hbar\omega - \left(E_f - E_g\right) + i\eta}$$

où les taux d'occupation à température nulle, t_g et t_f, valent respectivement 1 et 0. Ici les fonctions d'onde sont en [longueur]$^{-3/2}$ et normalisées à 1. La section efficace d'absorption est alors donnée par :

$$\sigma(\omega) = -4\pi\alpha\hbar\omega\sum_{\sigma\sigma_g}\iint o_s^*\mathcal{I}\left(\chi_0(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}',\omega)\right)o_i d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}'$$

où o_i et o_s sont les opérateurs rendant compte de la polarisation et du vecteur d'onde comme dans les chapitres précédents.

On trouve dans la littérature le préfacteur $\boldsymbol{4\pi\omega/c}$ à la place de $\boldsymbol{4\pi\alpha\hbar\omega}$ si on utilise les unités atomiques : rayon de Bohr et Hartree. Avec cette notation les opérateurs électriques doivent contenir explicitement la conservation du spin :

$$\boldsymbol{o_{E1E1} = \delta_{\sigma\sigma_g}\varepsilon.r}$$

En TDDFT, on considère tous les couplages états initiaux et finaux ensembles. Des seuils d'absorption proches en énergies doivent donc être traités ensembles et non plus indépendamment. C'est par exemple le cas des seuils L_2 et L_3 des éléments 3*d* ou des seuils M_{45}. Pour un seuil L_{23}, les états initiaux *g* sont donc au nombre de $n_g = 6$, 2 du $p_{1/2}$ et 4 du $p_{3/2}$. Pour un seuil M_{45}, il y a 10 états initiaux.

[25] E. Runge and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. **52**, 997 (1984).
[26] J. Schwitalla and H. Ebert, Phys. Rev. Lett. **80**, 4586 (1998).
[27] A. L. Ankudinov, A. I. Nesvizhskii and J. J. Rehr, Phys. Rev. B **67**, 115120 (2003).

b) La susceptibilité efficace monoélectronique

Pour la suite, on se contente de partir du modèle de Schwitalla et Ebert adapté à la diffusion multiple. On utilise les mêmes développements en harmoniques sphériques que dans les chapitres précédents :

$$\overline{\varphi}_f(\boldsymbol{r}) = \sum_{\ell m s \sigma} a^f_{\ell,m+\sigma-s,s}(E_f)\overline{b}_{\ell m \sigma s}(r,E_f)Y^m_\ell \chi_\sigma$$

$$\varphi_g(\boldsymbol{r}) = b_g(r)\sum_{\sigma_g} G_{g\sigma_g} Y^{m_g+\frac{1}{2}-\sigma_g}_{\ell_g}\chi_{\sigma_g}$$

$\overline{b}_{\ell m\sigma s}$ est maintenant en [longueur]$^{-3/2}$[Energie]$^{-1/2}$ car les fonctions d'ondes radiales sont normalisées par la racine de la densité d'état du vide.

Ici et pour la suite, on note :

$L = (\ell, m, s)$ et (ℓ, m) pour les harmoniques sphériques,

$L_\sigma = (\ell, m+\sigma-s, s)$,

$L_{g\sigma_g} = \left(\ell_g, m_g + \frac{1}{2} - \sigma_g\right)$.

S'il n'y a pas de spin-orbite dans les états finaux, $L = (\ell, m)$ et $s = \sigma$.

Si on utilise des potentiels réels, l'amplitude de diffusion multiple est telle que :

$$\hat{\tau}^{L'_\sigma}_{L_\sigma} = -\,i\sum_f a^f_{\ell,m+\sigma-s,s} a^{f*}_{\ell',m'+\sigma-s',s'}$$

On obtient :

$$\chi_0(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}',\omega) = i\delta_{\sigma\sigma'}\delta_{\sigma_g\sigma'_g}\sum_g \varphi^+_{g\sigma_g}\sum_{LL'}\int \frac{\overline{b}_{L\sigma}Y_L\hat{\tau}^{L'_\sigma}_{L_\sigma}\overline{b}_{L'\sigma}Y^*_{L'}}{E_g - E_f + \hbar\omega + i\eta}dE_f\,\varphi_{g\sigma_g}$$

On définit la matrice susceptibilité monoélectronique par :

$$\hat{\chi}^{\sigma_g\sigma\sigma'\sigma'_g}_{0LL'gg'} = \delta_{gg'}\delta_{\sigma\sigma'}\delta_{\sigma_g\sigma'_g}G_{g\sigma_g}G_{g'\sigma'_g}\frac{i}{\pi}\int \frac{\dfrac{R^0_{L\sigma g}(E_f)}{R^0_{L\sigma g}(E_g+\hbar\omega)}\hat{\tau}^{L'_\sigma}_{L_\sigma}\dfrac{R^0_{L'\sigma g'}(E_f)}{R^0_{L'\sigma g'}(E_g+\hbar\omega)}}{E_g - E_f + \hbar\omega + i\eta}dE_f$$

où l'indice σ'_g sur $\hat{\chi}^{\sigma_g\sigma\sigma'\sigma'_g}_{0LL'gg'}$ est en fait inutile.

On a utilisé l'intégrale radiale monopolaire :

$$R^0_{L\sigma g}(E_f) = \int_0^R b_g(r)\overline{b}_{L\sigma}(r,E_f)\,r^2dr$$

Noter que la dépendance en g de $R^0_{L\sigma g}$ est en fait très faible. Dans un cas non magnétique, cette dépendance est même nulle si g et g' ont le même moment J. On voit aussi que ces termes de

dépendent pas du spin de l'état initial puisque $b_g(r)$ est le même pour les 2 composantes de spin.

Ceci donne avec une bonne approximation :

$$\chi_0(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}',\omega) = \pi \sum_{gg'} b_g(r) Y^*_{L_g\sigma_g} \sum_{LL'} \overline{b}_{L\sigma}(r) Y_L \hat{\chi}^{\sigma_g\sigma\sigma'\sigma'_g}_{0LL'gg'} \overline{b}_{L'\sigma'}(r') Y^*_{L'}\, b_{g'}(r') Y_{L_{g'}\sigma'_g}$$

Pour les termes tensoriels de la section efficace d'absorption, on avait trouvé en fonction de l'amplitude de diffusion multiple efficace :

$$\sigma = 4\pi^2\alpha\hbar\omega i \sum_g \sum_{\sigma\sigma_g} G^2_{g\sigma_g} \sum_{LL'} \left\langle b_g Y_{L_g\sigma_g} | o^*_s | \bar{b}_{L\sigma} Y_L \rangle \hat{\tau}^{\ell',m'+\sigma-s',s'}_{\ell,m+\sigma-s,s} \langle \bar{b}_{L'\sigma'} Y_{L'} | o_i |\, b_g Y_{L_g\sigma_g} \right\rangle$$

$\hat{\chi}^{\sigma_g\sigma\sigma'\sigma'_g}_{0LL'gg'}$ joue le même rôle que l'amplitude de diffusion multiple. On construit donc de la même façon une susceptibilité efficace :

$$\bar{\chi}^{\sigma_g\sigma\sigma'\sigma'_g}_{0LL'gg'} = \frac{1}{2}\left(\hat{\chi}^{\sigma_g\sigma\sigma'\sigma'_g}_{0LL'gg'} - \hat{\chi}^{\sigma'_g\sigma'\sigma\sigma_g\,*}_{0L'Lg'g}\right)$$

Ainsi, en fonction de cette susceptibilité mono-électronique efficace, la section efficace devient :

$$\sigma = 4\pi^2\alpha\hbar\omega i \sum_{gg'} \sum_{\sigma\sigma'\sigma_g\,\sigma'_g} \sum_{LL'} \left\langle b_g Y_{L_g\sigma_g} | o^*_s | \bar{b}_{L\sigma} Y_L \rangle \bar{\chi}^{\sigma_g\sigma\sigma'\sigma'_g}_{0LL'gg'} \langle \bar{b}_{L'\sigma'} Y_{L'} | o_i |\, b_g Y_{L'_g\sigma'_g} \right\rangle$$

où on a les doubles sommations et les termes $G_{g\sigma_g} G_{g'\sigma'_g}$ qui sont intégrés dans la susceptibilité. Dans la suite on va utiliser la même formule en substituant $\hat{\chi}^{\sigma_g\sigma\sigma'\sigma'_g}_{0LL'gg'}$, par un terme $\hat{\chi}^{\sigma_g\sigma\sigma'\sigma'_g}_{LL'gg'}$ contenant les effest multiélectroniques.

c) La susceptibilité efficace

Dans le cas de la réponse linéaire, le lien entre les fonctions de corrélation χ et χ_0 est donné par :

$$\boldsymbol{\chi(x,x',\omega) = \chi_0(x,x',\omega) + \sum_{\sigma''\sigma'''} \iint dr''dr''' \chi_0(x,x'',\omega) K(x'',x''',\omega) \chi(x''',x',\omega)}$$

où $\boldsymbol{K(x'',x''',\omega)}$ est le noyau. Il contient donc toutes les informations sur le multi-électronique. Quelques-unes de ses expressions sont données plus loin. Si χ_0 est diagonal sur les états initiaux, le noyau *K* ne l'est pas. Ce dernier terme va donc entrainer un mélange entre transitions venant d'états initiaux différents. Pour que ce mélange soit quantitativement significatif il faut cependant que les valeurs de χ_0 soient non négligeables à l'énergie du photon que l'on

considère. En d'autres termes, il faut par exemple que les seuils L_2 et L_3 soient proches en énergie.
L'expression au-dessus ne contient pas de somme sur σ_g'' et σ_g''' car on suppose que le noyau n'échange pas les spins entre états de cœur et état de valence. Donc pour K (et donc aussi χ), on impose

$$\sigma_g' = \frac{\sigma'}{\sigma}\sigma_g$$

Cela revient à poser que si $\boldsymbol{\sigma_g = \sigma \rightarrow \sigma_g' = \sigma'}$ et si $\boldsymbol{\sigma_g = -\sigma \rightarrow \sigma_g' = -\sigma'}$.
Au total, on prend que $\boldsymbol{\sigma_g''' = \frac{\sigma'''}{\sigma''}\sigma_g'' = \frac{\sigma'''}{\sigma''}\frac{\sigma''}{\sigma}\sigma_g = \frac{\sigma'''}{\sigma}\sigma_g}$. On est donc toujours compatible avec $\boldsymbol{\sigma_g' = \frac{\sigma'}{\sigma}\sigma_g}$.

On suppose alors que l'on peut faire les mêmes développements sur χ que sur χ_0 :

$$\chi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}',\omega) = \sum_{gg'} b_g(r) Y^*_{L_{g\sigma_g}} \sum_{LL'} \overline{b}_{L\sigma}(r) Y_L \hat{\chi}^{\sigma_g\sigma\sigma'\sigma_g'}_{LL'gg'} \overline{b}_{L'\sigma'}(r') Y^*_{L'}\, b_{g'}(r') Y_{L_{g'\sigma_g'}}$$

$$\begin{aligned}
&\chi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}',\omega)\\
&= \chi_0(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}',\omega) + \sum_{g} b_g(r) Y^*_{L_{g\sigma_g}} \sum_{L} \overline{b}_{L\sigma}(r) Y_L \sum_{g''L''\boldsymbol{\sigma}''\boldsymbol{\sigma}'''} \hat{\chi}^{\sigma_g\sigma\sigma''\sigma_g''}_{0LL''gg''}\\
&\times \iint d\boldsymbol{r}'' d\boldsymbol{r}''' \overline{b}_{L''\boldsymbol{\sigma}''}(r'') Y^*_{L''} b_{g''}(r'') Y_{L_{g''\sigma_g''}} K(\boldsymbol{x}'',\boldsymbol{x}''',\omega)\\
&\times \sum_{g'''} b_{g'''}(r''') Y^*_{L_{g'''\sigma_g'''}} \sum_{L'''} \overline{b}_{L'''\boldsymbol{\sigma}'''}(r''') Y_{L'''} \sum_{g'L'} \hat{\chi}^{\sigma_g'''\sigma'''\sigma'\sigma_g'}_{LL'gg'} \overline{b}_{L'\sigma'}(r') Y^*_{L'}\, b_{g'}(r') Y_{L_{g'\sigma_g'}}
\end{aligned}$$

On va noter $E = \hbar\omega - E_g - E_0$ et $E' = \hbar\omega - E_{g'} - E_0$ où E_0 est l'énergie du bas de la bande de conduction. On pose :

$$\widehat{K}^{\sigma_g\sigma\sigma'\sigma_g'}_{LL'gg'}(\omega) = \iint d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{r}'\, \overline{b}_{L\sigma}(r,E) Y^*_L\, b_g(r) Y_{L_{g\sigma_g}} K(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}',\omega) b_{g'}(r') Y^*_{L_{g'\sigma_g'}} \overline{b}_{L'\sigma'}(r',E') Y_{L'}$$

ce qui donne :

$$\hat{\chi}^{\sigma_g\sigma\sigma'\sigma_g'}_{LL'gg'}(\omega) = \hat{\chi}^{\sigma_g\sigma\sigma'\sigma_g'}_{0LL'gg'}(\omega) + \sum_{g''L''\boldsymbol{\sigma}''\boldsymbol{\sigma}'''} \hat{\chi}^{\sigma_g\sigma\sigma''\sigma_g''}_{0LL''gg''} \sum_{g'''L'''} \widehat{K}^{\sigma_g''\boldsymbol{\sigma}''\boldsymbol{\sigma}'''\sigma_g'''}_{L''L'''g''g'''}(\omega) \hat{\chi}^{\sigma_g'''\boldsymbol{\sigma}'''\sigma'\sigma_g'}_{L'''L'g'''g'}(\omega)$$

Pour toutes ces matrices le 4ème indice de spin est inutile. En l'absence de transition dipolaire magnétique, le premier est également inutile puisque : $\sigma_g = \sigma$.

On a donc la relation matricielle :

$$\hat{\chi}(\omega) = \hat{\chi}_0(\omega) + \hat{\chi}_0(\omega)\hat{K}(\omega)\hat{\chi}(\omega)$$

Dans la pratique, on utilise plutôt :

$$\hat{\chi}(\omega) = \frac{1}{1 - \hat{\chi}_0(\omega)\hat{K}(\omega)}\hat{\chi}_0(\omega)$$

Dimension des matrices :

Si on indexe les états initiaux par spin, comme il y a 2 états mono-spins pour les seuils K, L1, L3, M1, M3, M5, le nombre d'états par spin pour les seuils K, L23, M45 est en fait de :

$n_{g\sigma} = 2(2\ell_g + 1) - 1 = 4\ell_g + 1$

Par exemple au seuil K, $n_{g\sigma} = 1$ et au seuil L_{23}, $n_{g\sigma} = 5$.

De même pour les états finaux avec spin-orbite :

$n_{L\sigma} = \sum_{\ell=0}^{\ell_{max}} 4\ell + 1 = (\ell_{max} + 1)(2\ell_{max} + 1)$

et sans spin-orbite :

$n_{L\sigma} = \sum_{\ell=0}^{\ell_{max}} (2\ell + 1) = (\ell_{max} + 1)^2$

La dimension des matrices est alors :

$$n_M = 2n_{g\sigma}n_{L\sigma}$$

Noter que $\hat{\chi}_0$ est diagonal en spin (il contient $\delta_{\sigma\sigma'}\delta_{\sigma_g\sigma_g'}$), mais pas le noyau et donc pas $\hat{\chi}$.

En pratique, puisque le noyau ne renverse pas les spins entre états de cœur et états de valence, en cas de transition magnétique, on utilise également des matrices de dimension $n_{gs}^2 n_L^2$. On fait alors 2 calculs correspondant respectivement aux spins croisés et spin identiques, c'est-à-dire à $\sigma_g = \sigma$ et $\sigma_g \neq \sigma$.

d) Le noyau

Le noyau *K* décrivant l'interaction électron-trou est souvent indépendant du spin. Il peut être séparé entre une partie coulombienne (ou de Hartree) et une partie d'échange-corrélation :

$$K^{\sigma\sigma'}(\vec{r},\vec{r}',\omega) = \frac{2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + f_{xc}^{\sigma\sigma'}(\vec{r},\vec{r}',\omega)$$

A ce stade, on peut utiliser une approximation locale (TD-LSDA) sur f_{xc} en prenant :

$$f_{xc}^{\sigma\sigma'}(r,r',\omega) = \delta(\vec{r} - \vec{r}')\frac{\partial^2 E_{xc}}{\partial\rho^\sigma \partial\rho^{\sigma'}} = \delta(\vec{r} - \vec{r}')\frac{\partial V_{xc}^{\sigma'}}{\partial\rho}$$

On peut encore plus drastiquement prendre $f_{xc}(r,r',\omega) = 0$. C'est l'approximation RPA-LF.

1) <u>Partie coulombienne</u>

Pour la partie coulombienne du noyau, on peut utiliser le développement en harmoniques sphériques[28] :

[28] J. G. Angyan *et al.*, J. Phys. A : Math. Gen. **39**, 8613 (2006).

$$\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}=\sum_{\lambda=0}^{\infty}\frac{4\pi}{2\lambda+1}\frac{r_<^{\lambda}}{r_>^{\lambda+1}}\sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda}(-1)^{\mu}Y_{\lambda}^{\mu}(\Omega)\,Y_{\lambda}^{-\mu}(\Omega')$$

Ce qui donne :

$$\begin{aligned}\widehat{K}_{LL'gg'C}^{\sigma_g\sigma\sigma'\sigma_g'}(\omega)=&\int_0^R dr\bar{b}_{L\sigma}(r)\varphi_g(r)\sum_{\lambda=0}^{\infty}\frac{8\pi}{2\lambda+1}\\&\times\left(r^{1-\lambda}\int_0^r r'^{2+\lambda}\varphi_{g'}(r')\bar{b}_{L'\sigma'}(r')dr'+r^{2+\lambda}\int_r^R r'^{1-\lambda}\varphi_{g'}(r')\bar{b}_{L'\sigma'}(r')dr'\right)\\&\times\sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda}\int Y_L^*Y_\lambda^\mu Y_{L_{g\sigma_g}}d\Omega\int Y_{L'}^*Y_\lambda^\mu Y_{L_{g'\sigma_g'}}d\Omega\end{aligned}$$

Les intégrales radiales au-dessus ne sont rien d'autres que les intégrales de Slater utilisées dans la théorie des multiplets. A cause des conditions de non nullité des coefficients de Gaunt, les valeurs de λ contribuant au noyau sont telles que $|\ell-\ell_g|\le\lambda\le\ell+\ell_g$, $|\ell'-\ell_g|\le\lambda\le\ell'+\ell_g$ et ℓ'' de même parité que $\ell'+\ell_g$ et $\ell+\ell_g$. On a pris $\ell_g=\ell_{g'}$. Donc seuls les éléments du noyau coulombien ayant ℓ et ℓ' de mêmes parités peuvent être non nuls. Les éléments diagonaux ($g = g'$, $\sigma = \sigma'$) non nuls ont nécessairement $m = m'$. On voit aussi que pour un seuil K, bien que les 2 états initiaux g sont « mono-spin » et de spins opposés, $\widehat{K}_{LL'gg'C}^{\sigma_g\sigma\sigma'\sigma_g'}$ n'est pas diagonal en état initial.

2) <u>Partie d'échange-corrélation</u>

Si on utilise l'approximation de la densité locale pour le noyau (TD-LDA), la fonction de corrélation $f_{xc}(\rho)$ est obtenue par :

$$f_{xc}(\rho)=\frac{\partial V_{xc}(\rho)}{\partial\rho}\qquad\text{ou en spin-polarisé}\qquad f_{xc}^{\sigma\sigma'}\left(\rho^{\sigma},\rho^{\sigma'}\right)=\frac{\partial V_{xc}^{\sigma'}\left(\rho^{\sigma},\rho^{\sigma'}\right)}{\partial\rho}$$

où V_{xc} est le potentiel d'échange-corrélation et $\rho(\vec{r})$ la densité électronique. On exprime plutôt les résultats en fonction du rayon de Fermi $r_s=\left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{\frac{1}{3}}$. Pour l'approximation X_α, on a donc :

$$f_{xc}(r_s)=-\frac{2\pi}{3}\alpha r_s^2$$

Selon le modèle d'Hedin et Lundqvist, en non magnétique, on obtient :

$$f_{xc}(r_s)=-\frac{4\pi}{9}\left(\frac{(18\pi)^{\frac{1}{3}}}{\pi}+c_p\frac{r_p}{r_p+r_s}\right)r_s^2$$

où $c_p = 0.045$ et $r_p = 21$ selon l'optimisation de Moruzzi, Janak et Williams.

En cas de transitions magnétique, on a un terme du type $f_{xc}^{\sigma_g \boldsymbol{\sigma\sigma'} \sigma'_g}(r)$. On fait les approximations (peut-être forte) qu'il n'y pas d'échange de spin orbitale de cœur – orbitale de valence :

$$f_{xc}^{\sigma,\sigma,\sigma,-\sigma} = f_{xc}^{\sigma,\sigma,\sigma,-\sigma} = f_{xc}^{\sigma,-\sigma,-\sigma,-\sigma} = f_{xc}^{-\sigma,\sigma,-\sigma,-\sigma} = 0$$

et que les termes croisés sont identiques :

$$f_{xc}^{\sigma,\sigma,-\sigma,-\sigma} = f_{xc}^{-\sigma,\sigma,\sigma,-\sigma} = f_{xc}^{\sigma,-\sigma,-\sigma,\sigma} = f_{xc}^{-\sigma,-\sigma,\sigma,\sigma}$$

Pour une fonction d'échange corrélation locale, $f_{xc}^{\sigma\sigma'}(r,r',\omega) = \delta(\vec{r}-\vec{r}')f_{xc}^{\sigma\sigma'}(\vec{r})$, on peut remarquer que la fonction de Dirac est homogène à l'inverse d'un volume. Le noyau se calcule alors par une simple intégrale. On suppose la fonction de corrélation radiale. On peut donc en plus séparer les parties radiales et angulaires :

$$\widehat{K}_{LL'gg'xc}^{\sigma_g \boldsymbol{\sigma\sigma'} \sigma'_g} = \int r^2 dr\, \overline{b}_{L\sigma}(r) b_g(r) f_{xc}^{\sigma_g \boldsymbol{\sigma\sigma'} \sigma'_g}(r) b_{g'}(r) \overline{b}_{L'\sigma'}(r) \int Y_L^* Y_{L_g \sigma_g} Y_{L'_{g'} \sigma'_g}^* Y_{L'} d\Omega$$

La dernière intégrale est le coefficient de Gaunt à 4 harmoniques qui s'exprime en fonction des coefficients de Gaunt classiques par :

$$\int Y_L^* Y_{L'}^* Y_{L''} Y_{L'''} d\Omega = \sum_{\Lambda} \int Y_{L'}^* Y_{L''} Y_\Lambda d\Omega \int Y_{L'''}^* Y_L Y_\Lambda d\Omega$$

Comme $\ell_g = \ell_{g'}$, ℓ et ℓ' ont même parité. On a aussi : $m_g - \sigma + m' + \sigma' = m_{g'} - \sigma' + m + \sigma$.

e) Cas des atomes non sphériques

On a vu que dans ce cas, les états s'écrivent :

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

Les équations au-dessus restent valables en utilisant comme terme de normalisation radial :

$$R_{\mathrm{L}\sigma g}^0 = \int_0^R \varphi_g(r) \sum_{\ell' \mathrm{m}'} \bar{b}_{\ell \mathrm{ms}\sigma}^{\ell' \mathrm{m}'}(r)\, r^2 dr$$

Dans les formules, on substitue alors simplement $\overline{b}_{L\sigma}(r) Y_L$ par $\sum_{\ell'' \mathrm{m}''} \bar{b}_{\mathrm{L}\sigma}^{\ell'' \mathrm{m}''}(r) Y_{\ell''}^{\mathrm{m}''}(\hat{r})$.

La susceptibilité est donc donnée par :

$$\chi_0^{\sigma\sigma'} = \sum_{gg'} \varphi_g^{\sigma\times}(\vec{r}) \sum_{LL'} \sum_{\ell''\mathrm{m}''} \bar{b}_{\mathrm{L}\sigma}^{\ell''\mathrm{m}''}(r) Y_{\ell''}^{\mathrm{m}''}(\hat{r}) \hat{\chi}_{0LL'gg'}^{\sigma\sigma'} \sum_{\ell'''\mathrm{m}'''} \bar{b}_{\mathrm{L}'\sigma'}^{\ell'''\mathrm{m}'''}(r') Y_{\ell'''}^{\mathrm{m}'''*}(\hat{r}') \varphi_{g'}^{\sigma'}(\vec{r}')$$

De même, les noyaux coulombien et d'échange se calculent par :

$$\widehat{K}_{LL'gg'}^{\sigma_g\sigma\boldsymbol{\sigma}'\sigma'_g}(\omega) = \iint d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{r}' \sum_{\ell''\mathrm{m}''} \bar{b}_{\mathrm{L}\sigma}^{\ell''\mathrm{m}''}(r) Y_{\ell''}^{\mathrm{m}''*}(\hat{r}) b_g(r) Y_{L_{g\sigma_g}} K(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{x}', \omega) b_{g'}(r') Y_{L_{g'\sigma'_g}}^* \sum_{\ell'''\mathrm{m}'''} \bar{b}_{\mathrm{L}'\sigma'}^{\ell'''\mathrm{m}'''}(r') Y_{\ell'''}^{\mathrm{m}'''*}$$

F – Optique

F-1) Liens optique – rayons X

On a vu dans l'introduction du chapitre B que l'interaction du rayonnement électromagnétique d'énergie $\hbar\omega$ avec la matière est décrite par l'indice de réfraction complexe n ou la constante diélectrique complexe ε et que ces termes sont reliés au facteur de forme f par les relations[29] :

$$\varepsilon - 1 = -\frac{r_0}{\pi}\rho_a\lambda^2 f = -\frac{4\pi\rho_a r_0}{k^2} f \qquad\qquad n(\omega) = \sqrt{\varepsilon} \cong 1 - \frac{2\pi\rho_a r_0}{k^2} f(q,\omega)$$

La deuxième formule n'est qu'une approximation dans le cas isotrope. Une vision plus générale est possible avec la fonction diélectrique.

Un diélectrique est une substance non conductrice où tout élément de volume $d\tau$ a un moment dipôlaire électrique $d\vec{M}$. Celui-ci peut être permanent ou induit par un champ électrique extérieur $\vec{E}$. Le vecteur polarisation $\vec{P}$ est définit par $d\vec{M} = \vec{P}\mathrm{d}\tau$ et le déplacement électrique en un point particulier est :

$$\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P}$$

Pour un milieu diélectrique linéaire, on a la relation matricielle :

$$\begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{pmatrix} = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

La susceptibilité χ est reliée à la matrice permittivité relative définie au dessus par $\chi = 1 - \varepsilon_r$, la permittivité du milieu étant par $\varepsilon_0\varepsilon_r$ et on a donc $\vec{P} = \varepsilon_0\chi\vec{E}$. Dans le cas isotrope, on a $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \varepsilon$ et :

$$n = \sqrt{\varepsilon}$$

Avec l'équation de Maxwell,

$$\vec{\nabla}.\vec{D} = 0$$

appliquée à une onde plane, $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}.\vec{r} - \omega t)}$, on obtient :

$$\vec{\mathrm{k}}.\vec{D} = \vec{\mathrm{k}}.\varepsilon_0\varepsilon_r\vec{E} = 0$$

C'est-à-dire que $\vec{\mathrm{k}}$ est perpendiculaire à $\vec{D}$ et non plus $\vec{E}$ si le milieu est anisotrope.

Avec cette autre équation de Maxwell :

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

$$-\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2}$$

on obtient avec $\mu_0 \varepsilon_0 = \frac{1}{c^2}$:

$$\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_r \vec{E} = \vec{k}^2 \vec{E} - (\vec{k}.\vec{E})\vec{k}$$

Si on se place dans le repère cartésien défini par les vecteurs propres de la matrice permittivité, on a les indices :

$$\varepsilon_r = \begin{pmatrix} n_x^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_y^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_z^2 \end{pmatrix}$$

On a alors le système de 3 équations à 3 inconnues :

$$\frac{\omega^2}{c^2} n_x^2 E_x = \vec{k}^2 E_x - (\vec{k}.\vec{E}) k_x$$
$$\frac{\omega^2}{c^2} n_y^2 E_y = \vec{k}^2 E_y - (\vec{k}.\vec{E}) k_y$$
$$\frac{\omega^2}{c^2} n_z^2 E_z = \vec{k}^2 E_z - (\vec{k}.\vec{E}) k_z$$

Soit :

$$\left(\frac{\omega^2}{c^2} n_x^2 - \vec{k}^2 + k_x^2\right) E_x + k_x k_y E_y + k_x k_z E_z = 0$$
$$k_y k_x E_x + \left(\frac{\omega^2}{c^2} n_y^2 - \vec{k}^2 + k_y^2\right) E_y + k_y k_z E_z = 0$$
$$k_z k_x E_x + k_z k_y E_y + \left(\frac{\omega^2}{c^2} n_z^2 - \vec{k}^2 + k_z^2\right) E_z = 0$$

Ce système a une solution non triviale quand son déterminant est nul, c'est-à-dire si :

$$\frac{\omega^4}{c^4} - \frac{\omega^2}{c^2}\left(\frac{k_x^2 + k_y^2}{n_z^2} + \frac{k_x^2 + k_z^2}{n_y^2} + \frac{k_y^2 + k_z^2}{n_x^2}\right) + \left(\frac{k_x^2}{n_y^2 n_z^2} + \frac{k_y^2}{n_x^2 n_y^2} + \frac{k_z^2}{n_x^2 n_y^2}\right)\vec{k}^2 = 0$$

Dans le cas uniaxe, si on choisit $n_x = n_y = n_0$ et $n_z = n_e$, on a :

$$\left(\frac{\vec{k}^2}{n_0^2} - \frac{\omega^2}{c^2}\right)\left(\frac{k_x^2 + k_y^2}{n_e^2} + \frac{k_z^2}{n_0^2} - \frac{\omega^2}{c^2}\right) = 0$$

Ce qui définit une sphère et un ellipsoïde. La sphère correspond aux directions de propagation possibles dites ordinaires, l'ellipsoïde aux directions du faisceau extraordinaire.

F-2) Calculs

a) Introduction

On peut tenter d'effectuer des calculs aux énergies correspondant à l'optique. On ne simule alors dans le cadre de cette théorie que les transitions électroniques. La difficulté est que les états « initiaux » ne sont plus de cœurs et sont donc étalés selon un continuum comme les états « finaux ». On utilise alors logiquement les mêmes bases pour états initiaux et états finaux.

b) Formules générales

La formule générale de l'absorption pour les X est donnée par :

$$\sigma = 4\pi^2\alpha\hbar\omega i \sum_g \sum_{\sigma\sigma_g} G^2_{g\sigma_g} \sum_{LL'} \left\langle b_g Y_{L_g\sigma_g} \left| o_s^* \right| \bar{b}_{L\sigma} Y_L \right\rangle \hat{\tau}^{\ell',m'+\sigma-s',s'}_{\ell,m+\sigma-s,s} \left\langle \bar{b}_{L'\sigma'} Y_{L'} \left| o_i \right| b_g Y_{L_g\sigma_g} \right\rangle$$

Elle devient en optique en cas d'énergie et potentiels réels :

$$\sigma(\hbar\omega) = 4\pi^2\alpha\hbar\omega \int_{E<E_F}^{E_F<E'=E+\hbar\omega} dE \sum_{\sigma\sigma' LL'L''L'''} \left\langle \bar{b}_{L\sigma}(E) Y_L \left| o_s^* \right| \bar{b}_{L'\sigma'}(E') Y_{L'} \right\rangle \hat{\tau}^{\ell'',m''+\sigma'-s'',s''}_{\ell',m'+\sigma'-s',s'}(E') \times \left\langle \bar{b}_{L''\sigma'}(E') Y_L \left| o_i \right| \bar{b}_{L'''\sigma}(E) Y_{L'''} \right\rangle \hat{\tau}^{\ell,m+\sigma-s,s}_{\ell''',m'''+\sigma-s''',s'''}(E)$$

où $L = (\ell, m, s)$; E et σ sont l'énergie et le spin des états occupés ; E' et σ' sont l'énergie et le spin des états vides ; sans spin-orbite $s = \sigma$.

c) Potentiel ou énergie complexes

Avec une énergie complexe, on doit tenir compte des solutions irrégulières:

$$G^+_{LL'}(\vec{r},\vec{r}') = \frac{1}{\pi} R_L(\vec{r})(\tau_{LL'} - t_{LL'}) R^\times_{L'}(\vec{r}') + \delta_{LL'} \frac{1}{\pi} R_L(\vec{r}_<) t_{LL'} S^\times_{L'}(\vec{r}_>)$$

Il y a alors à calculer des intégrales du type:

a) Produit de solutions régulières

$$\mathcal{T}_{LL'L''L'''} = \int d^3r\, R^\times_{L,E}(\vec{r}) o^*(\vec{r}) R_{L',E'}(\vec{r}) \times \int d^3r'\, R^\times_{L'',E'}(\vec{r}') o(\vec{r}') R_{L''',E}(\vec{r}')$$

b) Produit de solutions régulière et irrégulière

$$\mathcal{T}_{LL'L''L'''} = \delta_{L'L''} \iint d^3r\, d^3r' R^\times_{L,E}(\vec{r}) o^*(\vec{r}) R_{L',E'}(\vec{r}_<) S^\times_{L'',E'}(\vec{r}_>) o(\vec{r}') R_{L''',E}(\vec{r}')$$

c) Produit de solutions irrégulière et régulière

$$\mathcal{T}_{LL'L''L'''} = \delta_{LL'''} \iint d^3r\, d^3r' S^{\times}_{L,E}(\vec{r}_>) o^*(\vec{r}) R_{L',E'}(\vec{r}) R^{\times}_{L'',E'}(\vec{r}') o(\vec{r}') R_{L''',E}(\vec{r}_<)$$

d) Produit de solutions irrégulières

$$\mathcal{T}_{LL'L''L'''} = \delta_{L'L''}\delta_{LL'''} \iint d^3r\, d^3r' S^{\times}_{L,E}(\vec{r}_>) o^*(\vec{r}) R_{L',E'}(\vec{r}_<) S^{\times}_{L'',E'}(\vec{r}_>) o(\vec{r}') R_{L''',E}(\vec{r}_<)$$

Ce dernier terme est nouveau par rapport au cas des spectroscopies de cœur. Il donne pour la partie radiale :

$$\mathcal{R}_{LL'L''L'''} = \delta_{L'L''}\delta_{LL'''} \int_0^R d^3r\, S_{L,E}(r) o^*(\vec{r}) S_{L'',E'}(r) \int_0^r d^3r'\, R_{L',E'}(r') o(\vec{r}') R_{L''',E}(r')$$
$$+ \delta_{L'L''}\delta_{LL'''} \int_0^R d^3r\, R_{L',E'}(r) o^*(\vec{r}) R_{L''',E}(r) \int_r^R d^3r'\, S_{L,E}(r') o(\vec{r}') S_{L'',E'}(r')$$

d) Potentiel non sphérique

Si le potentiel est complexe et non sphérique:

$$G^+_{LL'}(\vec{r},\vec{r}') = \frac{1}{\pi} \sum_{L''L'''} R_{LL''}(\vec{r}) \left(\tau_{L'',L'''} - t_{L'',L'''}\right) R^{\times}_{L'L'''}(\vec{r}')$$
$$+ \frac{1}{\pi} \sum_{L''L'''} R_{LL''}(\vec{r}_<)\, t_{L'',L'''} S^{\times}_{L'L'''}(\vec{r}_>)$$

F-2) TDDFT et optique

On part de la définition générale de la susceptibilité :

$$\chi_0(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}',\omega)=\delta_{\sigma\sigma'}\delta_{\sigma_g\sigma_g'}\sum_{fg}\left(t_g-t_f\right)\frac{\varphi^*_{g\sigma_g}(\boldsymbol{r})\varphi_{f\sigma}(\boldsymbol{r})\varphi^*_{f\sigma'}(\boldsymbol{r}')\varphi_{g\sigma_g'}(\boldsymbol{r}')}{\hbar\omega-\left(E_f-E_g\right)+i\eta}$$

Pour les spectroscopies de cœur, en utilisant les bases en harmoniques sphériques et l'amplitude de diffusion multiple efficace, elle devient :

$$\chi_0(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}',\omega)=i\delta_{\sigma\sigma'}\delta_{\sigma_g\sigma_g'}\sum_{g}\varphi^+_{g\sigma_g}\sum_{LL'}\int\frac{\overline{b}_{L\sigma}Y_L\hat{\tau}^{L'_\sigma}_{L_\sigma}\overline{b}_{L'\sigma}Y^*_{L'}}{E_g-E_f+\hbar\omega+i\eta}dE_f\,\varphi_{g\sigma_g}$$

En optique, on garde les mêmes développements pour les orbitales occupés d'énergie E et les états inoccupés d'énergie E'. On obtient alors :

$$\chi_0(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}',\omega)=i\delta_{\sigma'\sigma''}\delta_{\sigma\sigma'''}\sum_{LL'L''L'''}\iint\frac{M_{LL'L''L'''\sigma\sigma'\sigma''\sigma'''}(\boldsymbol{r},E,\boldsymbol{r}',E')}{E-E'+\hbar\omega+i\eta}dEdE'$$

avec :

$$\begin{aligned}M_{LL'L''L'''\sigma\sigma'\sigma'\sigma}(\boldsymbol{r},E,\boldsymbol{r}',E')&\\=-i\overline{b}_{L\sigma}(r,E)Y^*_L(\hat{r})\overline{b}_{L'\sigma'}(r,E')Y_{L'}(\hat{r})\hat{\tau}^{\ell'',m''+\sigma'-s'',s''}_{\ell',m'+\sigma'-s',s'}(E')\overline{b}_{L''\sigma'}(r',E)Y^*_{L''}(\hat{r}')&\\\times\overline{b}_{L'''\sigma}(r',E)Y_{L'''}(\hat{r}')\hat{\tau}^{\ell,m+\sigma-s,s}_{\ell''',m'''+\sigma-s''',s'''}(E)&\end{aligned}$$

En RX, on avait défini :

$$\hat{\chi}^{\sigma_g\sigma\sigma'\sigma'_g}_{0LL'gg'}(\omega)=\delta_{gg'}\delta_{\sigma\sigma'}\delta_{\sigma_g\sigma'_g}G_{g\sigma_g}G_{g'\sigma'_g}\frac{i}{\pi}\int\frac{\frac{R^0_{L\sigma g}(E_f)}{R^0_{L\sigma g}(E_g+\hbar\omega)}\hat{\tau}^{L'_\sigma}_{L_\sigma}\frac{R^0_{L'\sigma g'}(E_f)}{R^0_{L'\sigma g'}(E_g+\hbar\omega)}}{E_g-E_f+\hbar\omega+i\eta}dE_f$$

En optique, la double intégration sur l'énergie va faire que la susceptibilité efficace $\hat{\chi}_o$ sera homogène à une énergie. Le noyau devra donc être homogène à l'inverse d'une énergie.

Par ailleurs le terme de normalisation qui sert à compenser l'effet de la variation des fonctions radiales en fonction de l'énergie sera calculé en fonction des énergies moyennes des états occupés et inoccupés autour de $\hbar\omega$ soit respectivement $\bar{E}=E_F-\frac{\hbar\omega}{2}$ et $\bar{E}'=E_F+\frac{\hbar\omega}{2}$. On les prendra égaux à :

$$c_{LL'\sigma\sigma'}(E,E',\omega)=\frac{R^0_{LL'\sigma\sigma'}(E,E')}{R^0_{LL'\sigma\sigma'}\left(E_F-\frac{\hbar\omega}{2},E_F+\frac{\hbar\omega}{2}\right)}$$

où on a utilisé l'intégrale radiale monopolaire :

$$R^0_{LL'\sigma\sigma'}(E,E')=\int_0^R\overline{b}_{L\sigma}(r,E)\overline{b}_{L'\sigma'}(r,E')\,r^2dr$$

Ainsi, la susceptibilité efficace devient en optique :

$$\hat{\chi}_{0LL'L''L'''}^{\sigma\sigma'\sigma'\sigma'''}(\omega) = \delta_{\sigma'\sigma''}\delta_{\sigma\sigma'''}\frac{-i}{\pi^2} \times \iint \frac{c_{LL'\sigma\sigma'}(E,E',\omega)\hat{\tau}_{\ell',m'+\sigma'-s',s'}^{\ell'',m''+\sigma'-s'',s''}(E')\hat{\tau}_{\ell''',m'''+\sigma-s''',s'''}^{\ell,m+\sigma-s,s}(E)c_{L''L'''\sigma''\sigma'''}(E',E,\omega)}{E-E'+\hbar\omega+i\eta}dEdE'$$

On définit alors, comme pour l'amplitude de diffusion multiple :

$$\bar{\chi}_{0LL'L''L'''}^{\sigma\sigma'\sigma''\sigma'''}(\omega) = \frac{1}{2}\left(\hat{\chi}_{0LL'L''L'''}^{\sigma\sigma'\sigma''\sigma'''}(\omega) - \hat{\chi}_{0L'''L''L'L}^{\sigma'''\sigma''\sigma'\sigma^*}(\omega)\right)$$

L'expression finale de la susceptibilité se retrouve alors en utilisant encore les fonctions radiales moyennes calculées aux énergies $\bar{E}$ et $\bar{E}'$ pour les niveaux occupés et inoccupés :

$$\chi_0(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}',\omega) \cong \pi^2 \sum_{LL'L''L'''} \overline{b}_{L\sigma}(\bar{E})Y_L^* \overline{b}_{L'\sigma'}(\bar{E}')Y_{L'}\bar{\chi}_{0LL'L''L'''}^{\sigma\sigma'\sigma'\sigma}(\omega)\overline{b}_{L''\sigma'}(\bar{E}')Y_{L''}^*\overline{b}_{L'''\sigma}(\bar{E})Y_{L'''}$$

Par suite, le tenseur absorption devient :

$$\sigma = 4\pi^2\alpha\hbar\omega i \sum_{\sigma\sigma'\sigma''\sigma'''}\sum_{LL'L''L'''}\langle\overline{b}_{L\sigma}Y_L|o_s^*|\overline{b}_{L'\sigma'}Y_{L'}\rangle\bar{\chi}_{0LL'L''L'''}^{\sigma\sigma'\sigma'\sigma'''}(\omega)\langle\overline{b}_{L''\sigma'}Y_L|o_i|\overline{b}_{L'''\sigma}Y_{L'''}\rangle$$

La susceptibilité multiélectronique est alors construite de la même façon que pour le XANES. La seule différence est que le noyau est calculé à l'énergie $\hbar\omega$ en fonction des fonctions radiales aux énergies $\bar{E}$ et $\bar{E}'$:

$$\begin{aligned}\widehat{K}_{LL'L''L'''C}^{\sigma\sigma'\sigma''\sigma'''}(\omega) = \int_0^R dr\overline{b}_{L\sigma}(r,\bar{E})\overline{b}_{L'\sigma'}(r,\bar{E}')\sum_{\lambda=0}^{\infty}\frac{8\pi}{2\lambda+1} \\ \times\left(r^{1-\lambda}\int_0^r r'^{2+\lambda}\overline{b}_{L''\sigma''}(r',\bar{E}')\overline{b}_{L'''\sigma'''}(r',\bar{E})dr'\right. \\ \left. + r^{2+\lambda}\int_r^R r'^{1-\lambda}\overline{b}_{L''\sigma''}(r',\bar{E}')\overline{b}_{L'''\sigma'''}(r',\bar{E})dr'\right) \\ \times\sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda}\int Y_{L'}^*Y_\lambda^\mu Y_L d\Omega\int Y_{L''}^*Y_\lambda^\mu Y_{L'''}d\Omega\end{aligned}$$

$$\widehat{K}_{LL'L''L'''xc}^{\sigma\sigma'\sigma''\sigma'''}(\omega) = \int r^2dr\,\overline{b}_{L\sigma}(r,E)\overline{b}_{L'\sigma'}(r,\bar{E}')f_{xc}^{\sigma\sigma'\sigma''\sigma'''}(r)\overline{b}_{L''\sigma''}(r,\bar{E}')\overline{b}_{L'''\sigma'''}(r,E)\int Y_LY_{L'}^*\,Y_{L''}Y_{L'''}^*d\Omega$$

Annexe

Constantes physiques

Voir réf. [30]

Charge élémentaire	$\boldsymbol{e}$	1,602 176 565(35) × 10^{-19} C
Vitesse de la lumière	c	299 792 458 m/s (exacte)
Masse de l'électron au repos	m_e	9,109 382 91(40) × 10^{-31} kg
Masse du proton au repos	m_p	1,672 621 777(74) × 10^{-27} kg
Unité de masse atomique	$\frac{1}{12}\boldsymbol{m}(\boldsymbol{^{12}C})$	1,660 538 921(73) × 10^{-27} kg
Constante de Planck réduite	$\hbar = \frac{\boldsymbol{h}}{\boldsymbol{2\pi}}$	1,054 571 726(47) × 10^{-34} J.s
Magnéton de Bohr	$\boldsymbol{\mu_B} = \frac{\boldsymbol{e\hbar}}{\boldsymbol{2m_e}}$	9,274 009 68(20) × 10^{-24} A.m^2
Perméabilité magnétique du vide	$\boldsymbol{\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}}$ H/m	1,256 637… × 10^{-6} H/m
Constante de structure fine	$\boldsymbol{\alpha} = \frac{\boldsymbol{e^2}}{\boldsymbol{2hc\varepsilon_0}}$	0,007 297 352 5698(24) = 1 / 137,035 999 074(44)
Rayon de Bohr	$\boldsymbol{a_0} = \frac{\boldsymbol{h^2\varepsilon_0}}{\boldsymbol{\pi e^2 m_e}}$ $= \frac{\hbar^2}{\boldsymbol{2m_e}}\frac{\boldsymbol{2\pi\varepsilon_0}}{\boldsymbol{e^2}}$	0,529 177 210 92(17) × 10^{-10} m
Energie associée à la constante de Rydberg	$\boldsymbol{R_e} = \frac{1}{2}\boldsymbol{m_e c^2 \alpha^2 / e}$	13,605 692 53(30) eV
Rayon de l'électron	$\boldsymbol{r_0} = \frac{\boldsymbol{e^2}}{\boldsymbol{4\pi\varepsilon_0 m_e c^2}} = \boldsymbol{\alpha^2 a_0}$	2,817 940 326 7(27) × 10^{-15} m
Permittivité du vide	$\boldsymbol{\varepsilon_0} = \frac{\boldsymbol{10^7}}{\boldsymbol{4\pi c^2}}$	8,854 187 817… × 10^{-12} F/m (exacte)
Nombre d'Avogadro	$\boldsymbol{N_A}$	6,022 141 29(27) × 10^{23}
Constante de gaz molaire	R	8,314 4621(75) C/mol
Constante de Boltzmann	$\boldsymbol{k = R/N_A}$	1,380 6488(13) × 10^{-23} J/K

π = 3,141 592 653 589 793 238 462 643 383 279 502 884 197 …

[30] Peter J. Mohr, Barry N. Taylor, and David B. Newell
CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2010

Relations énergie – longueur d'onde pour les ondes électromagnétiques

$$E = \frac{hc}{\lambda},$$
$$k_{ua} = \tfrac{1}{2}\alpha E_R,$$
$$\lambda_{ua} = \frac{4\pi}{\alpha}\frac{1}{E_R},$$
$$\lambda = \frac{4\pi R_e a_0}{\alpha}\frac{1}{E_{eV}} = \frac{1{,}239842.10^{-6}}{E_{eV}},$$

avec : E, E_R et E_{eV} énergies respectivement en Joule, Rydberg, et électron-Volt.
λ et λ_{ua} les longueurs d'onde en mètre et unité atomique.

Relations énergie – longueur d'onde pour les électrons

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e}k^2$$
$$E_R = k_{ua}^2$$
$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}}$$
$$\lambda = \frac{12{,}264259 \times 10^{-10}}{\sqrt{E_{eV}}}$$