



HAL
open science

Excitations électroniques et magnétisme des matériaux : calcul ab initio de l'absorption X et du dichroïsme circulaire magnétique au seuil K

Christos Gougoussis

► **To cite this version:**

Christos Gougoussis. Excitations électroniques et magnétisme des matériaux : calcul ab initio de l'absorption X et du dichroïsme circulaire magnétique au seuil K. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Pierre et Marie Curie, 2009. Français. NNT: . tel-01336855

HAL Id: tel-01336855

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-01336855>

Submitted on 24 Jun 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0
International License

THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité : physique

Ecole doctorale de physique de la région parisienne (ED 107)

Présentée par

M. Christos GOUGOUSSIS

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse : Excitations électroniques et magnétisme des matériaux : calcul ab initio de l'absorption X et du dichroïsme circulaire magnétique au seuil K
soutenue le : 3 novembre 2009

devant le jury composé de :

M. Andrei Rogalev	Rapporteur
M. Paolo Giannozzi	Rapporteur
M. Coryn Hague	Examinateur
Mme. Dominique Chandesris	Examinatrice
M. Frank de Groot	Examinateur
M. Abhay Shukla	Directeur de thèse
M. Matteo Calandra	Co-directeur de thèse

Université Pierre et Marie Curie - Paris 6
Bureau d'accueil, inscription des doctorants et
base de données
Esc G, 2ème étage
15 rue de l'école de médecine
75270-PARIS CEDEX 06

Tél. Secrétariat : 01 42 34 68 35
Fax : 01 42 34 68 40
Tél. pour les étudiants de A à EL : 01 42 34 69 54
Tél. pour les étudiants de EM à ME : 01 42 34 68 41
Tél. pour les étudiants de MF à Z : 01 42 34 68 51
E-mail : scolarite.doctorat@upmc.fr

Résumé

Les mesures d'absorption X et de dichroïsme circulaire magnétique sont largement utilisées pour étudier les excitations électroniques et le magnétisme des matériaux. Ces études dépendent de manière cruciale de l'interprétation théorique des mesures expérimentales. Nous avons développé de nouvelles méthodes de calcul de l'absorption X (XAS) au seuil K et du dichroïsme magnétique circulaire (XMCD) au seuil K basées sur l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), des pseudopotentiels et de la fraction continue. Ces méthodes permettent le traitement des effets du trou de coeur dans une approche sans paramètre libre.

Nous avons appliqué ces méthodes à toute une gamme de matériaux, en allant de la faible corrélation vers la forte corrélation électronique, afin de voir si une approximation monoparticule pouvait décrire les spectres XAS et XMCD. Nous avons d'abord étudié les spectres XAS du graphène, matériau faiblement corrélé, afin de déterminer si l'état « interlayer », responsable de la supraconductivité dans les graphites intercalés, pouvait être vu en XAS comme suggéré par des mesures récentes. Nous avons ensuite abordé les systèmes à forte corrélation que sont NiO, CoO, CuO, La₂CuO₄ et Ca_{2-x}CuO₂Cl₂. Nous avons montré la présence d'excitations non locales dans la partie dipolaire des spectres XAS dans ces systèmes, ce qui nous a permis de proposer une nouvelle méthode indépendante de mesure de la largeur de la bande interdite basée sur le XAS dans un système dopé avec des trous. Nous avons montré l'importance des effets à N corps dans la région du seuil de ces spectres et avons attribué cela à des effets à plusieurs déterminants de Slater à l'aide d'une formule de convolution par la photoémission. Enfin, le XMCD du fer et du cobalt sous pression sont calculés avec succès, ce qui permet de discuter de l'importance relative des transitions dipolaires et quadrupolaires, de l'anisotropie et de la pertinence de l'utilisation des règles de somme.

Abstract

Experimental measurements of X-ray absorption (XAS) and magnetic circular dichroism (XMCD) are widely used to study electronic excitations and magnetism in materials. Theoretical interpretations of those measurements play a crucial role in the understanding of those studies. We have developed new methods to calculate X-ray absorption and XMCD at the K edge based on the use of the density functional theory (DFT), of pseudopotentials and of the continued fraction approach. Those methods allow a parameter free treatment of the core hole.

We applied those methods on a wide range of materials, from weak to strong electronic correlation, in order to see if a monoparticle approximation could describe XAS and

XMCD spectra. We first studied the X-ray absorption of graphene, a weakly correlated material, in order to determine if the interlayer state responsible for the superconductivity of intercalated graphites could be seen in XAS, as suggested by recent experiments. We then calculated the strongly correlated systems NiO, CoO, CuO, La_2CuO_4 and $\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$. We showed the presence of non-local excitations in the dipolar part of the absorption spectra in those systems, and proposed an independent method to measure the charge-transfer gap based on the XAS of a hole-doped system. We showed the importance of many-body effects in the edge region and attributed them to multi-determinant effects with the help of a convolution with photoemission formula. Last, we successfully calculated the XMCD spectra of iron and cobalt under pressure, and discussed of the relative importance of dipole and quadrupole transitions, of anisotropy and of the accuracy of sum rules.

Remerciements

J'ai effectué ma thèse au sein de l'institut de Minéralogie et de physique des milieux condensés, et je remercie son directeur Bernard Capelle pour son accueil chaleureux. Je remercie également Francesco Mauri de m'avoir accueilli dans son équipe, et d'avoir été souvent disponible tout au long de la thèse.

Je remercie Paolo Giannozzi, professeur associé à l'université d'Udine, d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse. Je le remercie pour son enthousiasme et sa lecture attentive de mon manuscrit.

Je remercie Andrei Rogalev, chef de ligne à l'ESRF, d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse. Je le remercie pour ses remarques pertinentes sur le manuscrit qu'il a lu avec attention, et son souci de la précision.

Je remercie Coryn Hague, professeur émérite à l'Université Pierre et Marie Curie, d'avoir accepté de présider le jury.

Je remercie également Dominique Chandesris, directrice de recherche au CNRS et Franck De Groot, professeur à l'université d'Utrecht, d'avoir accepté de faire partie du jury de thèse en qualité d'examineurs.

Durant ces trois années, j'ai eu la chance de bénéficier du soutien de mon directeur de thèse Abhay Shukla, de mon co-directeur de thèse Matteo Calandra et de Christian Brouder qui a largement participé à l'encadrement de ma thèse. Tous trois on su me guider vers les bonnes problématiques et ont toujours été très disponibles. Leurs remarques tant scientifiques que personnelles se sont toujours révélées pertinentes et sources d'enseignements. Grâce à eux j'ai pu découvrir l'univers de la recherche, et je leur suis à jamais reconnaissant de m'avoir accompagné pendant ces quelques années.

Je remercie Ari Seitsonen pour l'aide qu'il a pu apporter lors du développement du code XSpectra et de sa mise en place dans les centres de calcul. Je remercie Uwe Gerstmann dont l'aide a été précieuse lors de l'implémentation du calcul du XMCD. Je remercie également Ralph Gebauer qui m'a aidé lors de l'implémentation des pseudopotentiels ultrasoft dans le calcul du XAS, ainsi que Philippe Saintavrit pour ses conseils lors des calculs de XMCD. Je remercie aussi Slava Chizhikov pour sa participation au développement de XSpectra.

Durant ma thèse, j'ai eu l'occasion de travailler avec Delphine Cabaret et Amélie Juhin, qui m'ont fait bénéficier de leur expérience dans le domaine des simulations *ab initio*. Leur aide a été précieuse tout au long de l'élaboration du code XSpectra.

Je remercie Matteo Cococcioni, Nicola Marzari, Davide Ceresoli pour les discussions que j'ai pu avoir avec eux, notamment à propos du terme de Hubbard. Je remercie Lucia Reining et Valerie Veniard pour m'avoir accordé un peu de temps alors que je m'intéressais à l'équation de Bethe-Salpeter.

Je remercie Jean-Pascal Rueff, François Baudelet, Matteo D'Astuto et Alexandre Monza pour les collaborations que j'ai pu avoir avec eux, dans lesquelles leurs données expérimentales se sont révélées capitales.

Je remercie Ondrej Šipr, Hubert Ebert, John Rehr, Viktor Kraizman, Akio Kotani, Nobuhiro Kosugi, Alain Fontaine, Günter Dräger et Juha Aleksii Soinenen pour les intéressantes discussions que j'ai pu avoir avec eux notamment lors de conférences.

Je remercie l'ensemble du personnel de l'IMPMC pour son accueil très chaleureux tout au long de cette thèse. Il règne dans ce laboratoire une très bonne atmosphère. J'ai eu l'occasion de le découvrir lors de mon stage de master sous la direction d'Andrea Gauzzi, et j'ai eu beaucoup de chance de pouvoir y rester pour ma thèse. J'ai eu beaucoup de discussions scientifiques avec une grande partie de ses membres, et ceci m'a beaucoup aidé pendant ces trois années. Je remercie plus particulièrement Marie-Anne Arrio pour avoir apporté ses conseils sur le rutilé et supporté mes conversations avec Matteo Calandra, Michele Lazzeri et Paola Gava pour leurs conseils sur le graphène et Christophe Bellin pour avoir été mon compagnon de bureau pendant trois ans. Je remercie aussi Emilie Collart et Emilie Gaudry pour leur aide au début de ma thèse. Je remercie l'ensemble des thésards de l'IMPMC et quelques-uns de l'INSP pour la bonne ambi-ambiance qu'ils ont su créer, et particulièrement Amélie Bordage sans qui le laboratoire aurait manqué de café.

Je remercie le personnel administratif de l'UPMC sans qui rien d'aurait été possible ainsi que le personnel ménager pour sa gentillesse. Je remercie le service informatique, ainsi que les personnels du CCRE et de l'IDRIS pour leur disponibilité.

Je remercie tous ceux qui sont venu assister à ma soutenance de thèse et à mes divers séminaires pour leur participation et leur soutien. Je remercie particulièrement mes parents qui ont fait le déplacement pour ma soutenance et ont mis en place le pot de thèse avec l'aide de quelques jeunes de l'IMPMC.

Je remercie enfin Chenyang Jin pour m'avoir soutenu pendant cette thèse avec affection et compréhension, notamment lorsque je passais beaucoup de temps à développer le code XSpectra et que les résultats tardaient à venir. Son soutien, ainsi que celui de tous mes amis, a été très important pendant cette thèse.

Table des matières

Avertissements	11
Introduction générale	13
1 Méthodes expérimentales de mesure de l'absorption X	17
1.1 Absorption des rayons X par un cristal	17
1.1.1 Dispositif expérimental	17
1.1.2 Mécanisme d'absorption des rayons X pour une énergie voisine d'un seuil	18
1.2 Expression de la section efficace d'absorption et dépendance angulaire . . .	20
1.2.1 Dichroïsme naturel et Dichroïsme magnétique	22
1.2.2 Résolution en énergie des spectres de XAS	23
1.3 Diffusion inélastique de rayons X et rendement de fluorescence	23
2 Derivation de la section efficace XAS non relativiste dans une approche à N corps.	29
2.1 Opérateurs de champ et hamiltonien	29
2.1.1 Opérateurs du champ électromagnétique de rayonnement libre . . .	29
2.1.2 Hamiltonien non relativiste	30
2.1.3 Opérateurs électroniques	31
2.2 Section efficace d'absorption	31
2.3 Approximation monoélectronique	32
3 Sections efficaces relativistes	35
3.1 Hamiltonien	35
3.1.1 Hamiltonien semi-relativiste monoélectronique	35
3.1.2 Hamiltonien de perturbation	36
3.2 Sections efficaces XAS et XMCD	37
3.2.1 Terme d'absorption dipolaire	37
3.2.2 Terme d'absorption quadripolaire	38
3.2.3 Terme d'absorption spin-orbite	39
3.2.4 Section efficace XMCD	40
4 Calcul ab initio des sections efficaces d'absorption	41

4.1	Traitement du trou de cœur	41
4.2	Reconstruction	42
4.2.1	Pseudopotentiels	43
4.2.2	Potentiels ultrasofts et matrice S	44
4.2.3	Formalisme PAW	45
4.2.4	Reconstruction des éléments de matrice XAS	46
4.3	Fractions continues	47
4.4	Conclusion	49
5	Graphène	51
5.1	Présentation du graphène	51
5.1.1	Structure cristalline	51
5.1.2	Structure électronique	52
5.1.3	Structure de bandes du graphite, état interlayer	53
5.1.4	Structure de bandes du graphène	55
5.2	Absorption X du graphène	56
5.2.1	Présence de l'état interlayer dans les mesures expérimentales	56
5.2.2	Section efficace calculée du graphène	57
5.2.3	Effet du dopage	58
5.3	Conclusion	60
6	NiO	61
6.1	Présentation de NiO	62
6.2	Traitement de la corrélation par DFT+U	62
6.3	Structure électronique de NiO	65
6.4	Absorption X de NiO	66
6.4.1	Comparaison avec l'expérience et effet du paramètre U	67
6.4.2	Effet du trou de cœur sur le XAS	70
6.4.3	Mesurer le gap de transfert de charge	71
6.5	Conclusion	72
7	Effets à N corps dans le XAS	73
7.1	Le processus à N corps « shakeup »	73
7.1.1	Expériences de photoémission	73
7.2	Présentation des cuprates	77
7.2.1	Présentation	77
7.2.2	Spectre PFY expérimental	78
7.2.3	Détail des calculs	80
7.2.4	Résultats pour La_2CuO_4	80
7.2.5	Résultats pour $\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$	82
7.2.6	Convolution avec la photoémission	84
7.3	CuO	87

7.3.1	Présentation	87
7.3.2	Paramètres des calculs	88
7.3.3	Résultats	88
7.4	NiO et CoO	89
7.5	Discussion : effet du trou de coeur	92
7.6	Conclusion	93
8	Dichroïsme circulaire magnétique du fer et du cobalt sous pression	95
8.1	Section efficace XMCD au seuil K et règles de sommes	96
8.1.1	Règles de somme au seuil K pour le moment magnétique orbital	96
8.1.2	Règles de somme pour le spin	100
8.1.3	Lien entre le moment magnétique orbital et le moment magnétique de spin	100
8.2	Calcul des sections efficaces XMCD	101
8.2.1	Implémentation du terme spin-orbite dans le calcul de la section efficace	101
8.2.2	Symétries	103
8.2.3	Détail des calculs pour le fer et le cobalt	104
8.2.4	Application à l'étude du fer sous pression	104
8.2.5	Application à l'étude du cobalt sous pression	109
8.3	Conclusion	112
	Conclusion générale et perspectives	115
A	Théorie des perturbations	119
A.1	Evolution des états	119
A.2	Probabilités de transition	120
B	Calcul des termes croisés	123
C	Calcul de S^{-1}	125
D	Harmoniques sphériques et XAS	127
D.1	Expression des harmoniques sphériques	127
D.2	Expression des opérateurs XAS en fonction des harmoniques sphériques	128
D.2.1	Opérateur dipôle électrique	128
D.2.2	Opérateur quadruôle électrique	129
D.2.3	Opérateur dipôle-spin-orbite	129

Avertissements

Le présent manuscrit est rédigé en français. Cependant, un certain nombre de mots anglais apparaissent lorsque leur utilisation est courante dans le domaine. Par ailleurs, la notation anglaise a été adoptée en ce qui concerne les valeurs numériques (le point est utilisé à la place de la virgule) et les formules mathématiques. Ainsi, les vecteurs sont en gras et le produit vectoriel est représenté par le signe \times . L'ensemble des formules est exprimé en unités du système international, mais par commodité la plupart des grandeurs physiques comme les résultats des calculs sont donnés en unités adaptées comme l'électron-Volt (eV), l'angström (\AA) ou le magnéton de Bohr (μ_B).

La bibliographie a été classée par ordre alphabétique d'auteur.

Introduction générale

Que ce soit pour connaître la composition chimique d'étoiles lointaines ou pour déterminer la nature de molécules biologiques, les techniques de spectroscopie occupent une place centrale dans la science moderne. Dans son contact avec le monde extérieur, le corps humain lui-même utilise des techniques de spectroscopie, puisque l'oeil peut séparer les différentes couleurs de la lumière et que l'oreille interne sépare les sons selon leur fréquence. Cependant, entendre un son et le décomposer en différentes fréquences n'est pas suffisant pour comprendre une conversation, encore faut-il être capable d'interpréter ces signaux pour élaborer une représentation mentale intelligente de ce qui a été perçu.

Le même principe s'applique aux différentes techniques de plus en plus perfectionnées que l'homme a créées afin d'avoir un contact avec la nature plus riche et plus précise que celui proposé par ses cinq sens relativement limités. Ainsi, lorsque William Wollaston observe en 1802 des raies noires dans le spectre visible de la lumière solaire obtenu à l'aide d'un prisme, sa découverte passe inaperçue, et c'est lorsque Joseph Fraunhofer compare ces raies à celles obtenues en faisant brûler des métaux dans une flamme que l'on peut enfin leur attribuer une signification qui révèle leur importance. Cependant, l'origine de ces raies d'absorption ou d'émission demeure un mystère jusqu'à l'avènement de la physique quantique, qui les relie aux propriétés les plus profondes des lois de l'univers.

Lorsque Wilhelm Röntgen découvre en 1895 les rayons X, il ouvre une nouvelle ère dans le domaine de la spectroscopie. En effet, grâce à leur énergie élevée, les rayons X peuvent exciter les électrons de cœur des atomes. Or, l'énergie de ces niveaux de cœur dépend de l'espèce atomique considérée et du niveau de cœur concerné, ce qui confère aux spectroscopies X de cœur une grande sélectivité chimique et orbitale. Les spectroscopies X de cœur se sont largement développées ces dernières années avec l'avènement des sources synchrotron, qui permettent de délivrer des faisceaux polarisés de grande intensité, de petite dimension et avec une énergie réglable. Il est maintenant possible d'obtenir un spectre d'absorption X en quelques secondes, et faire des expériences de dichroïsme ou encore de suivre une réaction chimique en temps réel.

Comme pour toute technique de spectroscopie, extraire de l'information d'un spectre d'absorption X de cœur nécessite d'avoir à sa disposition des outils théoriques suffisamment puissants pour pouvoir rendre compte des phénomènes microscopiques à l'origine des diverses structures observées. Pour comprendre la signification de ces spectres, il est nécessaire de savoir modéliser la structure électronique des matériaux, puisque ce sont les excitations électroniques qui sont concernées. Simuler le comportement de l'ensemble des électrons d'un cristal est impossible, et on doit donc avoir recours à des approximations.

Les calculs de multiplets permettent de tenir compte des effets de corrélation dans un cadre atomique, mais ce modèle est limité aux excitations de basse énergie localisées sur l'atome absorbeur. Les autres modèles sont des théories de champ moyen, le plus

souvent basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Ainsi, les calculs de diffusion multiple sont largement répandus de nos jours. Cependant, le plus souvent les calculs de diffusion multiple sont réalisés dans l'approximation « muffin-tin », qui n'est pas complètement satisfaisante, et faire un calcul complet peut s'avérer très complexe. De plus, ces calculs comportent des paramètres ajustables comme par exemple l'attraction du trou de coeur, et ne permettent pas d'optimiser les paramètres structuraux.

Ainsi, lorsque je suis arrivé à l'IMPMC, je me suis rendu compte que la communauté scientifique de l'absorption X avait besoin d'un outil fiable, facile à utiliser et sans paramètre libre pour modéliser les spectres d'absorption X. J'ai donc décidé de créer un programme nommé XSPECTRA s'intégrant dans le code open-source moderne QUANTUM ESPRESSO afin de répondre à ce besoin. J'ai rendu ce programme complètement opérationnel en apportant un certain nombre de nouveautés. J'ai ainsi introduit le traitement de la corrélation électronique à l'aide du terme de Hubbard dans le calcul de la section efficace d'absorption X (XAS). Afin de ne pas utiliser de paramètre ajustable, le paramètre U de Hubbard est calculé *ab initio*. Pour vérifier la validité de cette approche, j'ai calculé les spectres XAS au seuil K des métaux de transition pour quelques oxydes de métaux de transition dont l'oxyde de nickel. Grâce à cette approche, j'ai été en mesure d'identifier sans ambiguïté des excitations non locales dans le préseuil qui donnent accès aux propriétés du système dans son état fondamental, c'est-à-dire sans trou de coeur. Ces excitations sont difficilement calculables avec un code basé sur la théorie des multiplets, car elles sont liées à l'hybridation avec des voisins non immédiats de l'atome absorbeur.

Après avoir réalisés des calculs sur les oxydes de métaux de transition, je me suis rendu compte que ces simulations étaient très lourdes en termes de temps de processeur. En effet, de tels calculs réalisés dans une base d'ondes planes et avec un atome absorbeur comportant un trou de coeur doivent être réalisés dans une supermaille comportant beaucoup d'atomes et avec un nombre d'opérateurs de symétrie réduit. L'utilisation de pseudopotentiels conservant la norme demandait un grand nombre d'ondes planes, ce qui constituait le coeur du problème. Afin de réduire considérablement le temps de calcul, j'ai ajouté dans le programme la possibilité d'utiliser des pseudopotentiels « ultrasofts » ne conservant pas la norme, qui nécessitent beaucoup moins d'ondes planes. J'ai pour cela développé une nouvelle expression de la fraction continue adaptée à ce type de pseudopotentiels. Grâce à cela, j'ai été en mesure de calculer le XAS au seuil K du cuivre de cuprates supraconducteurs, composés autrement très difficiles à calculer à cause de la présence de terres rares.

L'accord entre théorie et expérience pour ces cuprates était moins satisfaisant que pour les oxydes de métaux de transition. De tels matériaux à forte corrélation sont difficiles à calculer à l'aide d'une théorie de champ moyen comme la DFT. Nous avons analysé les résultats à la lumière de théories sur les effets à N corps dans le XAS qui étaient discutées dans la littérature, et avons effectué la convolution des résultats de calculs de XAS avec les spectres expérimentaux de photoémission. J'ai ainsi pu montrer sur la base de calculs monoparticules la présence d'effets à N corps dans les spectres expérimentaux.

Enfin, nous avons implémenté l'utilisation du terme spin-orbite du hamiltonien dans le XAS afin de pouvoir calculer la section efficace de dichroïsme circulaire magnétique au seuil K. Cet outil était vraiment nécessaire car le XMCD est une des principales applications du XAS. C'est une technique qui permet de sonder les propriétés magnétiques des matériaux dans des conditions extrêmes comme les fortes pressions. Nous avons utilisé

le programme ainsi obtenu pour calculer le signal XMCD au seuil K du fer et du cobalt sous pression avec des résultats très satisfaisants.

Le présent manuscrit se décompose en plusieurs chapitres. Dans le premier chapitre, j'expose le principe de l'absorption X et des mesures de fluorescence partielle, en montrant pourquoi ces dernières permettent d'obtenir une meilleure résolution que le XAS. Dans les chapitres 2 et 3 j'établis ensuite les formules théoriques permettant de calculer l'absorption X au seuil K, et je détaille au chapitre 4 la méthode qui est implémentée dans notre programme et qui utilise les pseudopotentiels.

Après avoir exposé le principe des calculs de XAS, j'en montre quelques applications. Le chapitre 5 expose les résultats des calculs sur le graphène, matériau constitué d'une seule couche d'atomes de carbone très prometteur pour l'électronique du futur. Ces calculs sur le graphène ont été une des premières applications du code, car le graphène est un matériau à faible corrélation électronique.

Dans le chapitre 6, j'aborde le calcul au seuil K du nickel dans NiO. Le monoxyde de nickel est le prototype des matériaux fortement corrélés, et ces calculs ont été l'occasion de tester l'ajout du terme de Hubbard dans le calcul de la section efficace afin de traiter cette corrélation électronique. Je montre que le terme de Hubbard est indispensable pour une bonne description des structures du préseuil, et identifie une nouvelle manière de mesurer la bande interdite des isolants à transfert de charge. Il s'agit ici de mesurer la position des bandes de valence non perturbées par la présence d'un trou de coeur.

Le chapitre 7 pousse les calculs de XAS jusqu'aux limites de la DFT, puisqu'il s'agit de calculs au seuil K du cuivre dans des cuprates supraconducteurs. Ces calculs sont l'occasion de discuter de la présence d'effets à N corps dans les spectres expérimentaux de XAS. Une méthode utilisant la convolution avec la photoémission expérimentale est appliquée, ce qui permet de tirer des conclusions générales sur la présence de l'effet « shakeup » dans les matériaux fortement corrélés.

Enfin, le chapitre 8 expose les calculs du signal XMCD pour le fer et le cobalt sous pression. Je discute de l'attribution des différentes structures dans le XAS et le XMCD, de l'importance des différents termes dans la section efficace et de l'anisotropie. Je conclus en discutant de l'applicabilité de la règle de somme au seuil K et de la manière d'obtenir des informations les plus fiables possibles sur le magnétisme à l'aide du XMCD.

Au-delà de l'interprétation des spectres XAS et XMCD d'une série de matériaux allant du graphène aux matériaux fortement corrélés, le principal succès de cette thèse est à mon avis de nature méthodologique. En effet, grâce à mon travail, la communauté scientifique théorique et expérimentale a maintenant à sa disposition un outil d'interprétation des spectres XAS et XMCD basé sur la DFT, sans paramètre libre et distribué sous licence GNU GPL. Grâce à de tels outils, les mesures de XAS et de XMCD ne livrent plus seulement de simples spectres avec des structures que l'on arrive ou non à attribuer, mais deviennent une fenêtre ouverte sur la compréhension de la très complexe structure électronique des matériaux. J'espère que ce manuscrit vous fera partager l'intérêt que j'éprouve pour cette physique qui a une répercussion dans la vie de tous les jours, et qui pourtant fait appel aux outils les plus sophistiqués des théories modernes de la physique.

Chapitre 1

Méthodes expérimentales de mesure de l'absorption X

Dans ce chapitre on exposera les méthodes expérimentales de mesure de l'absorption des rayons X et de la diffusion inélastique des rayons X par un cristal. Le lien entre le rendement de fluorescence partielle et l'absorption X sera exposé.

1.1 Absorption des rayons X par un cristal

1.1.1 Dispositif expérimental

Pour mesurer l'absorption des rayons X par un cristal, on place le cristal sur le trajet du faisceau puis on mesure l'intensité incidente I_0 et l'intensité I du faisceau transmis (Fig. 1.1). L'épaisseur de l'échantillon doit être faible de manière à ce qu'une partie du faisceau soit transmise. Si n_c est la densité volumique de cibles (les atomes absorbeurs),

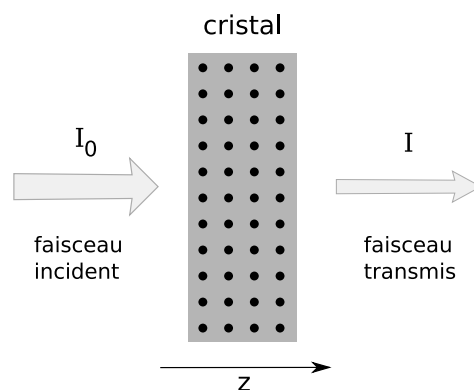


FIG. 1.1 – Absorption de rayons X par un cristal.

alors la section efficace d'absorption σ est donnée par :

$$\frac{dI}{dz} = -n_c \sigma I(z) \quad (1.1)$$

Ceci donne la loi de Beer-Lambert pour un cristal d'épaisseur l :

$$\sigma = \frac{1}{n_c l} \ln \frac{I_0}{I(l)} \quad (1.2)$$

C'est ainsi que l'on mesure la section efficace d'absorption des rayons X, ou « X-ray absorption spectrum » en Anglais (XAS). De nos jours, le faisceau de rayons X est le plus souvent généré par un synchrotron, car cette machine permet de délivrer une grande intensité, une lumière polarisée réglable en énergie et un faisceau focalisé sur une petite surface.

Le faisceau incident a pour caractéristiques sa polarisation ϵ , son vecteur d'onde \mathbf{k} , son énergie $\hbar\omega$ et son intensité I . Dans le cas d'un rayonnement synchrotron destiné à la mesure de l'absorption X, on a typiquement $\hbar\omega = 10^4 eV$ et un flux de photons de $f_{ph} = 10^{13} s^{-1}$. Cependant, ceci est une moyenne, et en réalité le rayonnement est pulsé, avec des pulses de l'ordre de 50 ps et une fréquences des impulsions de l'ordre de 5 MHz, ce qui donne un flux de photons instantané $f_{ph} = 4.10^{16} s^{-1}$. Lorsqu'un photon est absorbé par un électron de cœur, il produit un trou dans ce niveau de cœur (fig. 1.4). Le temps qui s'écoule entre l'absorption du photon et la fin de la relaxation du trou de cœur est de l'ordre de $\tau = 10^{-15} s$ (pour une largeur de 0.1 eV [44]). Le volume V dans lequel en moyenne un photon est absorbé pendant le temps τ est :

$$V = \frac{S}{n_c f_{ph} \sigma \tau} \quad (1.3)$$

où S est la surface du faisceau, de l'ordre de $100 \mu m^2$. Pour le cuivre au seuil K, la section efficace est de l'ordre de $10^{-24} m^2$ par atome [35], ce qui donne une distance de l'ordre de 10^4 \AA entre chaque trou. On peut donc supposer que les trous de cœur sont très dilués et n'interagissent pas entre eux.

De manière à avoir un maximum d'informations sur la structure électronique du cristal, on mesure l'absorption pour plusieurs orientations du cristal par rapport au faisceau, ce qui revient à mesurer l'absorption pour plusieurs couples (ϵ, \mathbf{k}) pour une orientation déterminée du cristal. Le nombre de directions (ϵ, \mathbf{k}) indépendantes pour la section efficace d'absorption est déterminé par les symétries du cristal [25]. Dans le cas d'une poudre, la section efficace s'obtient en faisant la moyenne sur toutes les orientations possibles (supposées équiprobables) pour un monocristal [25].

1.1.2 Mécanisme d'absorption des rayons X pour une énergie voisine d'un seuil

Lorsqu'on envoie des photons ayant une énergie correspondant à une transition d'un niveau de cœur vers un niveau vide sur un cristal, ils peuvent être absorbés en excitant un électron de cœur. Lorsqu'on augmente progressivement l'énergie des photons incidents, on remarque que la section efficace augmente brutalement pour des énergies correspondant à ces transitions (fig. 1.2). On parle alors de seuil d'absorption. Les seuils d'absorption portent des noms différents (fig. 1.3) suivant la nature de la transition, par exemple si un électron du niveau 1s est excité on parle de seuil K. Lorsqu'un photon excite un électron qui était dans un niveau de cœur, celui-ci est envoyé dans des états vides, laissant un trou de cœur dans l'état final. A cause de l'interaction électrostatique, les niveaux vides de

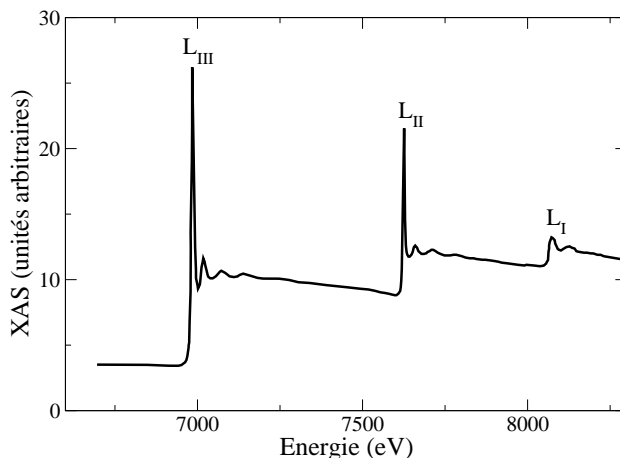


FIG. 1.2 – Spectre d'absorption X de la molécule $\text{Eu}(\text{PhAcAc})_3$ [120]. On peut voir successivement les seuils d'absorption L_{III} , L_{II} et L_I de l'euporium. Chaque seuil est marqué par un saut dans la section efficace.

Niveau de cœur excité	Nom du seuil
1s	K
2s	L_1
$2p_{1/2}$	L_2
$2p_{3/2}$	L_3
3s	M_1

FIG. 1.3 – Nom de quelques seuils d'absorption X.

l'état final sont modifiés par la présence du trou de cœur. Ce mécanisme est résumé dans la figure 1.4. Un des enjeux du présent travail est de décrire correctement l'action du trou de cœur sur les états vides.

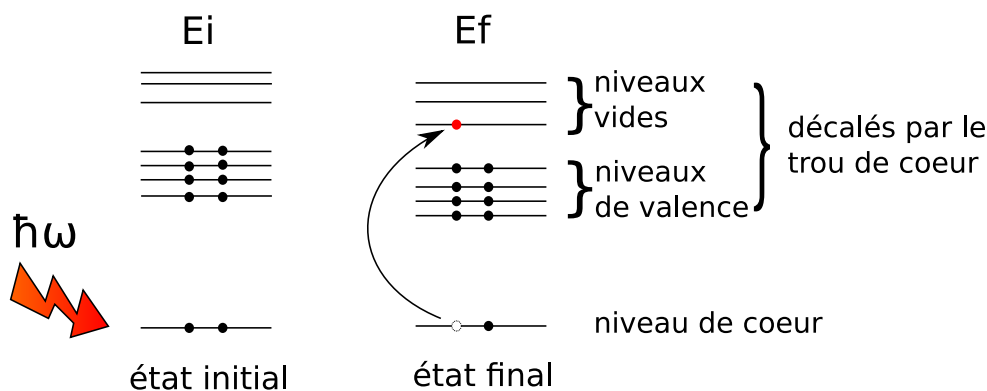


FIG. 1.4 – Mécanisme d'absorption des rayons X pour une énergie voisine d'un seuil. Un photon incident est absorbé par un électron de cœur et excite celui-ci vers un état auparavant vide. Un trou est créé dans le niveau de cœur.

Un spectre d'absorption typique est présenté sur la figure 1.5. On peut y voir des pics de faible intensité dans une région que l'on appelle le pré-seuil, puis une augmentation

rapide de la section efficace dans une région appelée le seuil. Selon les auteurs, l'énergie du seuil correspond au maximum de la section efficace, à la moitié du maximum de la section efficace, ou au point d'inflexion dans la montée, ce qui est le plus courant. Dans tout ce qui suit nous appellerons seuil le maximum de la section efficace.

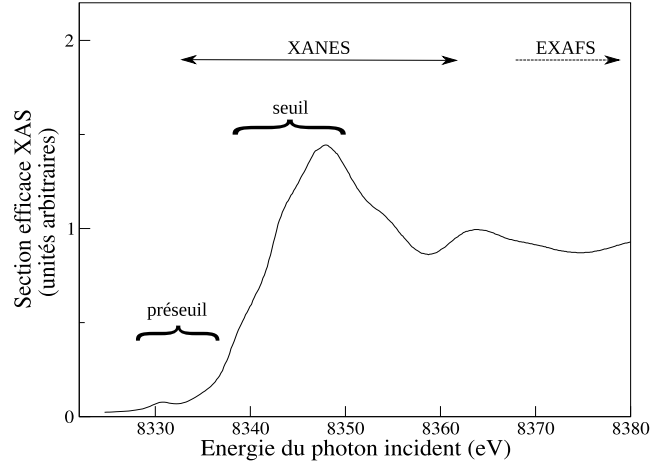


FIG. 1.5 – Spectre d'absorption X de NiO au seuil K du nickel [159]. La définition de l'énergie du seuil varie selon les auteurs. l'EXAFS désigne en général la zone située à plus de 50 eV du seuil.

1.2 Expression de la section efficace d'absorption et dépendance angulaire

Considérons un cristal qui est perturbé par une onde électromagnétique de pulsation ω , de polarisation ϵ et de vecteur d'onde \mathbf{k} . Un électron de cœur, qui se trouve à l'origine dans un état de cœur $\psi_{cœur}$ localisé autour d'un noyau situé en $\mathbf{R}_a = 0$ ¹, peut être excité vers un état vide, faisant passer les électrons de l'état à N corps $|i\rangle$ vers l'état $|f\rangle$. On peut montrer (voir chapitre 2) que la section efficace d'absorption suit la règle d'or de Fermi :

$$\sigma(\hbar\omega, \epsilon, \mathbf{k}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |\langle f|T|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (1.4)$$

où T est un opérateur de transition entre l'état initial et l'état final. Dans l'approximation non relativiste, l'interaction entre les photons et les électrons est traitée par la substitution minimale $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - q\mathbf{A}$ et l'opérateur T s'écrit au premier ordre en \mathbf{A} :

$$T = \frac{1}{2m} \sum_j \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{p}_j + \mathbf{p}_j \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \quad (1.5)$$

Dans l'équation 1.5, la somme est effectuée sur tous les électrons. Cependant, seuls les éléments de matrice contenant la fonction d'onde de cœur de l'état initial $\psi_{cœur}$ contribuent significativement à la section efficace d'un seuil donné. Cette fonction d'onde est

¹On peut se ramener à ce cas par translation

très localisée. En effet dans l'approximation des atomes hydrogénoïdes non relativistes, si l'on s'intéresse à l'excitation des électrons 1s, le rayon caractéristique de la fonction d'onde de cœur est $a = \hbar^2/Zm_e e^2$. L'énergie de cet état, qui est grossièrement l'énergie des photons incidents, est $|E| = Z^2 m_e e^4 / 8\pi\epsilon_0 \hbar^2$. Ceci correspond au nombre d'onde $k = Z^2 m_e e^4 / 8\pi\epsilon_0 \hbar^2 c$ pour les photons incidents. On a donc :

$$ka \simeq \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 \hbar c} \simeq 10^{-1} \quad (1.6)$$

Ceci montre que la longueur d'onde des photons incidents est grande devant la dimension de la fonction d'onde de cœur. On peut donc développer l'exponentielle $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{k}\mathbf{r} + \dots$ présente dans l'expression du potentiel vecteur \mathbf{A} . En ne prenant que les deux premiers termes de ce développement, on montre (chapitre 3) que la section efficace peut s'écrire :

$$\sigma(\hbar\omega, \boldsymbol{\epsilon}, \mathbf{k}) = 4\pi^2 \alpha \hbar\omega \sum_f |\langle f|O|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (1.7)$$

où α est la constante de la structure fine, et :

$$O = \sum_j \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r}_j + \frac{i}{2} (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r}_j)(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) + \dots \quad (1.8)$$

Dans le cas d'un cristal possédant la symétrie d'inversion en l'absence de champ magnétique externe, on peut séparer les termes dipolaire et quadrupolaire, et la section efficace peut s'écrire $\sigma = \sigma_D + \sigma_Q + \dots$:

$$\sigma_D = 4\pi^2 \alpha \hbar\omega \sum_f \left| \langle f | \sum_j \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r}_j | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (1.9)$$

$$\sigma_Q = 4\pi^2 \alpha \hbar\omega \sum_f \left| \langle f | \frac{1}{2} \sum_j (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r}_j)(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (1.10)$$

Les termes dipolaire électrique σ_D et quadrupolaire électrique σ_Q sont en général les termes dominants. Dans le cas où la symétrie d'inversion n'est pas valable, il y a en plus un terme d'interférence dipôle-quadrupôle [135] (Eq. 3.35). Le terme dipôle-octupôle peut être négligé [188, 85]. Lorsqu'on s'intéresse au dichroïsme magnétique, il faut a priori prendre en compte des termes supplémentaires liés au couplage spin-orbite.

Dans le cas d'un état de cœur initial à symétrie s, l'élément de matrice du terme dipolaire sélectionne uniquement les transitions vers des états à symétrie p, et le terme quadrupolaire sélectionne uniquement les transitions vers des états à symétrie d. En effet, $\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} \psi_{\text{cœur}}$ est une fonction de symétrie p dont les deux lobes sont dans l'axe du vecteur $\boldsymbol{\epsilon}$, et $(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \psi_{\text{cœur}}$ est une fonction de symétrie d (voir annexe D). Ainsi, les différents termes de la section efficace donnent sélectivement des informations sur des orbitales déterminées.

Il est possible de séparer les différentes contributions (dipolaire, quadrupolaire ou autre) en analysant la dépendance en $\boldsymbol{\epsilon}$ et \mathbf{k} de la section efficace [25]. Il suffit pour cela de mesurer la section efficace dans un nombre suffisant de directions indépendantes et de résoudre un système d'équations linéaires. Comme ces différentes contributions correspondent à des orbitales atomiques différentes, le XAS est une technique possédant une

sélectivité orbitale. De plus, comme l'expression de la section efficace fait intervenir un produit hermitien avec un état de cœur localisé autour de l'atome absorbeur et que les énergies des niveaux de cœur varient beaucoup en fonction de l'espèce atomique, le XAS possède une sélectivité chimique. Cette double sélectivité orbitale et chimique en fait une technique puissante, capable de fournir des informations sur l'environnement électronique local d'un atome sélectionné. Un des enjeux du présent travail est d'arriver à décrire au mieux par des méthodes *ab initio* les seuils d'absorption de manière à pouvoir interpréter les spectres expérimentaux et en extraire un maximum d'informations.

1.2.1 Dichroïsme naturel et Dichroïsme magnétique

Comme on l'a vu dans la section précédente, la section efficace d'absorption peut dépendre de la polarisation et de la direction du faisceau incident. On appelle dichroïsme la différence de section efficace entre deux polarisations orthogonales. Lorsque le cristal n'est pas soumis à un champ magnétique externe, on parle de dichroïsme naturel. Si on mesure le dichroïsme en fixant l'aimantation de l'échantillon selon la direction du faisceau incident - ce qui peut être réalisé en plongeant l'échantillon dans un champ magnétique externe ou en utilisant l'aimantation rémanente, on parle de dichroïsme magnétique. Si l'on mesure la différence de sections efficaces pour des polarisations linéaires, on parle de dichroïsme linéaire, et s'il s'agit de polarisations circulaires on parle de dichroïsme circulaire. Le dichroïsme circulaire magnétique (XMCD, X-ray Magnetic Circular Dichroism), observé expérimentalement pour la première fois en 1987 dans le fer [162], est plus précisément défini comme suit : on choisit le vecteur d'onde \mathbf{k} parallèle à la direction d'aimantation, puis on mesure la section efficace σ_L pour une polarisation circulaire gauche et la section efficace σ_R pour une polarisation circulaire droite. On a alors :

$$\sigma_{XMCD} = \sigma_R - \sigma_L \quad (1.11)$$

Comme on le verra par la suite, les expériences de dichroïsme circulaire magnétique sont utilisées pour obtenir des informations sur la magnétisme des matériaux. Il est équivalent de mesurer $\sigma_R(\mathbf{B}) - \sigma_R(-\mathbf{B})$.

Les cristaux qui ne possèdent pas une haute symétrie comme la symétrie cubique présentent un dichroïsme linéaire naturel au seuil d'absorption K, car toutes les directions de ϵ ne sont alors pas équivalentes pour le terme dipolaire de l'absorption, qui est la plupart du temps dominant. Par exemple, pour le quartz α , qui est de la silice cristallisée dans le système hexagonal, l'absorption X est différente avec ϵ parallèle à l'axe C_3 hexagonal et avec ϵ orthogonal à cet axe [169]. Un faible dichroïsme linéaire peut exister dans le cas d'une symétrie cubique à cause du terme quadrupolaire, qui a une plus faible intensité. C'est le cas par exemple dans NiO au seuil K du nickel, dont la partie dipolaire est isotrope mais pas la partie quadrupolaire [159]. Dans le cas du diamant au seuil K du carbone, qui est cubique et ne possède pas de partie quadrupolaire, la section efficace est isotrope [169].

Le dichroïsme circulaire naturel existe dans les cristaux qui n'ont pas de symétrie d'inversion. Dans le cas où la symétrie d'inversion est présente, le terme croisé dipôle-quadrupôle (équation 3.35) est nul car cette symétrie le fait changer de signe.

1.2.2 Résolution en énergie des spectres de XAS

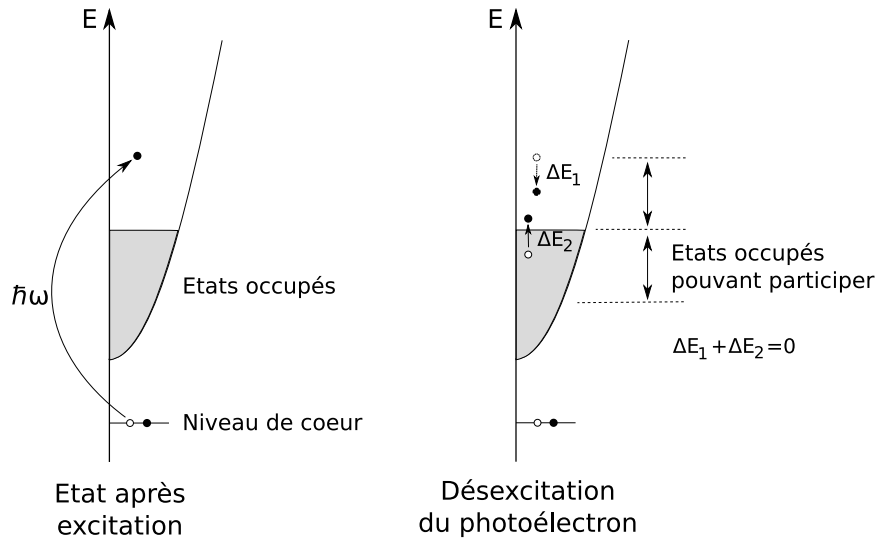


FIG. 1.6 – Mécanisme possible de désexcitation du photoélectron par interaction électron-électron. Plus le photoélectron est au-dessus du niveau de Fermi, plus le nombre d'états pouvant participer à la désexcitation est grand.

Une importante limitation à la précision des expériences d'absorption des rayons X est la durée de vie du trou de cœur. En effet, lorsqu'un trou est créé dans un niveau de cœur, il se recombine très rapidement en un temps de l'ordre de 10^{-16} s, ce qui a pour effet d'introduire une largeur intrinsèque dans le spectre XAS, de l'ordre de l'électronvolt. La section efficace XAS peut donc être vue comme la convolution entre un spectre de largeur nulle et une lorentzienne [26] dont la largeur (variable) correspond au temps de vie de l'excitation. La largeur introduite par la recombinaison du trou de cœur est le plus souvent la largeur du spectre XAS pour des énergies proches du niveau de Fermi. A des énergies plus hautes, une autre contribution à la largeur devient importante : celle de la désexcitation du photoélectron par interaction avec les autres électrons du système. Le nombre de canaux possibles de désexcitation du photoélectron augmente avec son énergie (fig. 1.6), ce qui fait que la largeur des pics du spectre XAS augmente avec l'énergie des photons incidents.

Cette largeur du trou de cœur est à comparer à la largeur spectrale des monochromateurs qui est de l'ordre de 1 eV, et de 0.3 eV dans les expériences de haute résolution.

1.3 Diffusion inélastique de rayons X et rendement de fluorescence

Comme nous venons de la voir, la résolution des expériences de XAS est limitée par la largeur du trou de cœur. Une manière d'obtenir une meilleure résolution est de mesurer la diffusion résonnante inélastique des rayons X (RIXS) [75, 74, 52]. Pour cela, on envoie un faisceau incident $\mathbf{k}_1, \omega_1, \epsilon_1$ sur un échantillon et on mesure les photons diffusés $\mathbf{k}_2, \omega_2, \epsilon_2$ (fig. 1.7). Si F est le flux de photons incidents, et dn le nombre de photons détectés

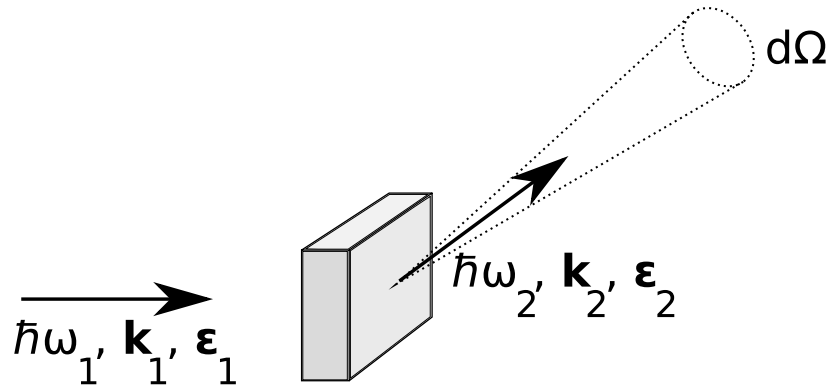
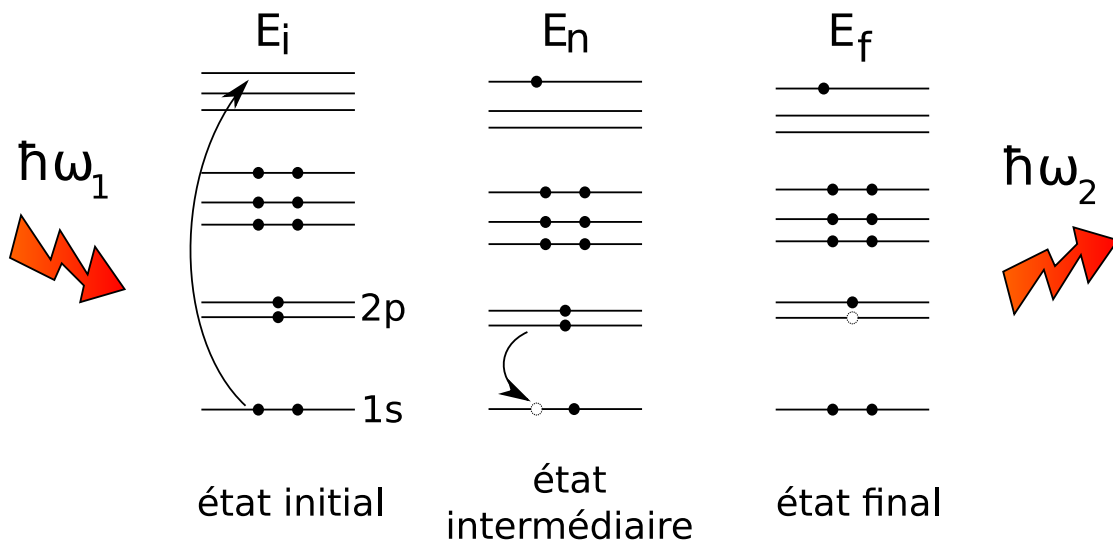


FIG. 1.7 – Schéma de la mesure du RIXS

dans le cône d'angle solide $d\Omega$ pendant le temps dt , alors la section efficace différentielle $d\sigma/d\Omega$ est définie comme suit dans le cas d'une cible unique :

$$dn = F \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega dt \quad (1.12)$$

Le RIXS est un processus résonnant : le photon incident excite un électron de cœur vers un état vide, et le cristal se désexcite en émettant un autre photon qui correspond à une transition bien définie, par exemple celle du niveau 2p vers le niveau 1s dans le cas du RIXS K_α résonnant. Ce processus est représenté sur la figure 1.8.

FIG. 1.8 – Processus de la diffusion K_α -résonnante. La dégénérescence de l'orbitale 2p est levée par le couplage spin-orbite.

Les processus qui sont responsables du RIXS sont du deuxième ordre. En effet, il y a un photon absorbé et un photon émis, donc les termes concernés doivent au minimum être en \mathbf{A}^2 . Dans l'approximation non relativiste où l'interaction photon - électron est traitée uniquement par la substitution minimale $\mathbf{p}_j \rightarrow \mathbf{p}_j - q\mathbf{A}(\mathbf{r}_j, t)$, il y a trois termes du second ordre concernés : deux termes correspondant à la perturbation au deuxième ordre par le terme $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$, et un terme correspondant à la perturbation au premier ordre par le terme \mathbf{A}^2 . Ces termes sont représentés sur la figure 1.9

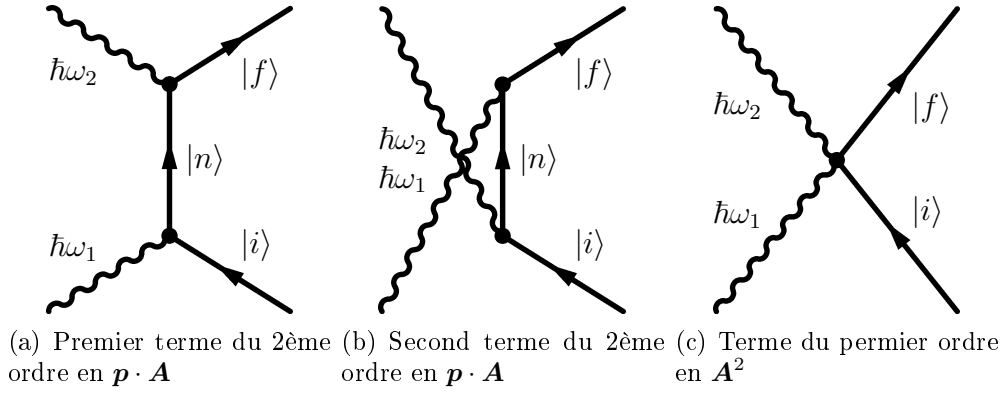


FIG. 1.9 – Diagrammes de Feynman contribuant à la section efficace RIXS

Cette section efficace est donnée par l'équation 1.13 [177, 178, 131] :

$$\begin{aligned}
 \frac{d\sigma}{d\Omega d\omega_2} = & \left(\frac{\alpha\hbar}{mc} \right)^2 \frac{\omega_2}{\omega_1} \sum_f \left| \boldsymbol{\epsilon}_2^* \cdot \boldsymbol{\epsilon}_1 \langle f | \sum_j e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}_j} | i \rangle \right. \\
 & + \frac{1}{m} \sum_n \frac{\langle f | \boldsymbol{\epsilon}_2^* \cdot \sum_j \mathbf{p}_j e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_j} | n \rangle \langle n | \boldsymbol{\epsilon}_1 \cdot \sum_j \mathbf{p}_j e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_j} | i \rangle}{E_i - E_n + \hbar\omega_1 + i\gamma} \\
 & \left. + \frac{1}{m} \sum_n \frac{\langle f | \boldsymbol{\epsilon}_1 \cdot \sum_j \mathbf{p}_j e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_j} | n \rangle \langle n | \boldsymbol{\epsilon}_2^* \cdot \sum_j \mathbf{p}_j e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_j} | i \rangle \right|^2 \\
 & \times \delta(E_f + \hbar\omega_2 - E_i - \hbar\omega_1) \quad (1.13)
 \end{aligned}$$

Dans l'équation 1.13, $|i\rangle$ est l'état électronique initial, $|f\rangle$ est un état électronique final, $|n\rangle$ est un état électronique intermédiaire et γ est la largeur de l'état intermédiaire, donc ici la largeur du trou de cœur 1s. On ajuste l'énergie des photons incidents pour qu'elle soit proche du seuil K. De cette manière, en faisant varier l'énergie des photons incidents, on parcourt les états intermédiaires et on voit donc les états de conduction. Dans l'équation 1.13, le dénominateur du second terme tend vers 0, donc un seul terme domine (il y a un facteur de l'ordre de 1000 entre les deux derniers termes) et on a, en omettant les sommes sur les électrons par commodité :

$$\begin{aligned}
 \frac{d\sigma}{d\Omega d\omega_2} = & \left(\frac{\alpha\hbar}{mc} \right)^2 \frac{\omega_2}{\omega_1} \sum_f \left| \frac{1}{m} \sum_n \frac{\langle f | \boldsymbol{\epsilon}_2^* \cdot \mathbf{p} e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}} | n \rangle \langle n | \boldsymbol{\epsilon}_1 \cdot \mathbf{p} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} | i \rangle}{E_i - E_n + \hbar\omega_1 + i\gamma} \right|^2 \\
 & \times \delta(E_f + \hbar\omega_2 - E_i - \hbar\omega_1) \quad (1.14)
 \end{aligned}$$

Dans les équations 1.13 et 1.14, le $\delta(E_f + \hbar\omega_2 - E_i - \hbar\omega_1)$ provient d'une intégration sur le temps pendant lequel l'interaction est « branchée ». Dans la réalité, l'état final comportant un trou de cœur 2p a une durée de vie finie, et une manière d'en tenir compte au premier ordre est de remplacer la distribution δ par une lorentzienne dont la largeur est celle du niveau 2p [178, 74, 168] :

$$\begin{aligned}
 \frac{d\sigma}{d\Omega d\omega_2} = & \left(\frac{\alpha\hbar}{mc} \right)^2 \frac{\omega_2}{\omega_1} \sum_f \left| \frac{1}{m} \sum_n \frac{\langle f | \boldsymbol{\epsilon}_2^* \cdot \mathbf{p} e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}} | n \rangle \langle n | \boldsymbol{\epsilon}_1 \cdot \mathbf{p} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} | i \rangle}{E_i - E_n + \hbar\omega_1 + i\Gamma_{1s}} \right|^2 \\
 & \times \frac{\Gamma_{2p}/\pi}{(E_f + \hbar\omega_2 - E_i - \hbar\omega_1)^2 + \Gamma_{2p}^2} \quad (1.15)
 \end{aligned}$$

La transition $1s \rightarrow 2p$ est une transition purement dipolaire, donc on peut faire l'approximation dipolaire dans l'équation 1.15 :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega d\omega_2} &= \left(\frac{\alpha\hbar}{mc}\right)^2 \frac{\omega_2}{\omega_1} \sum_f \left| \frac{1}{m} \sum_n \frac{\langle f | \boldsymbol{\epsilon}_2^* \cdot \mathbf{p} | n \rangle \langle n | \boldsymbol{\epsilon}_1 \cdot \mathbf{p} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} | i \rangle}{E_i - E_n + \hbar\omega_1 + i\Gamma_{1s}} \right|^2 \\ &\quad \times \frac{\Gamma_{2p}/\pi}{(E_f + \hbar\omega_2 - E_i - \hbar\omega_1)^2 + \Gamma_{2p}^2} \end{aligned} \quad (1.16)$$

Nous allons décomposer les états électroniques intermédiaires et finals comme suit [178] :

$$|n\rangle = |v_n; 1s^1 2p^6\rangle \quad (1.17)$$

$$|f\rangle = |v_f; 1s^2 2p^5\rangle \quad (1.18)$$

Le v représente les électrons qui ne sont pas dans les niveaux $1s$ ou $2p$ de l'atome absorbeur. Il ne peut pas y avoir de transition entre les électrons de cœur des atomes voisins et le niveau $1s$ de l'atome absorbeur car l'élément de matrice entre $|n\rangle$ et $|f\rangle$ est négligeable pour ces transitions à cause de la localisation de ces états de cœur. On suppose que l'élément de matrice entre $|n\rangle$ et $|f\rangle$ ne dépend pas des électrons de valence, et que les électrons de valence sont faiblement affectés par la transition $2p \rightarrow 1s$, l'attraction du trou de cœur sur ces états étant quasiment identique. De cette manière on a :

$$\langle f | \boldsymbol{\epsilon}_2^* \cdot \mathbf{p} | n \rangle \simeq \langle v_f | v_n \rangle \langle 1s^2 2p^5 | \boldsymbol{\epsilon}_2^* \cdot \mathbf{p} | 1s^1 2p^6 \rangle = \boldsymbol{\epsilon}_2^* \cdot \mathbf{C} \delta_{v_f, v_n} \quad (1.19)$$

avec

$$\mathbf{C} = \langle 1s^2 2p^5 | \mathbf{p} | 1s^1 2p^6 \rangle \simeq Cte \quad (1.20)$$

La section efficace devient donc :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega d\omega_2} &= \left(\frac{\alpha\hbar}{mc}\right)^2 \frac{\omega_2}{\omega_1} |\boldsymbol{\epsilon}_2^* \cdot \mathbf{C}|^2 \sum_f \left| \frac{1}{m} \frac{\langle v_f; 1s^1 2p^6 | \boldsymbol{\epsilon}_1 \cdot \mathbf{p} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} | i \rangle}{E_i - E_n + \hbar\omega_1 + i\Gamma_{1s}} \right|^2 \frac{\Gamma_{2p}/\pi}{(E_f + \hbar\omega_2 - E_i - \hbar\omega_1)^2 + \Gamma_{2p}^2} \\ &= \left(\frac{\alpha\hbar}{mc}\right)^2 \frac{\omega_2}{\omega_1} |\boldsymbol{\epsilon}_2^* \cdot \mathbf{C}|^2 \sum_f \left| \frac{1}{m} \langle v_f; 1s^1 2p^2 | \boldsymbol{\epsilon}_1 \cdot \mathbf{p} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} | i \rangle \right|^2 f(\hbar\omega_1 + E_i - E_n, \hbar\omega_2 + E_f - E_n) \end{aligned} \quad (1.21)$$

avec :

$$f(\hbar\omega_1, \hbar\omega_2) = \frac{1}{(\hbar\omega_1)^2 + \Gamma_{1s}^2} \frac{\Gamma_{2p}/\pi}{(\hbar\omega_2 - \hbar\omega_1)^2 + \Gamma_{2p}^2} \quad (1.22)$$

Cette section efficace est très proche de la section efficace XAS (éq. 1.4), mais avec une largeur déterminée par la fonction $f(\hbar\omega_1, \hbar\omega_2)$. Cette fonction est représentée sur la figure 1.10, avec les largeurs pour le cuivre [110] $\Gamma_{1s}=0.77$ eV et $\Gamma_{2p}=0.3$ eV.

La mesure de rendement partiel de fluorescence (partial fluorescence yield, PFY) consiste à fixer $\hbar\omega_2$ égal à l'énergie de la transition $2p \rightarrow 1s$, et à faire varier $\hbar\omega_1$ pour obtenir la valeur de la section efficace RIXS le long d'une droite. Il s'agit donc de la coupe à $\omega_2=Cte$ illustrée sur la figure 1.11. On obtient une largeur comparable à celle du niveau $2p$, donc plus petite que lors d'une mesure de XAS par transmission.

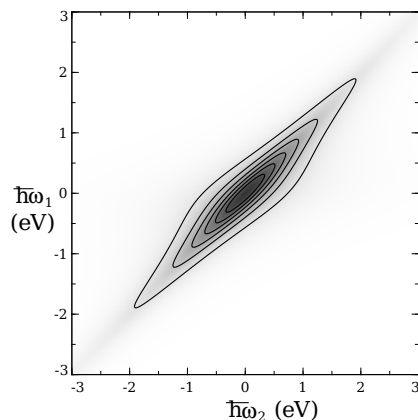


FIG. 1.10 – Courbes de niveau de la fonction $f(\hbar\omega_1, \hbar\omega_2)$ représentant la largeur du RIXS, avec les largeurs correspondant au cuivre $\Gamma_{2p} = 0.3eV$ et $\Gamma_{1s} = 0.77eV$. Les valeurs les plus hautes sont les plus foncées.

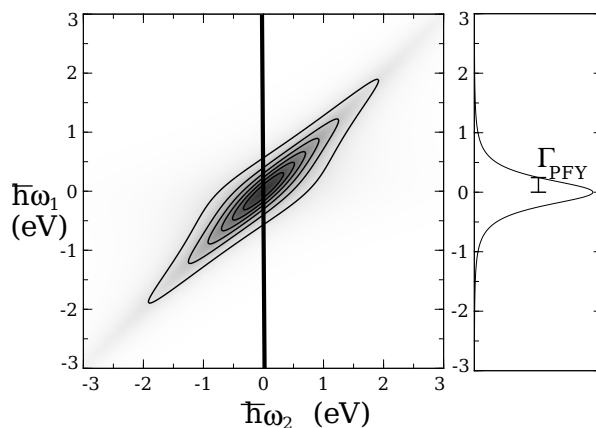


FIG. 1.11 – Largeur pour le rendement en fluorescence partiel (PFY). A gauche, courbes de niveau de la fonction $f(\hbar\omega_1, \hbar\omega_2)$. A droite, valeur de la coupe de la fonction $f(\hbar\omega_1, \hbar\omega_2)$ pour $\hbar\omega_2 = 0$. La largeur de la courbe obtenue, qui est la largeur du PFY, est très proche de la largeur du niveau 2p.

La mesure du rendement total de fluorescence (total fluorescence yield) consiste, pour chaque valeur de $\hbar\omega_1$, à intégrer la section efficace RIXS pour toutes les valeurs de $\hbar\omega_2$. Ceci est illustré sur la figure 1.12. On a :

$$\int f(\hbar\omega_1, \hbar\omega_2) d\omega_2 = Cte \frac{1}{(\hbar\omega_1)^2 + \Gamma_{1s}^2} \quad (1.23)$$

et donc la largeur obtenue de cette manière est celle du niveau 1s. Le rendement de fluorescence partielle permet donc d'obtenir une section efficace très proche du XAS mais avec une meilleure résolution, celle du niveau 2p. Il faut cependant faire attention aux effets à N corps dans l'interprétation des spectres obtenus par cette technique [32].

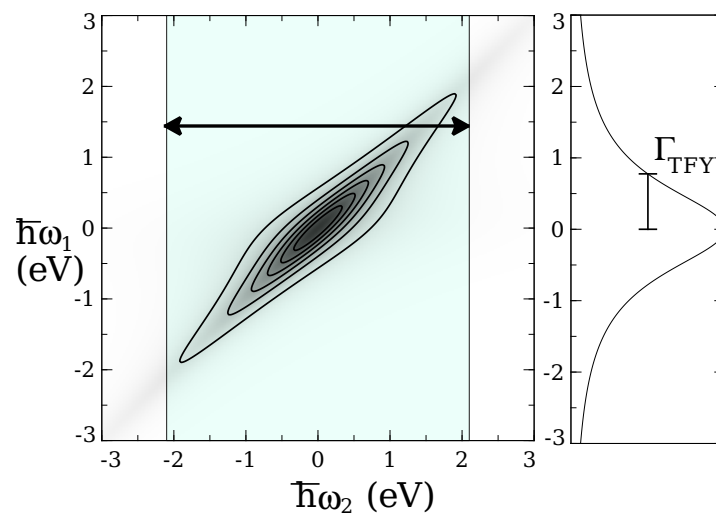


FIG. 1.12 – Largeur pour le rendement en fluorescence total (TFY). A gauche, courbes de niveau de la fonction $f(\hbar\omega_1, \hbar\omega_2)$. A droite, valeur de l'intégrale $\int f(\hbar\omega_1, \hbar\omega_2)d(\hbar\omega_2)$. La largeur de la courbe obtenue, qui est celle du TFY, est celle du niveau 1s.

Chapitre 2

Derivation de la section efficace XAS non relativiste dans une approche à N corps.

Dans ce chapitre on établit la section efficace d'absorption d'un faisceau de rayons X par un cristal dans l'approximation non relativiste, et dans une approche multiélectronique. Le passage à expression mono-électronique de la section efficace sera discuté.

2.1 Opérateurs de champ et hamiltonien

2.1.1 Opérateurs du champ électromagnétique de rayonnement libre

Pour le calcul de la section efficace du XAS ou du RIXS, on s'intéresse à l'interaction entre un faisceau incident d'ondes électromagnétiques et un cristal, qui peut être plongé dans un champ magnétique constant $\mathbf{B}_{const} = \nabla \times \mathbf{A}_{const}$. Si c'est le cas, on considère ce champ magnétique constant comme un champ classique. La perturbation est le faisceau incident, le système perturbé est le cristal plongé ou non dans le champ magnétique. Dans tout ce qui suit on se place en jauge de Coulomb, ou jauge transverse ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$). Le potentiel vecteur est la somme du potentiel vecteur classique \mathbf{A}_{const} correspondant au champ magnétique constant total, et du potentiel vecteur transverse quantique \mathbf{A}_\perp qui décrit l'onde électromagnétique incidente. Le potentiel de Coulomb instantané n'est pas un degré de liberté dynamique du champ électromagnétique, puisqu'il est directement relié à la densité de charge.

Les opérateurs du champ de rayonnement libre s'écrivent, en représentation d'interaction :

$$\mathbf{A}_\perp(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \mathcal{V} \omega}} \left[a_{\mathbf{k}, \alpha} \boldsymbol{\epsilon}_\alpha e^{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t} + a_{\mathbf{k}, \alpha}^\dagger \boldsymbol{\epsilon}_\alpha^* e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r} + i\omega t} \right] \quad (2.1)$$

$$\mathbf{E}_\perp(\mathbf{r}, t) = i \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \sqrt{\frac{\hbar \omega}{2\epsilon_0 \mathcal{V}}} \left[a_{\mathbf{k}, \alpha} \boldsymbol{\epsilon}_\alpha e^{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t} - a_{\mathbf{k}, \alpha}^\dagger \boldsymbol{\epsilon}_\alpha^* e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r} + i\omega t} \right] \quad (2.2)$$

où \mathcal{V} est le volume de la boîte dans laquelle se trouve le rayonnement, qui devra disparaître

à la fin du calcul lorsqu'on le fait tendre vers l'infini. La constante ϵ_0 est la permittivité du vide. Les opérateurs a et a^\dagger vérifient les relations suivantes :

$$[a_{\mathbf{k},\alpha}, a_{\mathbf{k}',\alpha'}^\dagger] = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{\alpha,\alpha'} \quad (2.3)$$

$$[a_{\mathbf{k},\alpha}, a_{\mathbf{k}',\alpha'}] = [a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger, a_{\mathbf{k}',\alpha'}^\dagger] = 0 \quad (2.4)$$

et

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \text{ si } n \neq 0 \quad (2.5)$$

$$a|0\rangle = 0 \quad (2.6)$$

$$a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad (2.7)$$

Dans la jauge de Coulomb, $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ et donc l'identité opératorielle suivante est vérifiée :

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \quad (2.8)$$

où $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$. Les polarisations $\boldsymbol{\epsilon}$ sont toujours orthogonales au vecteur d'onde \mathbf{k} . L'opérateur \mathbf{A}_\perp ne contient que les degrés de liberté dynamiques du champ électromagnétique. L'interaction coulombienne instantanée est traitée séparément.

2.1.2 Hamiltonien non relativiste

Le hamiltonien électronique non relativiste en l'absence d'onde électromagnétique incidente et dans l'approximation de Born-Oppenheimer s'écrit, la charge électrique des électrons étant $q = -e = -1.602 \cdot 10^{-19}$ C :

$$H_{el,0} = \frac{1}{2m} \sum_i (\mathbf{p}_i - q\mathbf{A}_{const}(\mathbf{r}_i))^2 + V_{el-el} + V_{el-ion} \quad (2.9)$$

avec :

$$V_{el-el} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{q^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.10)$$

$$V_{el-ion} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_k \frac{-Z_k q^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \quad (2.11)$$

La sommation est effectuée sur les indices électroniques i et j , et sur les noyaux atomiques situés en \mathbf{R}_k . L'opérateur \mathbf{p}_i est égal à $-i\hbar\nabla_{\mathbf{r}_i}$. En présence d'une onde électromagnétique incidente, qui joue le rôle de perturbation, le hamiltonien électronique s'écrit en représentation d'interaction :

$$H_{el} = \frac{1}{2m} \sum_i (\mathbf{p}_i - q\mathbf{A}_{const}(\mathbf{r}_i) - q\mathbf{A}_\perp(\mathbf{r}_i, t))^2 + V_{el-el} + V_{el-ion} \quad (2.12)$$

A l'ordre 0 en \mathbf{A}_{const} , le hamiltonien de perturbation s'écrit donc :

$$\begin{aligned} H_1 &= \frac{1}{2m} \sum_i (-q\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}_\perp(\mathbf{r}_i, t) - q\mathbf{A}_\perp(\mathbf{r}_i, t) \cdot \mathbf{p}_i + q^2 \mathbf{A}_\perp^2(\mathbf{r}_i, t)) \\ &= \frac{1}{2m} \sum_i (-2q\mathbf{A}_\perp(\mathbf{r}_i, t) \cdot \mathbf{p}_i + q^2 \mathbf{A}_\perp^2(\mathbf{r}_i, t)) \end{aligned} \quad (2.13)$$

2.1.3 Opérateurs électroniques

Dans le but de simplifier les calculs multiélectroniques, il peut être utile d'introduire les opérateurs de champ $\Psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r})$ et $\Psi_\sigma(\mathbf{r})$ qui respectivement créent et détruisent un électron au point \mathbf{r} avec le spin σ . Ces opérateurs vérifient les règles d'anticommuation suivantes :

$$\{\Psi_\sigma(\mathbf{r}), \Psi_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}')\} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\delta_{\sigma\sigma'} \quad (2.14)$$

$$\{\Psi_\sigma(\mathbf{r}), \Psi_{\sigma'}(\mathbf{r}')\} = \{\Psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}), \Psi_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}')\} = 0 \quad (2.15)$$

Les opérateurs électroniques commutent avec les opérateurs photoniques. Si on se donne une base de fonctions $\{u_i\}$, et si on appelle c_i l'opérateur qui détruit un électron dont la fonction d'onde est u_i , alors on a :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_i u_i(\mathbf{r})c_i \quad (2.16)$$

$$c_i = \int d\mathbf{r} u_i^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

2.2 Section efficace d'absorption

On considère un cristal éclairé par un faisceau incident contenant n photons de pulsation ω , de vecteur d'onde \mathbf{k} et de polarisation ϵ . L'état électronique initial du cristal est $|i\rangle$. En utilisant la théorie des perturbations dépendantes du temps au premier ordre (annexe A), nous allons calculer la section efficace d'absorption. La probabilité de transition w_{fi} entre l'état électronique initial $|i\rangle$ et un état électronique final $|f\rangle$ correspondant au hamiltonien de perturbation H_1 est au premier ordre en \mathbf{A}_\perp :

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f, n-1 | H_1 | i, n \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.18)$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} \frac{n\hbar}{2\epsilon_0 \mathcal{V} \omega} \left| \left\langle f \left| \epsilon \cdot \sum_j \frac{q}{m} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} \mathbf{p}_j \right| i \right\rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.19)$$

La section efficace d'absorption σ_{abs} , rapport entre le flux d'énergie prélevé et le flux d'énergie du faisceau, s'exprime comme suit [25] :

$$\sigma_{abs} = \frac{\hbar\omega}{I} \sum_f w_{fi} \quad (2.20)$$

où $I = 2\epsilon_0 c A_{W0}^2 \omega^2$, $A_{W0} = \sqrt{\frac{n\hbar}{2\epsilon_0 \mathcal{V} \omega}}$. On a donc :

$$\sigma_{abs} = \frac{4\pi^2 \alpha \hbar}{\omega} \sum_f \left| \left\langle f \left| \epsilon \cdot \sum_j \frac{1}{m} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} \mathbf{p}_j \right| i \right\rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.21)$$

avec $\alpha = e^2/(4\pi\epsilon_0 \hbar c)$.

Dans le cas d'un seuil d'absorption X, c'est un électron de cœur qui est excité. Dans l'équation 2.21, il y a une contribution des états finaux comportant un trou dans un

niveau qui n'est pas le niveau de cœur concerné. Ces contributions sont soustraites dans les mesures expérimentales, car elles produisent une section efficace très lentement variable en fonction de l'énergie du photon incident : il s'agit d'un fond que l'on peut retrancher, et qui correspond aux « queues » des autres seuils d'absorption. On ne s'intéresse donc qu'aux états finaux comportant un trou dans le niveau de cœur concerné par le seuil d'absorption que l'on veut décrire. Seules les intégrales dans lesquelles l'opérateur $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}\mathbf{p}_j$ agit sur la fonction d'onde de cœur de l'état initial contribuent alors à la section efficace, à cause de la forte localisation de cette orbitale. Dans l'approximation des grandes longueurs d'ondes (Eq. 1.6), on peut donc ne retenir que les premiers termes du développement en série de l'exponentielle :

$$e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{k}\mathbf{r} + \dots \quad (2.22)$$

Ainsi, dans l'approximation dipolaire électrique, on ne retient que le premier terme de ce développement et la section efficace s'écrit :

$$\sigma_{abs,D} = \frac{4\pi^2\alpha\hbar}{\omega} \sum_f \left| \left\langle f \left| \boldsymbol{\epsilon} \cdot \sum_j \frac{1}{m} \mathbf{p}_j \right| i \right\rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.23)$$

Il faut cependant bien faire attention à la lecture de l'équation 2.23 : on ne considère que les éléments de matrice incluant la fonction d'onde de cœur de l'état initial. Le détail de cette expansion multipolaire sera exposé dans le chapitre suivant.

2.3 Approximation monoélectronique

En utilisant les opérateurs électroniques Ψ et Ψ^\dagger définis dans la section 2.1.3, on peut récrire l'équation 2.21 comme suit :

$$\sigma_{abs} = \frac{4\pi^2\alpha\hbar}{\omega} \sum_f \left| \left\langle f \left| \boldsymbol{\epsilon} \cdot \sum_\sigma \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{i\hbar}{m} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \Psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \nabla \Psi_\sigma(\mathbf{r}) \right\} \right| i \right\rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.24)$$

Nous allons supposer que le système peut être bien décrit par un système monoparticule. L'état initial $|i\rangle$ est alors un déterminant de Slater construit à partir des états propres $u(\mathbf{r})$ d'un hamiltonien monoparticule h_i . De même les états finaux $|f\rangle$ sont construits à partir des états propres $v(\mathbf{r})$ d'un hamiltonien monoparticule h_f commun à tous les états finaux. On construit les opérateurs¹ suivants :

$$c_\nu = \sum_{\mathbf{r}} u_\nu^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

$$d_\mu = \sum_{\mathbf{r}} v_\mu^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) \quad (2.26)$$

L'opérateur c_ν^\dagger crée un électron de fonction d'onde $u_\nu(\mathbf{r})$, et l'opérateur d_ν^\dagger crée un électron de fonction d'onde $v_\nu(\mathbf{r})$. On a alors :

¹Il ne s'agit pas à proprement parler d'opérateurs de création de quantification du champ d'électrons, car pour de tels opérateurs on doit utiliser un hamiltonien quadratique.

$$\sigma_{abs} = \frac{4\pi^2\alpha\hbar}{\omega} \sum_f \sum_{\nu,\mu} \left| \boldsymbol{\epsilon} \cdot \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{i\hbar}{m} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} v_{\mu}^*(\mathbf{r}) \nabla u_{\nu}(\mathbf{r}) \right\} \langle f | d_{\mu}^{\dagger} c_{\nu} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.27)$$

On choisit un atome absorbeur particulier, et par exemple dans le cas du seuil K, c'est un électron 1s de cet atome qui est excité. On peut alors écrire l'état initial $|i\rangle = |1s^2, \dots\rangle$, et l'état final $|1s^1, \dots, v_f^1\rangle$ où v_f est un état excité monoparticule. Le terme $\langle f | d_{\mu}^{\dagger} c_{\nu} | i \rangle$ vaut alors environ $\delta_{\mu,f} \delta_{\nu,1s}$, en supposant que les états occupés autres que 1s se recouvrent bien entre l'état initial et l'état final. La section efficace devient alors² :

$$\sigma_{abs} = \frac{4\pi^2\alpha\hbar}{\omega} \sum_f \left| \boldsymbol{\epsilon} \cdot \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{i\hbar}{m} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} v_f^*(\mathbf{r}) \nabla u_{1s}(\mathbf{r}) \right\} \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.28)$$

On peut donc approcher la section efficace à N corps par une expression monoélectronique :

$$\sigma_{abs} = \frac{4\pi^2\alpha\hbar}{\omega} \sum_f \left| \langle v_f | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{P}}{m} | 1s \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.29)$$

Dans l'approximation monoélectronique, nous n'avons tenu compte que d'un seul atome absorbeur. En réalité, tous les atomes absorbent la lumière. Pour obtenir la section efficace dans un calcul monoélectronique, il faut faire la somme des sections efficaces calculée pour chaque atome absorbeur. Si tous les atomes sont identiques, c'est-à-dire s'ils sont de la même espèce atomique et occupent des sites identiques par rapport aux symétries du cristal et par rapport au couple $(\boldsymbol{\epsilon}, \mathbf{k})$, alors seul un calcul est nécessaire. Dans le cas contraire il faut faire un calcul pour chaque classe inéquivalente d'atomes.

Dans les calculs effectués à l'aide de pseudopotentiels (voir chapitre 4), il peut être difficile de sommer les spectres d'atomes inéquivalents à cause du décalage du niveau de cœur (chemical shift). Il faut alors avoir recours à des méthodes spécifiques pour bien additionner les spectres [132].

²On néglige ici l'interaction électron-électron dans le niveau 1s, ce qui est en général une très bonne approximation.

Chapitre 3

Sections efficaces relativistes

Dans ce chapitre, nous allons établir les expressions des différents termes qui interviennent dans les sections efficaces XAS et XMCD. On tiendra compte du couplage spin-orbite afin de rendre compte de la section efficace XMCD. Ces expressions sont destinées à être implémentées dans des codes de DFT (théorie de la fonctionnelle de densité [106, 87]). Les calculs de DFT sont des calculs monoparticules, et pour calculer le XAS il faut donc avoir recours à des expressions monoélectroniques de la section efficace (équation 2.29). L'interaction spin-orbite provient de l'approximation semi-relativiste de l'équation de Dirac, qui est une équation monoparticule. La théorie correcte pour traiter des effets relativistes dans les systèmes à plusieurs particules est l'électrodynamique quantique. Le passage de l'électrodynamique quantique à un modèle monoélectronique est encore aujourd'hui quelque chose de problématique, notamment à cause de l'absence d'un état de plus basse énergie. Ici, nous utiliserons l'approximation semi-relativiste de l'équation de Dirac pour obtenir les termes relativistes du hamiltonien mono-électronique [33, 48, 34].

3.1 Hamiltonien

3.1.1 Hamiltonien semi-relativiste monoélectronique

En présence d'un champ électrique externe $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ et d'un champ magnétique externe $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$, l'équation de Dirac s'écrit pour un électron de charge $q = -e$:

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = (c\boldsymbol{\alpha} \cdot (\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)) + \beta mc^2 + V(\mathbf{r}, t))\psi \quad (3.1)$$

où ψ est une fonction d'onde à 4 composantes, $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$, $\boldsymbol{\alpha}$ et β sont les matrices de Dirac qui vérifient :

$$\{\alpha_i, \alpha_j\} = 0 \text{ si } i \neq j \quad (3.2)$$

$$\{\alpha_i, \beta\} = 0 \quad (3.3)$$

$$\alpha_i^2 = \beta^2 = I \quad (3.4)$$

On obtient la limite non relativiste en effectuant la transformation de Foldy-Wouthuysen, qui a pour effet de découpler les petites et les grandes composantes de ψ . On obtient finalement [95, 166] :

$$H = H_{kin} + H_B + H_V + H_{SO} + H_D + \mathcal{O}(1/m^3) \quad (3.5)$$

avec :

$$H_{kin} = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t))^2 \quad (3.6)$$

$$H_B = -\frac{q\hbar}{2m}\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) \quad (3.7)$$

$$H_V = V(\mathbf{r}, t) + mc^2 \quad (3.8)$$

$$H_{SO} = -\frac{q\hbar}{4m^2c^2}\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \times (\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t))) - \frac{iq\hbar^2}{8m^2c^2}\boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)) \quad (3.9)$$

$$H_D = \frac{\hbar^2 q}{8m^2c^2}\Delta V(\mathbf{r}, t) \quad (3.10)$$

$$(3.11)$$

Dans le cadre de la DFT, le potentiel V est le potentiel généré par l'ensemble des électrons et des ions, obtenu dans le calcul autocohérent. On décompose à nouveau $\mathbf{A} = \mathbf{A}_{const} + \mathbf{A}_\perp$, où \mathbf{A}_{const} est le potentiel vecteur correspondant à la partie constante du champ magnétique, généré par l'ensemble des électrons et par des sources externes, et où \mathbf{A}_\perp décrit le champ électromagnétique quantifié de l'onde incidente (équations 2.1 et 2.2).

3.1.2 Hamiltonien de perturbation

Le hamiltonien non perturbé H_0 est le hamiltonien DFT en l'absence d'onde électromagnétique incidente. Le terme $H_{kin} = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2$ conduit à un premier terme du hamiltonien de perturbation :

$$H_{I,1} = H_{kin} - H_{kin,0} = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A}_{const} - q\mathbf{A}_\perp)^2 - \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A}_{const})^2 \quad (3.12)$$

$$H_{I,1} = \left[-\frac{q}{2m}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_\perp(\mathbf{r}, t) + \mathbf{A}_\perp(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{p}) + \frac{q^2}{2m}\mathbf{A}_\perp^2(\mathbf{r}, t) \right] + \mathcal{O}(A_{const}) \quad (3.13)$$

Dans l'éq. 3.13, on peut négliger le terme d'ordre 2 \mathbf{A}_\perp^2 . En utilisant les équations de Maxwell, qui sont valables pour les opérateurs du champ électromagnétique en représentation d'interaction, le terme H_{SO} peut s'écrire :

$$H_{SO} = - \left[\frac{q\hbar}{4m^2c^2}\boldsymbol{\sigma} \cdot \left((-\nabla\phi - \frac{\partial\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}) \times (\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)) \right) + \frac{iq\hbar^2}{8m^2c^2}\boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)) \right] \quad (3.14)$$

En intégrant par partie le dernier terme, on obtient :

$$H_{SO} = - \left[\frac{q\hbar}{4m^2c^2}\boldsymbol{\sigma} \cdot \left((-\nabla\phi - \frac{\partial\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}) \times (\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)) \right) + \frac{q\hbar}{8m^2c^2}\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \times \mathbf{p}) \right] \quad (3.15)$$

Le terme H_{SO} donne donc lieu au premier ordre en \mathbf{A} à une perturbation :

$$H_{I,2} = -\frac{q\hbar}{4m^2c^2}\boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V \times \mathbf{A}_\perp(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{2}\mathbf{E}_\perp(\mathbf{r}, t) \times \mathbf{p}) \quad (3.16)$$

où $V = q\phi$.

3.2 Sections efficaces XAS et XMCD

Dans cette section, nous allons obtenir les différents termes des sections efficaces XAS et XMCD, pour un cristal éclairé par un faisceau incident contenant n photons de pulsation ω , de vecteur d'onde \mathbf{k} et de polarisation ϵ . Pour cela, on considère que l'électron $1s$ excité correspond à un atome absorbeur situé en $\mathbf{r} = 0$ (on peut s'y ramener par translation). On se place dans l'approximation des grandes longueurs d'ondes (équation 1.6), et on utilise la théorie des perturbations rappelée dans l'annexe A.

Comme vu dans la section 2.2, la section efficace d'absorption s'écrit :

$$\sigma_{abs} = \frac{\hbar\omega}{I} \sum_f w_{fi} \quad (3.17)$$

où $I = 2\epsilon_0 c A_{W0}^2 \omega^2$, $A_{W0} = \sqrt{\frac{n\hbar}{2\epsilon_0 \mathcal{V}\omega}}$. Si $|i\rangle$ est l'état électronique initial du cristal d'énergie E_i , $|f\rangle$ est l'état électronique final d'énergie E_f , alors la probabilités de transition w_{fi} s'écrit :

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f, n-1 | H_I | i, n \rangle| \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3.18)$$

H_I est le hamiltonien de perturbation. Par la suite on appellera amplitudes de transition les quantités du type $\langle f, n-1 | H_I | i, n \rangle$.

3.2.1 Terme d'absorption dipolaire

Le terme dipolaire électrique de la section efficace d'absorption correspond au terme de perturbation $H_{I,1}$ et à l'ordre 0 du développement de l'exponentielle. On a :

$$\langle f, n_{k,\alpha} - 1 | H_{I,1} | i, n_{k,\alpha} \rangle = \langle f, n_{k,\alpha} - 1 | -\frac{q}{2m} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_\perp + \mathbf{A}_\perp \cdot \mathbf{p}) | i, n_{k,\alpha} \rangle \quad (3.19)$$

$$= -\frac{qA_{W0}}{2m} \langle f | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\epsilon} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | i \rangle \quad (3.20)$$

$$= -\frac{qA_{W0}}{m} \langle f | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | i \rangle \quad (3.21)$$

$$(3.22)$$

Ce qui donne dans l'approximation dipolaire :

$$\langle f, n_{k,\alpha} - 1 | H_{I,1}^1 | i, n_{k,\alpha} \rangle \simeq -\frac{qA_{W0}}{m} \langle f | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | i \rangle \quad (3.23)$$

Etant donné que $[H_0, \mathbf{r}] = i\hbar(\mathbf{p} - q\mathbf{A}_{const})/m$, on obtient à l'ordre 0 en \mathbf{A}_{const} :

$$\langle f | H_{I,1}^1 | i, n_{k,\alpha} \rangle \simeq iqA_{W0}\omega \langle f | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | i \rangle \quad (3.24)$$

L'amplitude de transition dipolaire s'écrit donc :

$$a_{fi,D} = iqA_{W0}\omega \langle f | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | i \rangle \quad (3.25)$$

Ceci correspond à la section efficace dipolaire d'absorption :

$$\sigma_D = \frac{2\omega\pi(qA_{W0}\omega)^2}{I} \sum_f |\langle f | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3.26)$$

$$= 4\pi^2\alpha\hbar\omega \sum_f |\langle f | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3.27)$$

avec $\alpha = e^2/(4\pi\epsilon_0\hbar c)$ Dans le cas de l'absorption au seuil K, le terme dipolaire électrique est causé par des transitions $1s \rightarrow p$. En effet, $\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r}|1s\rangle$ est une somme d'harmoniques sphériques Y_l^m avec $l = 1$ (voir annexe D).

3.2.2 Terme d'absorption quadropolaire

Le terme dipolaire électrique de la section efficace d'absorption correspond au terme de perturbation $H_{I,1}$ et à l'ordre 1 du développement de l'exponentielle. Calculons l'amplitude de transition quadropolaire :

$$a_{fi,Q} = -\frac{qA_{W0}}{m} \langle f | (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}) | i \rangle \quad (3.28)$$

On a :

$$\begin{aligned} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}) &= \frac{1}{2} [(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}) + (\mathbf{k} \cdot \mathbf{p})(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r})] + \frac{1}{2} [(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}) - (\mathbf{k} \cdot \mathbf{p})(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r})] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij} k_i(r_i p_j + p_i r_j) \epsilon_j + \frac{1}{2} \sum_{ij} k_i(r_i p_j - p_i r_j) \epsilon_j \end{aligned} \quad (3.30)$$

A l'ordre 0 en \mathbf{A}_{const} , on a $[H_0, r_i] = \frac{i\hbar}{m} p_i$, donc :

$$[H_0, r_i r_j] = [H_0, r_i] r_j + r_i [H_0, r_j] = \frac{i\hbar}{m} (p_i r_j + r_i p_j) \quad (3.31)$$

d'où :

$$\sum_{ij} k_i(r_i p_j + p_i r_j) \epsilon_j = \frac{m}{i\hbar} [H_0, (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r})] \quad (3.32)$$

De plus, on a :

$$(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}) - (\mathbf{k} \cdot \mathbf{p})(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r}) = (\mathbf{k} \times \boldsymbol{\epsilon}) \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) = (\mathbf{k} \times \boldsymbol{\epsilon}) \cdot \mathbf{L} \quad (3.33)$$

On peut donc écrire l'amplitude de transition quadropolaire :

$$a_{fi,Q} = -\frac{q\omega A_{W0}}{2} \langle f | (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r}) | i \rangle - \frac{iqA_{W0}}{2m} \langle f | (\mathbf{k} \times \boldsymbol{\epsilon}) \cdot \mathbf{L} | i \rangle \quad (3.34)$$

Le premier terme de l'équation 3.34 est le quadropole électrique, et le second terme est le dipôle magnétique. Dans le cas de l'absorption au seuil K, l'état initial est un état $1s$, donc $\mathbf{L}|i\rangle = \mathbf{0}$. Seul le terme quadropolaire électrique est donc présent dans l'expression de la section efficace.

Le produit de ce terme et de l'amplitude de transition dipolaire donne le terme croisé dipôle-quadropole de la section efficace :

$$\sigma_{DQ} = -4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_f \Im [\langle i | \boldsymbol{\epsilon}^* \cdot \mathbf{r} | f \rangle \langle f | (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) | i \rangle] \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3.35)$$

Dans un cristal où la symétrie d'inversion est présente, ce terme est nul. En effet, la transformation $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ le fait changer de signe.

Le produit de l'amplitude de transition quadrupolaire avec elle-même donne le terme quadrupolaire de la section efficace d'absorption :

$$\sigma_Q = \pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_f |\langle f | (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3.36)$$

Dans le cas de l'absorption au seuil K, ce terme est créé par des transitions $1s \rightarrow d$. En effet, la fonction d'onde $(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) | i \rangle$ s'exprime comme une combinaison linéaire d'harmoniques sphériques Y_l^m pour $l = 2$ (voir annexe D). Dans le cas des métaux de transition, l'intensité du terme quadrupolaire électrique vaut quelques pour cent de celle du terme dipolaire.

3.2.3 Terme d'absorption spin-orbite

Nous allons maintenant calculer l'amplitude de transition correspondant au terme spin-orbite du hamiltonien de perturbation :

$$a_{fi,SO} = \langle f, n_{k,\alpha} - 1 | H_{I,2} | i, n_{k,\alpha} \rangle \quad (3.37)$$

Nous allons séparer $a_{fi,SO}$ en deux termes :

$$a_{fi,SO,1} = -\frac{q\hbar}{4m^2c^2} A_{W0} \langle f | \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V \times \boldsymbol{\epsilon}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} | i \rangle \quad (3.38)$$

$$a_{fi,SO,2} = -\frac{iq\hbar\omega}{4m^2c^2} A_{W0} \langle f | \boldsymbol{\sigma} \cdot (e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \boldsymbol{\epsilon} \times \mathbf{p}) | i \rangle \quad (3.39)$$

Dans l'approximation des grandes longueurs d'onde, on a :

$$\langle f | \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V \times \boldsymbol{\epsilon}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} | i \rangle = \langle f | \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V \times \boldsymbol{\epsilon}) | i \rangle \quad (3.40)$$

On admet que le potentiel à proximité du noyau atomique de l'atome absorbeur est radial : $\nabla V = \frac{\partial V}{\partial r} \mathbf{e}_r$. Ceci donne :

$$\langle f | \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V \times \boldsymbol{\epsilon}) | i \rangle = \left\langle f \left| \boldsymbol{\sigma} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial r} \mathbf{e}_r \times \boldsymbol{\epsilon} \right) \right| i \right\rangle \quad (3.41)$$

Dans l'approximation collinéaire, les états finals f sont des vecteurs propres de l'opérateur de spin σ_z , donc on peut remplacer $\boldsymbol{\sigma}$ par $\sigma_z \mathbf{e}_z$:

$$\left\langle f \left| \boldsymbol{\sigma} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial r} \mathbf{e}_r \times \boldsymbol{\epsilon} \right) \right| i \right\rangle = \left\langle f \left| \sigma_z \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial r} \frac{x\epsilon_y - y\epsilon_x}{r} \right) \right| i \right\rangle \quad (3.42)$$

$$= s(f) \left\langle f \left| \frac{\partial V}{\partial r} \frac{x\epsilon_y - y\epsilon_x}{r} \right| i \right\rangle \quad (3.43)$$

avec $\sigma_z | f \rangle = s(f) | f \rangle$. La première amplitude de transition s'écrit donc :

$$a_{fi,SO,1} = -\frac{q\hbar}{4m^2c^2} A_{W0} s(f) \left\langle f \left| \frac{\partial V}{\partial r} \frac{x\epsilon_y - y\epsilon_x}{r} \right| i \right\rangle \quad (3.44)$$

Passons maintenant à la seconde amplitude de transition. Dans l'approximation des grandes longueurs d'onde on a :

$$\langle f | \boldsymbol{\sigma} \cdot (e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \boldsymbol{\epsilon} \times \mathbf{p}) | i \rangle = \langle f | \boldsymbol{\sigma} \cdot (\boldsymbol{\epsilon} \times \mathbf{p}) | i \rangle \quad (3.45)$$

L'approximation colinéaire donne :

$$\langle f | \boldsymbol{\sigma} \cdot (\boldsymbol{\epsilon} \times \mathbf{p}) | i \rangle = s(f) \langle f | \epsilon_x p_y - \epsilon_y p_x | i \rangle \quad (3.46)$$

On utilise l'identité $[H_0, \mathbf{r}] = i\hbar(\mathbf{p} - q\mathbf{A})/m$:

$$\langle f | \epsilon_x p_y - \epsilon_y p_x | i \rangle = \frac{im}{\hbar} \langle f | \epsilon_x [y, H] - \epsilon_y [x, H] | i \rangle \quad (3.47)$$

$$= -im\omega \langle f | \epsilon_x y - \epsilon_y x | i \rangle \quad (3.48)$$

La seconde amplitude de transition s'écrit donc :

$$a_{fi,SO,2} = -\frac{q\hbar\omega}{8mc^2} A_{W0}\omega s(f) \langle f | \epsilon_x y - \epsilon_y x | i \rangle \quad (3.49)$$

La contribution dominante de ces termes à la section efficace d'absorption est constituée des termes croisés dipole - spin-orbite. Les deux termes correspondant aux deux amplitudes de transition calculées précédemment sont donc :

$$\sigma_{SO1-D} = -\frac{2\pi^2\hbar^2}{m^2c^2} \alpha \sum_f s(f) \Im \left[\langle i | \boldsymbol{\epsilon}^* \cdot \mathbf{r} | f \rangle \left\langle f \left| \frac{\partial V}{\partial r} \frac{x\epsilon_y - y\epsilon_x}{r} \right| i \right\rangle \right] \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3.50)$$

et

$$\sigma_{SO2-D} = -\frac{\pi^2\hbar^2\omega^2}{mc^2} \alpha \sum_f s(f) \Im [\langle i | \boldsymbol{\epsilon}^* \cdot \mathbf{r} | f \rangle \langle f | -x\epsilon_y + y\epsilon_x | i \rangle] \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3.51)$$

On peut évaluer l'importance du premier terme dans le cadre des atomes hydrogénéoïdes. Le rapport σ_{SO1-D}/σ_D , qui est de l'ordre de $Z^3/4m^2c^2\omega a_0^3$, est très petit (10^{-25}), ce qui fait qu'on peut négliger le terme σ_{SO1-D} . La quantité $\hbar\omega/4mc^2$, qui représente le rapport σ_{SO2-D}/σ_D , étant de l'ordre de 10^{-3} , le second terme n'est a priori pas négligeable. A la connaissance de l'auteur, il n'existe aucune évaluation de l'importance de ces termes.

3.2.4 Section efficace XMCD

La section efficace XMCD s'écrit $\sigma_{XMCD} = \sigma(\boldsymbol{\epsilon}) - \sigma(-\boldsymbol{\epsilon}^*)$, avec $\boldsymbol{\epsilon} = (\mathbf{e}_x - i\mathbf{e}_y)/\sqrt{2}$ and $\mathbf{k} = k\mathbf{e}_z$. On considère que le terme spin-orbite du hamiltonien perturbe légèrement l'état final, de sorte qu'on décompose celui-ci comme :

$$|f\rangle = |f_0\rangle + \lambda|f_1\rangle \quad (3.52)$$

où $|f_0\rangle$ est un état propre du hamiltonien sans spin-orbite (donc on peut le prendre réel), $|f_1\rangle$ un état propre du hamiltonien complet, et λ un paramètre de l'ordre de α . La section efficace XMCD est au premier ordre en α constituée des deux termes :

$$\begin{aligned} \sigma_D^{XMCD} &= 8\pi^2\alpha\hbar\omega\lambda \sum_f \Re[\langle i | \boldsymbol{\epsilon}^* \cdot \mathbf{r} | f_1 \rangle \langle f_0 | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | i \rangle \\ &\quad + \langle i | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | f_1 \rangle \langle f_0 | \boldsymbol{\epsilon}^* \cdot \mathbf{r} | i \rangle] \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (3.53)$$

et

$$\sigma_{SO2-D}^{XMCD} = -\frac{2\pi^2\hbar^2\omega^2}{m^2c^2} \alpha \sum_f s(f) \Im [\langle i | \boldsymbol{\epsilon}^* \cdot \mathbf{r} | f_0 \rangle \langle f_0 | -x\epsilon_y + y\epsilon_x | i \rangle] \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3.54)$$

Ces deux termes sont théoriquement du même ordre de grandeur. Sans le couplage spin-orbite, la section efficace XMCD est nulle. Il faut en effet briser la symétrie de renversement du temps pour avoir une section efficace non nulle.

Chapitre 4

Calcul ab initio des sections efficaces d'absorption

Après avoir exposé les expressions des sections efficaces d'absorption, nous allons maintenant voir comment ces formules sont concrètement implémentées dans un code de calcul ab initio basé sur la DFT, l'utilisation des pseudopotentiels et des conditions aux bords périodiques. Les fonctions d'onde sont décomposées sur une base d'ondes planes.

4.1 Traitement du trou de cœur

Comme expliqué dans les chapitres précédents, le calcul de la section efficace XAS nécessite de connaître les états finals du système comportant un trou de cœur. Dans un calcul utilisant des pseudopotentiels, le trou de cœur est inclus dans le pseudopotentiel de l'atome absorbeur. Il s'agit donc d'une approximation de cœur « gelé » (frozen core). L'aspect dynamique du trou de cœur, et donc notamment sa désexcitation, sont négligés dans le calcul des états électroniques et traités a posteriori par la convolution de la section efficace calculée avec une lorentzienne. La dynamique du trou de cœur peut être traitée à l'aide d'un hamiltonien effectif à deux corps, comme c'est le cas dans l'équation de Bethe-Salpeter.

Notre code [55] utilise les conditions aux limites périodiques. Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes : si \mathbf{k} est un vecteur de la zone de Brillouin, n un indice de bande, et $\psi_{\mathbf{k},n}$ un état propre de Kohn-Sham, on a la décomposition suivante :

$$\psi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (4.1)$$

La somme est effectuée sur les vecteurs \mathbf{G} du réseau réciproque. Dans le programme, seuls les vecteurs \mathbf{G} contenus dans une sphère sont pris en compte (Fig. 4.1). Le rayon de la sphère correspond à une énergie cinétique de coupure (cutoff en anglais) E_{cut} :

$$\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 < E_{cut} \quad (4.2)$$

Dans un calcul où des conditions aux bords périodiques sont utilisées, la maille du cristal se répète indéfiniment (Fig. 4.2). Cette technique de calcul est exacte pour un

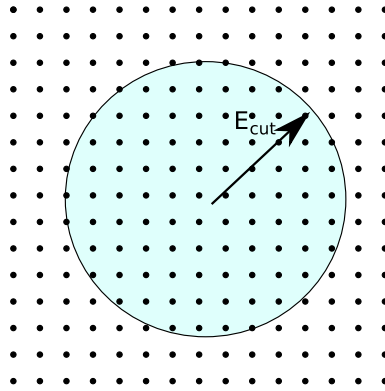


FIG. 4.1 – Sphere des points \mathbf{G} intervenant dans la somme de l'équation 4.1. Chaque point est un vecteur du réseau réciproque, et la shère est centrée en $-\mathbf{k}$.

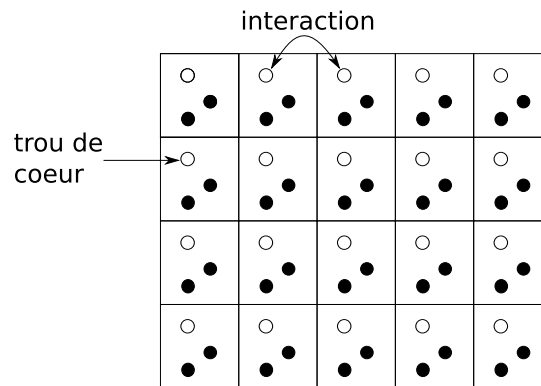


FIG. 4.2 – Avec des conditions aux bords périodiques, le même motif se répète indéfiniment. Si un trou de cœur est inclus dans une maille, il y a une infinité d'images de celui-ci, ce qui cause une interaction coulombienne avec toutes les images.

cristal sans défaut, pour lequel les symétries de translation du réseau ne sont pas brisées, mais pose problème dans le cas où un défaut comme un trou de cœur brise la symétrie¹. Pour que le trou de cœur soit suffisamment dilué², on doit donc faire un calcul sur une supercellule comportant un seul trou de cœur (fig. 4.3). On augmente la taille de la supercellule jusqu'à ce que la section efficace soit convergée. La taille de la supercellule nécessaire varie en fonction de l'écrantage de la charge du trou de cœur, qui dépend du matériau.

4.2 Reconstruction

Les calculs utilisant des pseudopotentiels donnent comme résultat des fonctions d'ondes "pseudo", qui ne sont pas les fonctions d'ondes qu'on aurait obtenu en effectuant un calcul DFT all-electron. Par conséquent il faut procéder à une "reconstruction" de ces états, ce qui est fait via la méthode PAW (projector augmented wavefunctions) [22].

¹Nous traitons le trou de cœur de l'atome absorbeur comme un défaut

²La distance entre les trous de cœur est évaluée dans la section 1.1.1

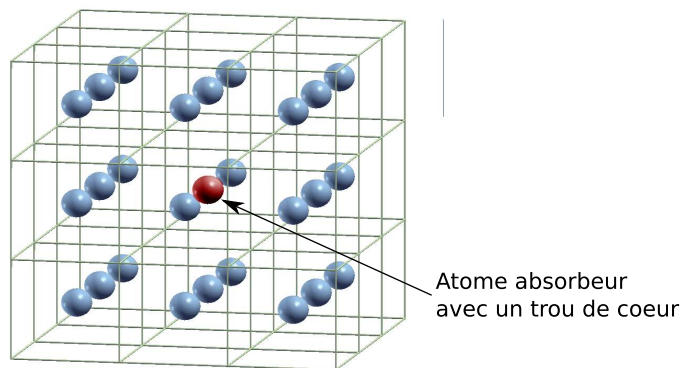


FIG. 4.3 – Supercellule comportant un atome absorbeur, dont le pseudopotentiel comporte un trou de cœur.

4.2.1 Pseudopotentiels

Dans un cristal, on peut séparer les électrons en deux catégories : les électrons de cœur et les électrons de valence. Les électrons de cœur ne participent pas à la liaison chimique. Une excellente approximation est de considérer que les états de cœur sont identiques dans le cristal et dans un calcul atomique. Avec cette approximation, appelée approximation de cœur gelé, le calcul des états de cœur dans le cristal n'est plus nécessaire. Ceci apporte une réduction importante du temps de calcul, puisque celui-ci est proportionnel au cube du nombre d'électrons.

La contrainte d'orthogonalité des états de valence et des états de cœur cause des oscillations rapides de la partie radiale des états de valence au voisinage des noyaux atomiques. La description de ces oscillations n'est pas pertinente pour la description de la liaison chimique. En calculant les états de valence non pas dans le potentiel créé par les noyaux et les électrons de cœur, mais dans un potentiel effectif qui traite l'écrantage des noyaux par les électrons de cœur, cette contrainte d'orthogonalité est levée et on peut se passer des oscillations des états de valence près des noyaux. Le potentiel effectif, ou pseudopotentiel pour un atome donné, peut être ajusté de manière à avoir les fonctions de valence les plus lisses possibles au voisinage du noyau, tout en conservant les propriétés des liaisons chimiques. Ceci est réalisé en choisissant un rayon r_p au-delà duquel le potentiel est égal au potentiel de Coulomb du noyau écranté par les électrons de cœur. Pour $r > r_p$, les fonctions d'onde de valence $\tilde{\phi}_n$ obtenues dans un calcul atomique avec pseudopotentiel (les fonctions « pseudo ») doivent être égales aux fonctions d'ondes ϕ_n obtenues dans un calcul atomique comprenant tous les électrons (les fonctions « all-electron »). Pour $r < r_p$, on choisit une fonction d'onde de valence pseudo $\tilde{\phi}_n$ lisse et on calcule le potentiel correspondant en inversant l'équation de Schrödinger. En résumé, on a :

$$\tilde{\phi}_n(r) = \phi_n(r) \text{ pour } r > r_p \quad (4.3)$$

$$\tilde{\phi}_n(r_p) = \phi_n(r_p) \text{ et } \left. \frac{d\tilde{\phi}_n}{dr} \right|_{r=r_p} = \left. \frac{d\phi_n}{dr} \right|_{r=r_p} \quad (4.4)$$

Les pseudopotentiels qui conservent la norme doivent aussi vérifier $\|\tilde{\phi}_n\| = \|\phi_n\|$, mais cette condition n'est en général pas nécessaire. Une autre contrainte est que l'énergie des états de valence calculés avec les pseudopotentiels (les états « pseudo ») dans le calcul ato-

mique doivent être égales aux énergies obtenues en faisant le calcul avec tous les électrons. Ainsi, on obtient un hamiltonien « pseudo » \tilde{H} et des fonctions d'ondes atomiques pseudo

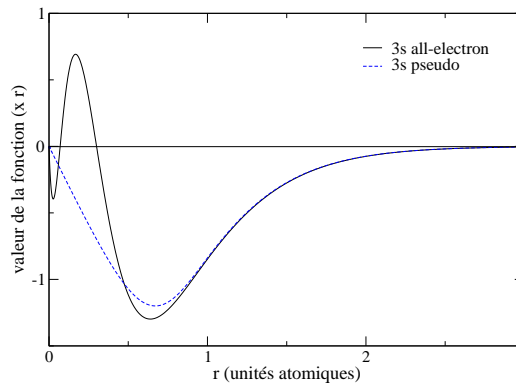


FIG. 4.4 – Fonctions d'onde all-electron et pseudo 3s du Nickel. La fonction d'onde all-electron présente des nœuds, ce qui n'est pas le cas de la fonction d'onde pseudo. Le rayon r_p vaut ici $1.1a_0$.

$\tilde{\phi}_n$. Si les fonctions all-electron ϕ_n sont les fonctions d'ondes obtenues dans un calcul atomique DFT comprenant tous les électrons et si H est le hamiltonien correspondant, alors on doit avoir pour les états de valence dans le cas de pseudopotentiels qui conservent la norme :

$$H|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle \quad (4.5)$$

$$\tilde{H}|\tilde{\phi}_n\rangle = E_n|\tilde{\phi}_n\rangle \quad (4.6)$$

Les énergies dans ces deux équations sont identiques, et les fonctions d'onde ϕ_n et $\tilde{\phi}_n$ doivent être égales pour $r > r_p$. Si on utilise des pseudopotentiels dits « ultrasofts » [184] pour lesquels la norme des fonctions pseudo est différente de la norme des fonctions d'onde all electron, alors c'est une équation aux valeurs propres généralisée qui doit être résolue.

4.2.2 Potentiels ultrasofts et matrice S

Dans le but de diminuer considérablement le temps de calcul, on utilise des pseudopotentiels ultrasofts [184]. Contrairement aux pseudopotentiels qui conservent la norme, et donc la charge dans la région de cœur entre les fonctions de cœur all-electron et les fonctions pseudo, les pseudopotentiels ultrasoft peuvent ne pas respecter cette conservation. On élimine donc la contrainte de conservation de la norme, mais on introduit un nombre fini de projecteurs $\tilde{p}_{\mathbf{R}n}$ qui sont des fonctions localisées autour de \mathbf{R} . On définit les « charges d'augmentation » (augmentation charges) [184, 22] comme :

$$q_{\mathbf{R},nm} = \langle \phi_{\mathbf{R},n} | \phi_{\mathbf{R},m} \rangle - \langle \tilde{\phi}_{\mathbf{R},n} | \tilde{\phi}_{\mathbf{R},m} \rangle \quad (4.7)$$

On définit la matrice S de la manière suivante [184] :

$$S = \mathbb{1} + \sum_{\mathbf{R},m,n} |\tilde{p}_{\mathbf{R}n}\rangle q_{\mathbf{R},nm} \langle \tilde{p}_{\mathbf{R}m}| = \mathbb{1} + \sum_{\mathbf{R}} Q_{\mathbf{R}} \quad (4.8)$$

Le hamiltonien pseudo \tilde{H} et les fonctions propres pseudo du cristal $|\tilde{\psi}_f\rangle$ ne vérifient pas l'équation aux valeurs propres $\tilde{H}|\tilde{\psi}_f\rangle = E_f|\tilde{\psi}_f\rangle$ valable pour les pseudopotentiels qui conservent la norme, mais l'équation aux valeurs propres généralisée [184] :

$$\tilde{H}|\tilde{\psi}_f\rangle = E_f S|\tilde{\psi}_f\rangle \quad (4.9)$$

Les pseudopotentiels conservant la norme correspondent au cas $S = \mathbb{1}$. La matrice S vérifie l'identité suivante [184] :

$$\mathbb{1} = \sum_f |\tilde{\psi}_f\rangle \langle \tilde{\psi}_f| S = \sum_f S |\tilde{\psi}_f\rangle \langle \tilde{\psi}_f|. \quad (4.10)$$

Les potentiels ultrasofts permettent d'économiser un temps considérable et de minimiser la consommation de mémoire. Par exemple, dans le cas de SiO_2 , l'utilisation de pseudopotentiels ultrasofts à la place des pseudopotentiels Troulier-Martins fait passer le cutoff en énergie pour les fonctions d'onde de 70 Ry (soit 60000 ondes planes) à 20 Ry (soit 9000 ondes planes) [66], le temps de calcul étant proportionnel au nombre d'ondes planes à la puissance 3.

4.2.3 Formalisme PAW

Dans le formalisme PAW, on part des fonctions d'ondes pseudo $|\tilde{\psi}\rangle$ obtenues lors du calcul DFT auto-cohérent effectué en utilisant des pseudopotentiels, et on cherche à obtenir les fonctions d'onde all-electron, qu'on aurait calculées si on avait effectué un calcul avec tous les électrons. Pour cela, on suppose que les fonctions d'onde pseudo sont reliées aux fonctions d'onde all-electron par une transformation linéaire \mathcal{T} [22] :

$$|\psi\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\psi}\rangle \quad (4.11)$$

L'opérateur \mathcal{T} est une somme d'opérateurs locaux $\mathcal{T}_{\mathbf{R}}$ centrés autour de chaque site atomique situé en \mathbf{R} . En effet, on découpe l'espace en zone situées autour des noyaux atomiques et qu'on appelle régions d'augmentation (augmentation region), comme indiqué sur la fig.4.5. Chaque opérateur $\mathcal{T}_{\mathbf{R}}$ est non nul uniquement dans une sphère $\Omega_{\mathbf{R}}$ centrée

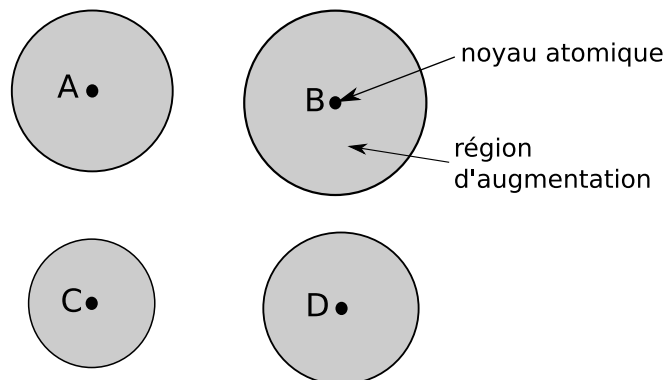


FIG. 4.5 – Régions d'augmentation dans le formalisme PAW. Les espèces atomiques A, B, C et D sont différentes.

en \mathbf{R} . On peut donc écrire \mathcal{T} comme :

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_{\mathbf{R}} \mathcal{T}_{\mathbf{R}} \quad (4.12)$$

On introduit des fonctions d'onde « partielles » (partial waves) pseudo $|\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle$ et all-electron $|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle$, ainsi que des projecteurs $\langle \tilde{p}_{\mathbf{R},n}|$ qui vérifient :

$$\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}(\mathbf{r}) = \phi_{\mathbf{R},n}(\mathbf{r}) \text{ en dehors de } \Omega_{\mathbf{R}} \quad (4.13)$$

$$\langle \tilde{p}_{\mathbf{R},n} | \tilde{\phi}_{\mathbf{R}',n'} \rangle = \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \delta_{nn'} \quad (4.14)$$

Les fonctions $\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}$, $\phi_{\mathbf{R},n}$ et $\tilde{p}_{\mathbf{R},n}$ sont obtenues dans un calcul atomique, comme solutions de l'équation de Schrödinger pour un atome isolé. Les fonctions $|\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle$ forment une base pour les états de valence à l'intérieur de $\Omega_{\mathbf{R}}$, de même que les fonctions $|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle$. Toute fonction $\chi_{\mathbf{R}}$ nulle à l'extérieur de $\Omega_{\mathbf{R}}$ peut donc se décomposer comme :

$$|\chi_{\mathbf{R}}\rangle = \sum_n \sum_{n'} |\tilde{p}_{\mathbf{R},n}\rangle \langle \tilde{p}_{\mathbf{R},n} | \tilde{\phi}_{\mathbf{R},n'} \rangle \langle \tilde{\phi}_{\mathbf{R},n'} | \chi_{\mathbf{R}} \rangle \quad (4.15)$$

et donc en utilisant 4.14 :

$$\sum_n |\tilde{p}_{\mathbf{R},n}\rangle \langle \tilde{\phi}_{\mathbf{R},n} | \chi_{\mathbf{R}} \rangle = |\chi_{\mathbf{R}}\rangle \quad (4.16)$$

L'opérateur \mathcal{T} peut donc s'écrire :

$$\mathcal{T} = \mathbf{1} + \sum_{\mathbf{R},n} \left(|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle - |\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle \right) \langle \tilde{p}_{\mathbf{R},n} | \quad (4.17)$$

4.2.4 Reconstruction des éléments de matrice XAS

Nous allons maintenant exprimer la section efficace XAS en fonction des états pseudo, en suivant les réf. [169, 66]. Nous nous intéressons à des quantités de la forme :

$$\sigma_O = C(\omega) \sum_f \langle \psi_i | O^\dagger | \psi_f \rangle \langle \psi_f | O | \psi_i \rangle \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (4.18)$$

où O est un opérateur quelconque, et $C(\omega)$ est une fonction de ω . Les termes croisés peuvent se ramener à un calcul de ce type (annexe B). On définit l'élément de matrice :

$$M_{i \rightarrow f} = \langle \psi_f | O | \psi_i \rangle \quad (4.19)$$

En utilisant les équations 4.19, 4.11 et 4.17, on obtient :

$$\begin{aligned} M_{i \rightarrow f} &= \langle \tilde{\psi}_f | O | \psi_i \rangle + \sum_{\mathbf{R},n} \langle \tilde{\psi}_f | \tilde{p}_{\mathbf{R},n} \rangle \langle \phi_{\mathbf{R},n} | O | \psi_i \rangle \\ &\quad - \sum_{\mathbf{R},n} \langle \tilde{\psi}_f | \tilde{p}_{\mathbf{R},n} \rangle \langle \tilde{\phi}_{\mathbf{R},n} | O | \psi_i \rangle \end{aligned} \quad (4.20)$$

La fonction d'onde de cœur ψ_i est localisée autour du noyau de l'atome absorbeur, et s'annule en dehors de $\Omega_{\mathbf{R}_0}$. En utilisant l'équation 4.16 on obtient alors :

$$\sigma_O = C(\omega) \sum_f \left| \langle \tilde{\psi}_f | \tilde{\phi}_{\mathbf{R}_0} \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (4.21)$$

avec :

$$|\tilde{\phi}_{\mathbf{R}_0}\rangle = \sum_n |\tilde{p}_{\mathbf{r}_0,n}\rangle \langle \phi_{\mathbf{r}_0,n} | O | \psi_i \rangle \quad (4.22)$$

On a donc exprimé la section efficace de l'équation 4.18 en termes d'états monoparticules calculés en utilisant des pseudopotentiels. Dans l'équation 4.22, il y a une infinité de projecteurs, mais en pratique seul un petit nombre de projecteurs (2 en général) est nécessaire pour arriver à convergence.

4.3 Fractions continues

Dans une section efficace du type de l'équation 4.21, on voit qu'il faut faire une somme sur tous les états vides monoparticule. En pratique, ceci est très difficile à réaliser, car le temps de calcul croît comme le cube du nombre de bandes. Il existe cependant un moyen de contourner ce problème en passant par le calcul d'une fraction continue [169, 66].

En utilisant l'identité

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0^+} \frac{1}{z - i\gamma} = P \left(\frac{1}{z} \right) + i\pi\delta(\gamma) \quad (4.23)$$

l'équation 4.21 peut être réécrite comme :

$$\sigma_O(\omega) = C(\omega) \frac{1}{\pi} \Im \sum_f \frac{\langle \tilde{\phi}_{\mathbf{R}_0} | \tilde{\psi}_f \rangle \langle \tilde{\psi}_f | \tilde{\phi}_{\mathbf{R}_0} \rangle}{E_i + \hbar\omega - E_f - i\gamma} \quad (4.24)$$

On définit la fonction de Green :

$$\tilde{G}(z) = \sum_f \frac{|\tilde{\psi}_f\rangle \langle \tilde{\psi}_f|}{z - E_f} \text{ où } z \in \mathbb{C} \quad (4.25)$$

Nous allons montrer l'égalité suivante :

$$\tilde{G}(z) = S^{-1/2} \frac{1}{z - S^{-1/2} \tilde{H} S^{-1/2}} S^{-1/2} \quad (4.26)$$

On souhaite arriver à cette expression de la fonction de Green car elle convient bien à un

développement en fraction continue. On a :

$$\begin{aligned}
\tilde{G}(z) &= \sum_f |\tilde{\psi}_f\rangle \frac{1}{z - E_f} \langle \tilde{\psi}_f| \\
&= \sum_f S^{-1/2} \frac{1}{z - E_f} S^{1/2} |\tilde{\psi}_f\rangle \langle \tilde{\psi}_f| \\
&= \sum_f S^{-1/2} \frac{1}{z - S^{-1/2} \tilde{H} S^{-1/2}} S^{1/2} |\tilde{\psi}_f\rangle \langle \tilde{\psi}_f| \\
&= S^{-\frac{1}{2}} \frac{1}{z - S^{-\frac{1}{2}} \tilde{H} S^{-\frac{1}{2}}} S^{-\frac{1}{2}} \sum_f S |\tilde{\psi}_f\rangle \langle \tilde{\psi}_f| \\
&= S^{-1/2} \frac{1}{z - S^{-1/2} \tilde{H} S^{-1/2}} S^{-1/2}
\end{aligned} \tag{4.27}$$

Cette forme de la fonction de Green peut être calculée sous forme d'une fraction continue en utilisant la méthode de Lanczos [114, 113, 83, 82] :

$$\langle \tilde{\phi}_{\mathbf{R}_0} | \tilde{G}(E - i\gamma) | \tilde{\phi}_{\mathbf{R}_0} \rangle = \frac{\langle \tilde{\phi}_{\mathbf{R}_0} | S^{-1} | \tilde{\phi}_{\mathbf{R}_0} \rangle}{a_0 - E - i\gamma - \frac{b_1^2}{a_1 - E - i\gamma - \frac{b_2^2}{\ddots}}} \tag{4.28}$$

Les coefficients a_i et b_i sont calculés de manière récursive. On définit pour cela la suite récurrente de vecteurs $|u_i\rangle$:

$$\begin{aligned}
|u_0\rangle &= \frac{S^{-1/2} |\tilde{\phi}_{\mathbf{R}_0}\rangle}{\sqrt{\langle \tilde{\phi}_{\mathbf{R}_0} | S^{-1} | \tilde{\phi}_{\mathbf{R}_0} \rangle}} \\
S^{-1/2} \tilde{H} S^{-1/2} |u_i\rangle &= a_i |u_i\rangle + b_{i+1} |u_{i+1}\rangle + b_i |u_{i-1}\rangle
\end{aligned}$$

Les coefficients a_i et b_i sont alors :

$$a_i = \langle u_i | S^{-1/2} \tilde{H} S^{-1/2} | u_i \rangle \tag{4.29}$$

$$b_i = \langle u_i | S^{-1/2} \tilde{H} S^{-1/2} | u_{i-1} \rangle \tag{4.30}$$

Cet algorithme n'est pas optimal. En effet, chaque itération nécessite deux multiplications par $S^{-1/2}$, et la dimension de cette matrice est donnée par le nombre d'ondes planes, qui est déterminé par le cutoff en énergie. Pour optimiser le calcul, on définit les vecteurs $|t_i\rangle$:

$$|t_i\rangle = S^{1/2} |u_i\rangle \tag{4.31}$$

Ces vecteurs vérifient la relation de récurrence :

$$\begin{aligned}
|t_0\rangle &= \frac{|\tilde{\phi}_{\mathbf{R}_0}\rangle}{\sqrt{\langle \tilde{\phi}_{\mathbf{R}_0} | S^{-1} | \tilde{\phi}_{\mathbf{R}_0} \rangle}} \\
\tilde{H} S^{-1} |t_i\rangle &= a_i |t_i\rangle + b_{i+1} |t_{i+1}\rangle + b_i |t_{i-1}\rangle
\end{aligned}$$

Contrairement aux vecteurs $|u_i\rangle$, les vecteurs $|t_i\rangle$ ne sont pas orthogonaux mais vérifient la relation $\langle t_i | S^{-1} | t_j \rangle = \delta_{i,j}$. En notant $|\tilde{t}_i\rangle = S^{-1}|t_i\rangle$, les coefficients a_i et b_i peuvent être calculés simplement :

$$a_i = \langle \tilde{t}_i | \tilde{H} | \tilde{t}_i \rangle \quad (4.32)$$

$$b_i = \langle \tilde{t}_i | \tilde{H} | \tilde{t}_{i-1} \rangle \quad (4.33)$$

Cet algorithme ne nécessite plus qu'une seule multiplication par la matrice S^{-1} , et nécessite le stockage en mémoire de quatre vecteurs : $|t_i\rangle$, $|t_{i-1}\rangle$, $|\tilde{t}_i\rangle$ et $|\tilde{t}_{i-1}\rangle$. Il est impossible d'inverser directement la matrice S , mais en utilisant la définition de la matrice S en termes de projecteurs (Eq. 4.8) il est possible de procéder à l'inversion en effectuant des calculs sur de petites matrices de taille $N_p \times N_p$, où N_p est le nombre de projecteurs. Cette méthode d'inversion est détaillée dans l'annexe C.

4.4 Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre la manière de calculer les sections efficaces XAS dans un code de DFT utilisant la décomposition en ondes planes, les conditions aux bords périodiques, les pseudopotentiels et la fraction continue. Nous avons exposé la méthode PAW de reconstruction all-electron, et avons dérivé une nouvelle expression de la fraction continue adaptée à l'utilisation de pseudopotentiels ultrasofts, pour des calculs beaucoup plus rapides. Dans les chapitres suivants, nous allons voir quelques applications de ces méthodes.

Chapitre 5

Graphène

Grâce à ses propriétés électroniques autour du niveau de Fermi, le graphène est en passe de devenir un matériau très important pour l'industrie électronique. La taille des échantillons synthétisés atteint désormais le centimètre carré[118] (figure 5.1). La spectroscopie d'absorption X, en plus d'être un précieux outil structural, permet de sonder les états vides de ce matériau, qu'il est important de connaître lorsque l'on dope le graphène avec des électrons, par exemple en adsorbant des atomes alcalins comme le potassium à sa surface. Par exemple, la structure de bandes du graphite intercalé KC_8 est extrêmement semblable à celle du graphène dopé simplement en y ajoutant des électrons [71, 70].

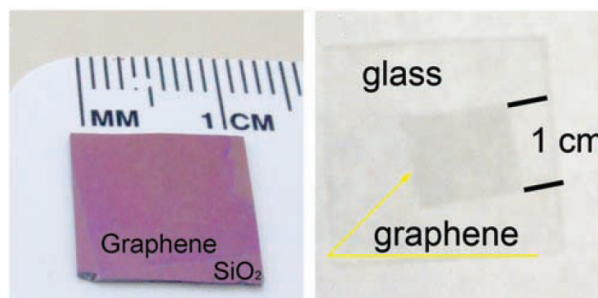


FIG. 5.1 – Echantillons centimétriques de graphène, déposés sur de la silice et sur du verre [118].

5.1 Présentation du graphène

5.1.1 Structure cristalline

Le graphène, synthétisé pour la première fois en 2004 [137], est un réseau hexagonal bidimensionnel d'atomes de carbone (figure 5.2).

La zone de Brillouin du graphène (figure 5.3) comporte trois points à haute symétrie : le point Γ (0,0), le point M (1/2, 0) et le point K (3/4, 1/2)¹. Comme nous le verrons par la suite, le point K joue un rôle important dans les propriétés électroniques du graphène,

¹Les coordonnées sont exprimées selon les vecteurs \mathbf{a}^* et \mathbf{b}^* de la zone de Brillouin.

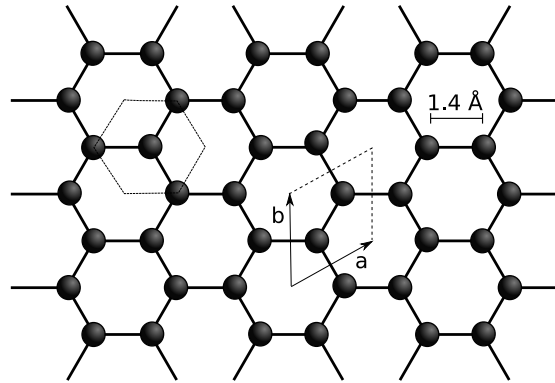


FIG. 5.2 – Structure cristalline du graphène. Les vecteurs de base de la maille élémentaire \mathbf{a} et \mathbf{b} sont représentés. L'hexagone en ligne tiretée en haut à droite représente la position relative d'un plan de graphène dans le cas de l'empilement ABAB du graphite.

car c'est en ce point qu'est atteint le niveau de Fermi, et ceci avec une densité d'états nulle.

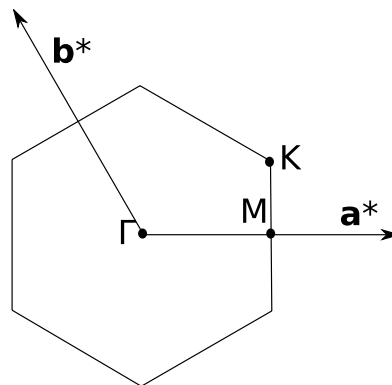


FIG. 5.3 – Zone de Brillouin du graphène et points à haute symétrie Γ , M et K .

Le graphite est un empilement de plans de graphène du type ABABAB...² où le plan A est décalé par rapport au plan B par une translation de $a/\sqrt{3}$ (voir fig. 5.2). Les atomes du plan B sont au-dessus des centres des hexagones du plan A. Les paramètres de maille du graphite sont $a=2.456 \text{ \AA}$ et $c=6.696 \text{ \AA}$ [200], et son groupe d'espace est $P6_3mmc$. La structure cristalline du graphite est représentée sur la figure 5.4.

Dans le graphite, les plans de graphène peuvent glisser les uns par rapport aux autres assez facilement, ce qui confère au graphite une très faible dureté, de 2 sur l'échelle de Mohs. Cette propriété est utilisée pour fabriquer des lubrifiants à base de graphite.

5.1.2 Structure électronique

Le graphite et le graphène ont une structure électronique assez proche, l'interaction entre les plans dans le graphite due aux forces de Van der Waals étant assez faible. Les atomes de carbone sont reliés entre eux par deux types de liaisons : les liaisons σ et

²Il existe d'autres variétés de graphite, correspondant aux empilements AAA et ABCABC. Nous n'étudierons ici que le graphite ABAB.

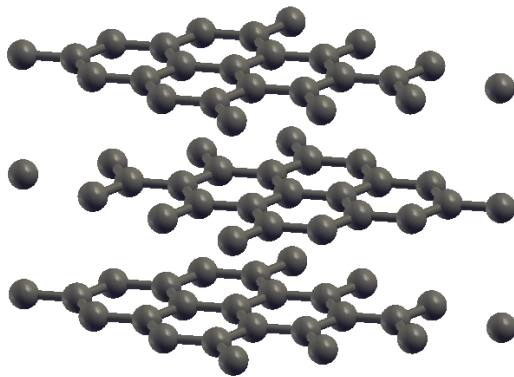


FIG. 5.4 – Structure cristalline du graphite

les liaisons π . On se donne une base orthonormée de l'espace $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$, l'axe z étant orthogonal aux plans de graphène. Les liaisons σ , qui assurent la rigidité du graphène dans le plan, sont formées par les orbitales sp^2 . Ce sont des liaisons du même type qui donnent au diamant sa dureté. Ces liaisons σ font du graphène un matériau 200 fois plus résistant que l'acier dans la direction du plan.

L'autre type de liaisons est plus important pour les propriétés électroniques à basse énergie du graphite et du graphène. Les liaisons π sont formées à partir de l'hybridation des orbitales p_z entre les atomes d'un même plan. Ces liaisons engendrent des états électroniques fortement délocalisés sur le plan de graphène. Elles peuvent être vues comme un ensemble de doubles liaisons conjuguées, et donnent au graphène un caractère aromatique, comme dans le cas du benzène. Ce sont les états π qui sont présents autour du niveau de Fermi.

5.1.3 Structure de bandes du graphite, état interlayer

La structure de bandes DFT du graphite ainsi que la densité d'états sont représentés sur la figure 5.5. On peut voir que le graphite est un semi-métal, les bandes π et π^* se rejoignant au niveau de Fermi au point K. La densité d'états autour du niveau de Fermi est très faible, ce qui explique la mauvaise conductivité du graphite, de l'ordre de 3000 fois plus faible qu'un métal comme le cuivre. Les bandes sont dédoublées à cause de l'alternance ABAB des plans de graphène.

Il existe une bande particulière, située entre les états π^* et σ^* . Il s'agit d'un état interlayer³, initialement prédit par le calcul [88, 151], qui ne peut pas être décrit par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques 2p. Cet état est situé entre les plans de graphène (figure 5.6). Pour pouvoir bien décrire cet état en DFT, il faut utiliser une base d'états qui occupe tout l'espace, une méthode de combinaison d'orbitales atomiques n'étant pas suffisante. Ceci est le cas dans la méthode que nous utilisons, puisque les états électroniques sont décomposés sur une base d'ondes planes.

La présence de cet état interlayer est importante pour la compréhension de la structure électronique des graphites intercalés avec des atomes alcalins, comme par exemple CaC_6 (figure 5.7).

Les graphites intercalés ont un intérêt physique et technologique particulier car certains

³interlayer : entre les plans

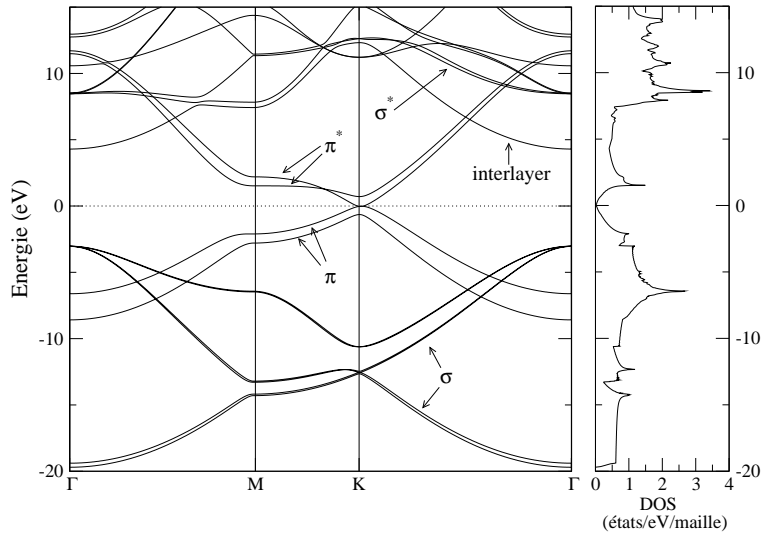


FIG. 5.5 – Structure de bandes et densité d'états du graphite

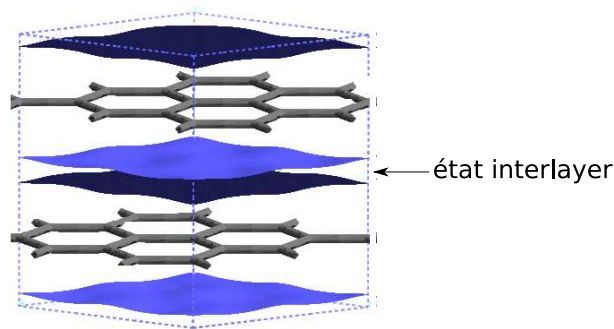
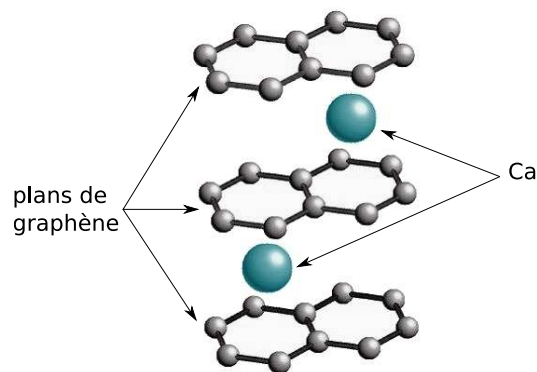


FIG. 5.6 – Géométrie de l'état interlayer [148]

FIG. 5.7 – Structure cristalline du graphite intercalé CaC_6 .

d'entre eux se sont révélés être supraconducteurs [77]. Ainsi, CaC_6 est supraconducteur avec une température critique de 11.5 K. L'interaction entre l'état interlayer et les vibrations du réseau joue un très grand rôle dans la supraconductivité [99, 42, 128, 29, 167]. En effet, la présence d'intercalants a pour conséquence de faire baisser l'énergie de l'état interlayer, de sorte qu'il devient partiellement occupé. La photoémission résolue en angle

(ARPES) montre que le gap supraconducteur s'ouvre au niveau de la surface de Fermi de l'intercalant [167], et permet de voir l'état interlayer partiellement occupé.

5.1.4 Structure de bandes du graphène

La structure de bandes du graphène est très similaire à celle du graphite (figure 5.8). On retrouve les bandes σ , σ^* , π , π^* . La caractéristique qui fait du graphène un matériau si intéressant pour les applications technologiques est sa structure de bandes au niveau de Fermi. Les bandes π et π^* se rejoignent au point K, ce qui fait qu'autour du niveau de Fermi, les excitations ont une dispersion linéaire. Cette dispersion linéaire donne aux excitations une masse nulle, d'où le nom de cônes de Dirac [136] pour décrire les bandes π au voisinage des points K. La densité de charge au voisinage du niveau de Fermi est linéaire, et nulle au niveau de Fermi, ce qui rend le graphène sensible au dopage, même faible. L'énergie de Fermi peut ainsi être décalée de typiquement 0.2 eV. Malgré la très faible densité d'états au niveau de Fermi, le graphène est un excellent conducteur électrique [137, 204].

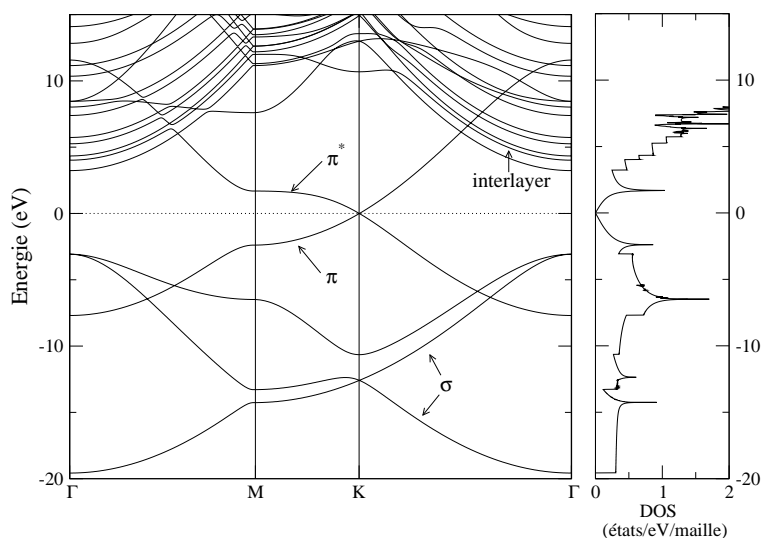


FIG. 5.8 – Structure de bandes et densité d'états du graphène.

L'état interlayer du graphite peut être comparé à un état de boîte quantique, dont les murs sont les plans de graphène dans le graphite. A mesure que l'on écarte les murs, l'écart d'énergie entre les états de boîte se reserre de plus en plus, jusqu'à obtenir un continuum dans le cas d'un seul plan de graphène. Dans la figure 5.8, de nombreuses bandes parallèles sont visibles à l'emplacement de l'état interlayer du graphite, et cela se traduit par la présence de marches d'escalier dans la densité d'états. A cause des conditions aux limites périodiques, il est impossible d'obtenir un continuum. Ici la distance entre les plans de graphène a été prise égale à 20 Å. Par la suite, nous continuerons à appeler ces états interlayer. La possibilité d'obtenir du graphène supraconducteur en ajoutant des métaux à sa surface a été étudiée [179], mais aucune réalisation expérimentale de graphène dopé supraconducteur n'a été effectuée à ce jour.

5.2 Absorption X du graphène

Comme évoqué dans les paragraphes précédents, il peut être particulièrement utile de pouvoir mesurer les états interlayer du graphène afin de confirmer la prédiction théorique, et l'étude de l'absorption X au seuil K du carbone peut a priori fournir des données à ce sujet. Les bandes du graphène sont à symétrie p, donc seul le terme dipolaire contribue à la section efficace. Le graphène possède un axe de symétrie d'ordre 3, donc si θ est l'angle entre la polarisation ϵ de la lumière incidente et cet axe de symétrie, la section efficace d'absorption σ s'écrit [25] :

$$\sigma(\epsilon) = (\cos \theta)^2 \sigma_{\parallel} + (\sin \theta)^2 \sigma_{\perp} \quad (5.1)$$

Cette formule est aussi valable dans le cas du graphite. Dans l'équation 5.1, σ_{\parallel} est la section efficace mesurée avec ϵ selon l'axe z, et σ_{\perp} est la section efficace mesurée avec ϵ dans le plan xy. Cette dépendance angulaire a été vérifiée expérimentalement dans le cas du graphite [156]. La section efficace σ_{\parallel} mesure les états de type π et la section efficace σ_{\perp} mesure les états de type σ . La section efficace expérimentale du graphite est présentée sur la figure 5.9. On peut y voir successivement les excitations π^* et σ^* , séparées de 7 eV.

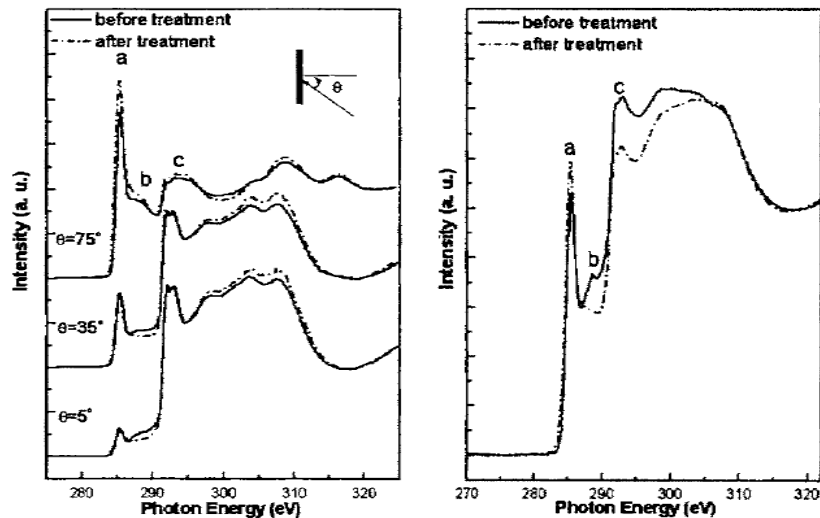


FIG. 5.9 – Spectre XAS du graphite (à gauche) et de nanotubes (à droite) au seuil K du carbone, avant et après un recuit qui enlève l'oxygène adsorbé [5]. Le pic a est une excitation π^* , et le pic c est une excitation σ^* .

5.2.1 Présence de l'état interlayer dans les mesures expérimentales

La visibilité des états interlayer dans le graphite et le graphène par des expériences de XAS est un sujet actuellement controversé. Dans le graphite, un pic dans le XAS a été observé par Fisher et al. [58] à une énergie qui correspond au niveau interlayer. Cependant, une étude ultérieure [5] a montré que c'est l'adsorption d'oxygène et peut-être d'autres molécules à la surface du graphite qui est responsable de ce pic (pic b dans la figure 5.9).

Récemment, un pic similaire a été observé dans le graphène avec $\epsilon \parallel z$ [142]. Ceci a été confirmé ultérieurement avec un échantillon recuit et dans une géométrie différente, avec $\epsilon \perp z$ [143].

5.2.2 Section efficace calculée du graphène

Afin de savoir si effectivement les états interlayer sont visibles ou non dans la section efficace XAS, il est important de connaître la section efficace théorique. Nous avons calculé cette section efficace en prenant une supermaille de 9×9 mailles de graphène contenant 162 atomes dont un atome absorbeur avec un trou de coeur 1s, ce qui correspond à une distance de 22 \AA entre deux trous de coeur.

Les états électroniques ont été calculés en utilisant une fonctionnelle d'échange-corrélation PBE [145]. Une grille uniforme centrée de 5×5 points k a été utilisée, avec un lissage de type Methfessel-Paxton [129] de la surface de Fermi de 0.03 Ry. Les pseudopotentiels utilisés étaient du type Troullier-Martins [176] à norme conservée, un cutoff de 50 Ry et deux projecteurs pour la reconstruction ont été employés.

La convergence du spectre dans la région correspondant à l'état interlayer en fonction de la taille de la supermaille est très lente (figure 5.10). Ceci est dû à la structure électronique particulière du graphène. En effet, le trou de coeur a un effet sur une très longue distance.

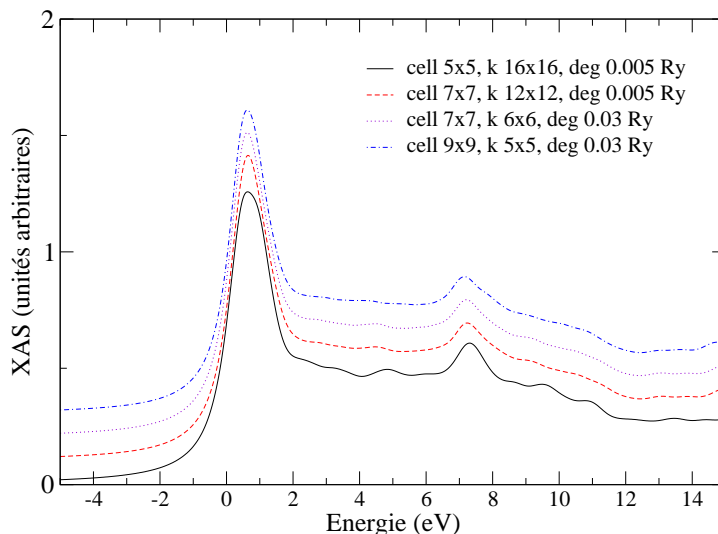


FIG. 5.10 – Convergence de la section efficace calculée avec $\theta = 16^\circ$ en fonction de la taille de la maille (cell), du nombre de points k et du paramètre de lissage de la surface de Fermi (deg). La largeur de convolution est 0.5 eV.

L'inclusion du trou de coeur dans le calcul est cruciale. En effet, comme on peut le voir sur la figure 5.11, la densité d'états projetée sur l'atome absorbeur est très différente entre les calculs avec et sans trou de coeur. L'allure du XAS est elle aussi très différente : le trou provoque l'apparition d'un pic au niveau du seuil, modifie la position en énergie du seuil et le rapport $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$. On ne peut donc pas comparer les spectres XAS expérimentaux à une densité d'états calculée sans trou de coeur, comme c'est le cas dans certaines publications

[142]. Il est impératif de faire un calcul du XAS en prenant en compte l'attraction du trou de cœur, et utilisant une grande supermaille.

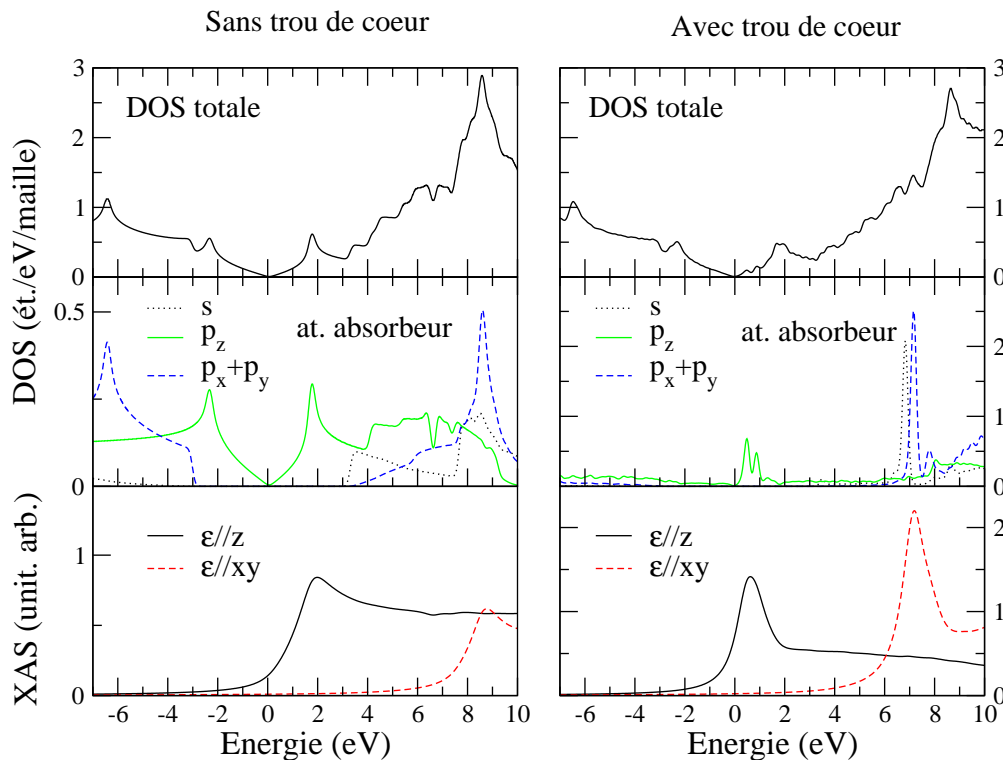


FIG. 5.11 – Densité d'états du graphène avec (à droite) et sans trou (à gauche) comparée au XAS calculé. En haut se trouve la DOS totale, au milieu la DOS projetée sur les états s et p de l'atome absorbeur, et en bas le XAS pour les deux directions.

Le résultat est présenté dans la figure 5.12. L'accord entre théorie et expérience est satisfaisant, puisque les positions des pics π^* et σ^* sont correctes. Le résultat théorique est conforme à des calculs précédents [195]. Le pic observé expérimentalement à 9 eV du niveau de Fermi n'est pas présent dans la théorie, car son existence est liée à des effets excitoniques [195]. On peut observer qu'aucune structure n'est visible là où les expériences font apparaître un pic qui pourrait correspondre à l'état interlayer. Il est possible que comme dans le cas du graphite [5, 98], ce pic soit causé par l'adsorption de molécules telles que des groupes OH^- , H ou COOH à la surface du graphène, mais pour le moment la question n'est pas encore tranchée.

5.2.3 Effet du dopage

Une structure intéressante qui est apparue dans l'étude expérimentale de l'absorption X du graphène est un pic de faible amplitude situé 2 eV avant le grand pic π^* [142, 143]. Nous avons calculé le XAS du graphène avec un dopage raisonnable correspondant à un déplacement de 0.25 eV du niveau de Fermi vers les énergies négatives. Pour ces calculs, une grille de points k 12×12 , un smearing de 0.005 Ry et une supermaille 7×7 ont été utilisés. Le dopage a été effectué en diminuant le nombre d'électrons du calcul self-consistent, de manière à ce que la charge avec dopage soit calculée de manière auto-cohérente. Le calcul est différent d'un dopage rigide où l'on ne fait que déplacer le niveau

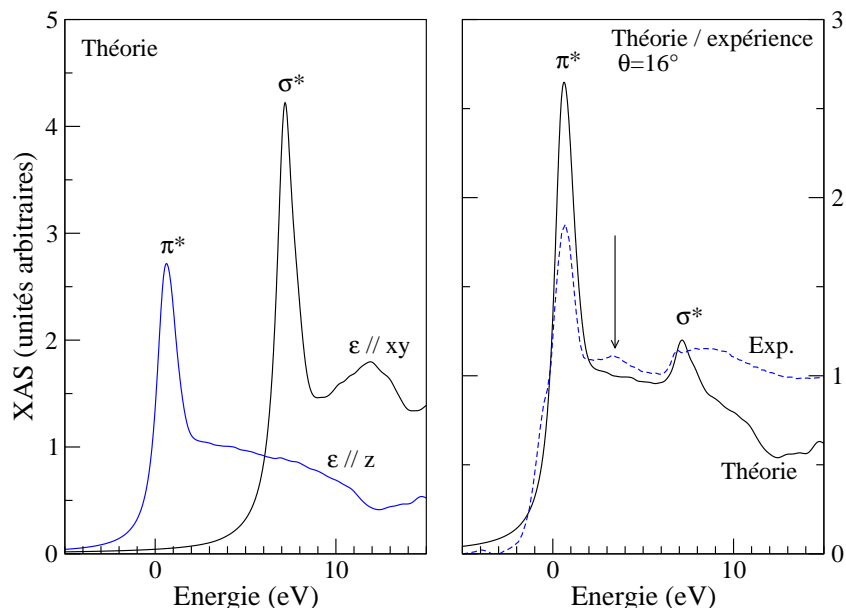


FIG. 5.12 – À gauche, section efficace d'absorption XAS théorique au seuil K du carbone dans le graphite, pour les polarisations parallèles au plan et à l'axe z. À droite, comparaison avec l'expérience pour $\theta = 16^\circ$. La courbe expérimentale est tirée de la ref. [142]. La flèche indique le pic correspondant à l'état interlayer dans la ref.[142]. La largeur de convolution des spectres calculés est 0.5 eV.

de Fermi dans le spectre XAS, mais l'effet final est ici très similaire. Comme on peut le

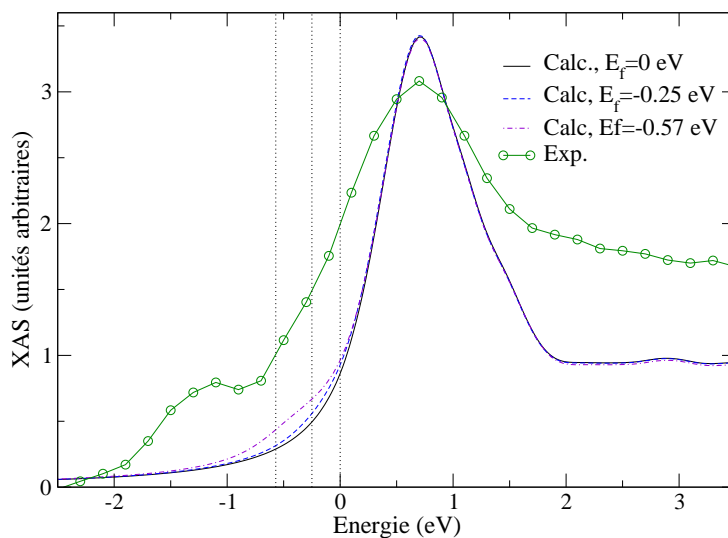


FIG. 5.13 – Effet du dopage sur le XAS du graphène et comparaison avec l'expérience [142]. Les niveaux de Fermi des calculs correspondent aux lignes droites pointillées. Le calcul avec $E_f = -0.57\text{eV}$ correspond à un dopage de 1%. La largeur de convolution des spectres calculés est 0.3 eV.

voir dans la figure 5.13, l'effet d'un dopage raisonnable sur le spectre XAS est négligeable. Il faut avoir recours à des dopages très importants, correspondant à un décalage du niveau de Fermi de l'ordre de 1eV, pour commencer à voir apparaître un pic dans le préseuil.

Comme à cette énergie il n'y a que des états p_z (fig. 5.11), ce pic ne peut pas être attribué à des vibrations du réseau [28].

Le pic dans le préseuil qui est visible dans l'expérience semble donc ne pas être causé par un dopage uniforme. Il est cependant possible que ce pic soit dû à l'adsorption de molécules sur la surface du graphène, des calculs ayant montré que cela peut créer des états proches du niveau de Fermi [193]. D'autres calculs doivent être effectués avec des molécules adsorbées afin de trancher la question, mais les calculs de fonctionnalisation du graphène posent encore problème. En effet, il faut savoir comment se fixent ces molécules à la surface du graphène [62].

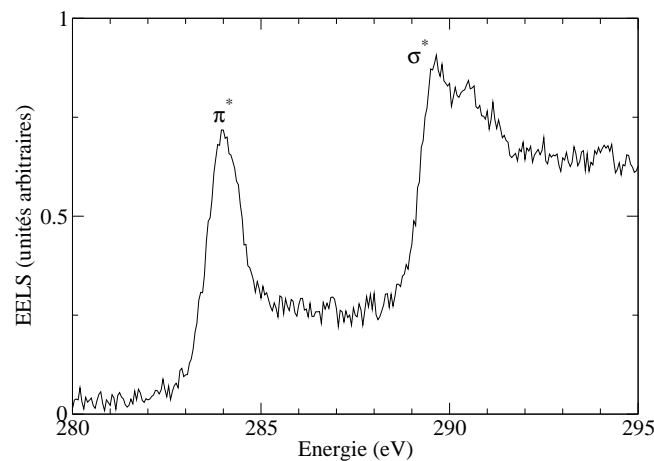


FIG. 5.14 – Spectre EELS expérimental du graphène [2]. Aucune structure n'est visible dans le préseuil ni dans la zone de l'état interlayer.

Cette interprétation des différents pics observés est corroborée par des données⁴ de spectroscopies par perte d'énergie des électrons (EELS, Electron Energy Loss Spectroscopy). Ce type de spectroscopie est très proche du XAS, à la différence que la polarisation ϵ est remplacée par la différence d'impulsion \mathbf{q} entre les électrons incidents et les électrons transmis, et que le faisceau d'électrons incidents peut être focalisé sur une plus petite zone qu'un faisceau de rayons X, ce qui permet de s'assurer que la totalité de la surface mesurée n'a pas été contaminée. Sur la figure 5.14, on peut voir qu'aucun pic n'est présent dans le préseuil ni à la position de l'état interlayer. Ceci est en accord avec les calculs.

5.3 Conclusion

Des structures intéressantes sont visibles dans les spectres XAS expérimentaux du graphène, mais ne semblent pas être présentes dans la section efficace calculée. En particulier, aucune structure correspondant à l'état interlayer n'est visible dans le calcul. Le graphène est un matériau très difficile à isoler et manipuler, ce qui implique que l'on doit être prudent dans l'interprétation des données expérimentales. Pour résoudre définitivement le problème, d'autres expériences doivent être entreprises afin de mesurer le XAS, et des calculs incluant des molécules adsorbées doivent être menés.

⁴données mesurées à l'IMPMC par Dario Taverna [2]

Chapitre 6

NiO

Après avoir étudié le matériau faiblement corrélé qu'est le graphène, nous allons maintenant aborder la description de l'absorption X d'un matériau fortement corrélé, le monoxyde de nickel. Comme on a pu le voir dans le cas du graphène, l'effet du trou de cœur est très important dans le cas du XAS, et sa description peut s'avérer problématique dans le cadre de la DFT en présence de corrélation électronique. Il est donc intéressant de savoir si l'approche sans paramètre libre que nous avons adoptée fonctionne dans le cas des matériaux fortement corrélés, dont la description est aux limites de la DFT.

L'effet du trou de cœur est de faire baisser l'énergie des états localisés près de l'atome absorbeur. Les niveaux d'énergie que l'on mesure ne correspondent donc pas aux bandes du cristal dans son état fondamental, mais aux bandes perturbées par la présence du trou de cœur. Ceci affecte particulièrement les structures du pré-seuil dans le XAS des oxydes de métaux de transition, qui sont sensibles à l'environnement local de l'atome absorbeur [102, 61]. Cependant, comme nous allons le montrer, l'analyse des données expérimentales à la lumière de calculs théoriques ne comportant pas de paramètre libre permet d'extraire de ces données des informations concernant les états 3d du nickel non perturbés par le trou de cœur, en tirant parti de la présence d'excitations non locales. Nous allons aussi montrer qu'en mesurant le XAS d'un système dopé avec des trous, il devient possible d'obtenir le gap de transfert de charge en l'absence de trou de cœur avec une méthode indépendante de la photoémission/photoémission inverse et des méthodes optiques.

Les spectroscopies de cœur comme le XAS ou le RIXS peuvent fournir beaucoup d'informations sur les excitations électroniques des isolants antiferromagnétiques [81, 79, 185] et des cuprates [40, 104]. Ainsi, la comparaison entre des expériences de RIXS $K\alpha$ et des calculs a mis en évidence la présence de transitions dues à l'hybridation inter-sites Cu 4p-3d dans les cuprates [164]. D'autres expériences et calculs [117, 159, 185, 102, 44] suggèrent que de telles excitations inter-sites sont présentes dans les oxydes de métaux de transition. Afin de bien interpréter les spectres XAS et de pouvoir en tirer un maximum d'informations, il est nécessaire d'avoir à sa disposition des calculs de section efficace *ab initio* sans aucun paramètre ajustable, pouvant traiter les matériaux où la corrélation électronique liée à la localisation des orbitales d joue un rôle prépondérant. Nous nous proposons ici de voir dans quelle mesure la corrélation électronique peut être traitée à l'aide du terme de Hubbard dans le modèle à un corps qu'est la DFT [65].

6.1 Présentation de NiO

A pression et températures ambiantes, NiO est un cristal cubique ayant la même géométrie que NaCl (figure 6.1). En-dessous de sa température de Néel de 525 K, NiO présente un ordre antiferromagnétique de type II ainsi qu'une légère distorsion rhomboédrique [41, 157]. Cette distorsion étant très faible, elle sera négligée par la suite. Le

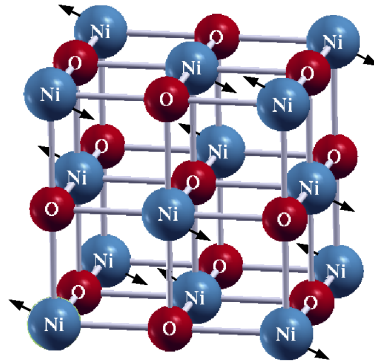


FIG. 6.1 – Structure cristalline et magnétique de NiO.

groupe d'espace de NiO sans ordre antiferromagnétique est $Fm\bar{3}m$, les atomes de nickel occupant le site 4a et les atomes d'oxygène le site 4b. La paramètre de maille (cubique) est $a = 4.1788 \text{ \AA}$ [165]. La maille élémentaire antiferromagnétique est rhomboédrique et contient deux atomes de nickel de spin opposés. Le paramètre de maille a' de la maille rhomboédrique vérifie $a' = a\sqrt{6}/2$, et l'angle rhomboédrique θ vérifie $\cos \theta = 5/6$.

La structure magnétique de NiO est déterminée par l'occupation des orbitales 3d du nickel, qui sont fortement hybridées avec les orbitales 2p de l'oxygène. A l'état atomique, le nickel est dans la configuration $3d^8 4s^2$. Au sein du cristal, les ions Ni portent une charge $2+$ [12], et sont en configuration $3d^8$. L'interaction d'échange introduit une séparation des niveaux up et down pour chaque ion Ni [171]. Dans un cristal de NiO, chaque atome de nickel est entouré d'un octaèdre régulier d'atomes d'oxygène. Cette géométrie autour des ions de nickel induit une séparation des niveaux e_g et t_{2g} . Les niveaux t_{2g} sont totalement occupés tandis que les niveaux e_g ne sont occupés que par un seul spin pour chaque ion Ni [171]. L'aimantation expérimentalement mesurée pour NiO se situe entre $1.64 \mu_B$ et $1.9 \mu_B$ par atome de Ni [9, 36].

6.2 Traitement de la corrélation par DFT+U

La description des matériaux fortement corrélés par la DFT est un vrai défi, car les effets à N corps ne peuvent pas être correctement modélisés par une théorie monoparticule. Les fonctionnelles DFT de base ne peuvent pas décrire les effets de corrélation comme la répulsion coulombienne dans les orbitales localisées doublement occupées.

Dans NiO, les orbitales d sur les atomes de nickel sont très localisées. Ceci entraîne une forte répulsion coulombienne en cas de double occupation de ces orbitales, et donc des effets de corrélation. Une manière de traiter cela est d'introduire un terme supplémentaire dans le hamiltonien DFT, le terme dit « de Hubbard » est défini à partir des occupations

$n_{m,m'}^{I\sigma}$ (I étant l'atome, σ le spin et m le nombre quantique magnétique) [119, 11, 39]. Ces occupations s'écrivent :

$$n_{mm'}^{I\sigma} = \sum_{\mathbf{k},\nu} f_{\mathbf{k}\nu}^{\sigma} \langle \psi_{\mathbf{k}\nu}^{\sigma} | P_{mm'}^I | \psi_{\mathbf{k}\nu}^{\sigma} \rangle \quad (6.1)$$

où $\psi_{\mathbf{k}\nu}^{\sigma}$ est la fonction d'onde de l'état de Kohn-Sham (\mathbf{k}, ν) de spin σ , $f_{\mathbf{k}\nu}^{\sigma}$ est le nombre d'occupation et $P_{mm'}^I = |\phi_m^I\rangle\langle\phi_{m'}^I|$ des projecteurs, les fonctions ϕ_m^I étant les états atomiques localisés sur l'atome I et de moment angulaire l, m (ici il s'agit des états d). On définit également les occupations suivantes :

$$n_m^{I\sigma} = n_{m,m}^{I\sigma} \quad (6.2)$$

$$n_m^{I\sigma} = \sum_m n_m^{I\sigma} \quad (6.3)$$

Le hamiltonien DFT+U s'écrit alors :

$$E_{DFT+U}[n(\mathbf{r})] = E_{DFT}[n(\mathbf{r})] + E_{Hub}[\{n_m^{I\sigma}\}] - E_{DC}[\{n_m^{I\sigma}\}] \quad (6.4)$$

avec

$$E_{Hub}[\{n_m^{I\sigma}\}] = \frac{1}{2} \sum_{m,\sigma,I} \{ \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle n_{mm'}^{I\sigma} n_{m''m'''}^{I-\sigma} + (\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle - \langle m, m'' | V_{ee} | m''', m' \rangle) n_{mm'}^{I\sigma} n_{m''m'''}^{I\sigma} \} \quad (6.5)$$

où V_{ee} est l'interaction coulombienne, et

$$E_{DC}[\{n_m^{I\sigma}\}] = \frac{U}{2} \sum_I n^I (n^I - 1) - \frac{J}{2} (n^{I\uparrow} (n^{I\uparrow} - 1) + n^{I\downarrow} (n^{I\downarrow} - 1)) \quad (6.6)$$

Le terme E_{DC} est un terme visant à annuler le double comptage [13, 39]. Les paramètres de Hubbard U et de couplage ferromagnétique J sont donnés par :

$$U = \frac{1}{(2l+1)^2} \sum_{m,m'} \langle m, m' | V_{ee} | m, m' \rangle \quad (6.7)$$

$$J = \frac{1}{2l(2l+1)} \sum_{m \neq m', m''} \langle m, m' | V_{ee} | m', m'' \rangle \quad (6.8)$$

L'énergie correspondant au terme U de Hubbard peut se mettre sous forme simplifiée, en redéfinissant U comme $U_{eff} = U - J$ [39] :

$$E_U[\{n_{mm'}^{I\sigma}\}] = E_{Hub} - E_{DC} = \frac{U}{2} \sum_{I,\sigma} Tr[\mathbf{n}^{I,\sigma} (1 - \mathbf{n}^{I,\sigma})] = \frac{U}{2} \sum_{I,\sigma} \sum_i \lambda_i^{I\sigma} (1 - \lambda_i^{I\sigma}) \quad (6.9)$$

où $\mathbf{n}^{I,\sigma}$ est la matrice d'occupation définie dans l'équation 6.1, et les réels λ_i sont ses valeurs propres.

Les expressions 6.5 et 6.9 correspondent à l'application de l'approximation de champ moyen au terme à N corps $\sum_I U n_d^{I\uparrow} n_d^{I\downarrow}$. Ce terme a pour effet de pénaliser la double occupation d'une orbitale d, la pénalité valant U (figure 6.2). Dans un système à une bande à moitié remplie, le mouvement des électrons est interdit dans la limite $U \rightarrow \infty$, ce qui cause

l'ouverture d'un gap. Ainsi le monoxyde de cobalt CoO, qui est expérimentalement un isolant, est métallique lorsqu'on utilise la DFT avec la fonctionnelle d'échange-corrélation LDA, mais devient isolant lorsqu'on utilise un U suffisamment élevé [13].

L'équation 6.9 permet également d'interpréter le terme E_U comme la courbure erronée de l'énergie en fonction du nombre d'électrons présente dans le calcul DFT, et qui ne doit pas exister dans un calcul exact [39].

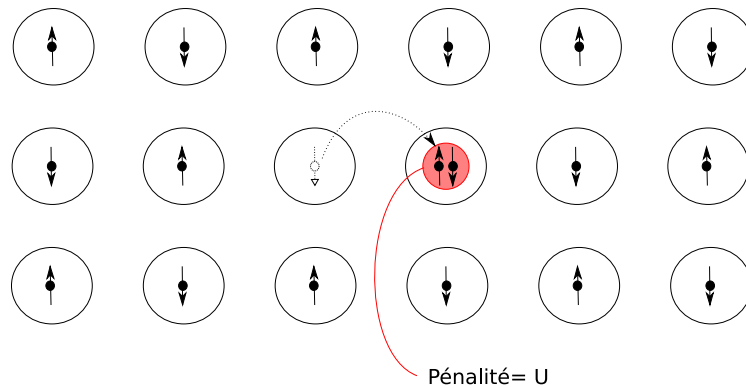


FIG. 6.2 – Effet du terme de Hubbard : une double occupation est pénalisée par une énergie U .

NiO est un isolant électrique. Le gap mesuré par réflectance vaut entre 3 et 4 eV [160, 89, 152], et le gap mesuré par photoémission et photoémission inverse combinées vaut 5.5 eV¹ [90]. Les calculs DFT avec la fonctionnelle LDA polarisée en spin donnent un isolant antiferromagnétique, avec un gap sous-estimé de 0.1 à 0.4 eV et un moment magnétique de l'ordre 1.0 μ_B par atome de Ni, lui-aussi sous-estimé [13, 57, 21, 115]. Les calculs GGA² améliorent un peu la situation, puisqu'ils donne un gap plus grand de l'ordre de 0.6 à 0.8 eV et un moment magnétique de l'ordre de 1.5 μ_B par atome de Ni [191, 115, 39].

Les calculs DFT+ U avec un U sur les orbitales 3d du nickel donnent des résultats sensiblement meilleurs. Les calculs LSDA+ U et GGA+ U donnent un gap de l'ordre de 3 à 4 eV, et une magnétisation de l'ordre de 1.7 μ_B par atome, en accord avec l'expérience [13, 194, 39, 21, 191]. Alors que les calculs sans U donnent un isolant de Mott, les calculs avec U donnent un isolant à transfert de charge, en accord avec l'expérience [90].

Le principal problème de ce type de calculs est que les résultats dépendent de la valeur choisie pour le paramètre U . Ce paramètre peut être ajusté pour reproduire au mieux l'expérience, ou bien être calculé ab initio, comme par exemple avec des méthodes d'occupations contraintes [72]. Dans le cas présent, nous calculons le paramètre U ab initio en utilisant une méthode récente de réponse linéaire [39, 112]. Cette méthode est basée sur l'interprétation du terme E_U de l'équation 6.9 comme courbure de l'énergie DFT en fonction du nombre d'électrons [39]. Dans cette méthode, on calcule les occupations n_J des états 3d de l'atome J en faisant varier le paramètre α_I , qui est le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte d'occupation sur l'atome I [39], pour obtenir les matrices

¹distance entre les deux maxima

²GGA : Generalized Gradient Approximation

χ_{IJ} et χ_{IJ}^0 :

$$\begin{aligned}\chi_{IJ} &= \frac{\partial n_I}{\partial \alpha_J} \\ \chi_{IJ}^0 &= \frac{\partial n_I}{\partial \alpha_J^{KS}}\end{aligned}\quad (6.10)$$

puis on inverse ces matrices pour obtenir U :

$$U = \chi_{IJ}^0{}^{-1} - \chi_{IJ}^{-1} \quad (6.11)$$

Dans le cas de NiO, la valeur ainsi calculée de U sur les orbitales 3d du nickel est 7.6 eV, en accord avec les valeurs utilisées dans la littérature [13]. Dans cette approche où le paramètre U est calculé ab initio, ce paramètre n'est plus un paramètre d'ajustement, et les calculs ont donc une réelle valeur prédictive.

Pour obtenir un calcul plus fin, on peut faire le calcul précédent pour obtenir un paramètre U_{out} en fonction du paramètre U_{in} inclus dans le calcul de la densité de charge. On obtient ainsi un paramètre U autocohérent, en calculant la tangente à la courbe de U_{out} en fonction de U_{in} pour une valeur de U_{in} adaptée, et en prenant l'ordonnée à l'origine de cette tangente [112] (voir figure 6.3). Cette méthode est adaptée dans le cas où l'ajout du paramètre U modifie la nature des états de Kohn-Sham.

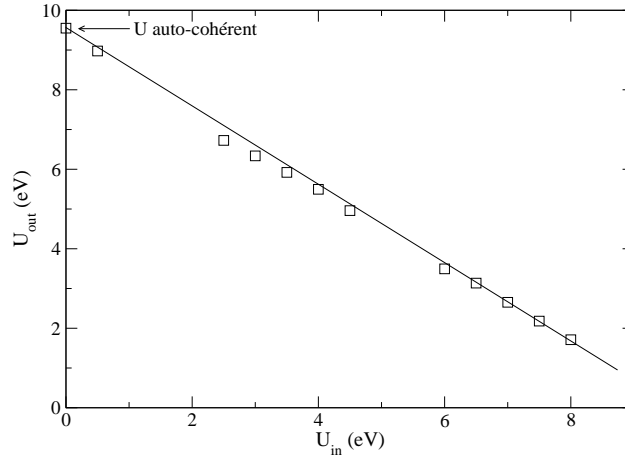


FIG. 6.3 – U_{out} en fonction de U_{in} calculé pour La_2CuO_4 . Le U auto-cohérent correspond au prolongement de la tangente pour $U = 0$, la tangente étant prise pour des valeurs de U élevées. La valeur trouvée est 9.6 eV.

6.3 Structure électronique de NiO

La structure électronique et le XAS de NiO ont été calculés en utilisant le code QUANTUM ESPRESSO [55], la fonctionnelle d'échange-corrélation PBE [145] du type GGA (Generalized Gradient Approximation) et un paramètre U de 7.6 eV. Une grille de points k $8 \times 8 \times 8$ a été utilisée sur la maille élémentaire antiferromagnétique rhomboédrique. Les pseudopotentiels utilisés sont de type Troullier-Martins à norme conservée [176]. Un cutoff de 140 Ry a été employé pour les fonctions d'ondes. La structure de bandes de NiO

obtenue dans ce calcul est présentée sur la figure 6.4 (les points spéciaux indiqués correspondent à la zone de Brillouin de la maille rhomboédrique). La magnétisation trouvée, de $1.85 \mu_B$ par Ni, en bon accord avec l'expérience et les autres calculs. Sur la figure 6.4, on

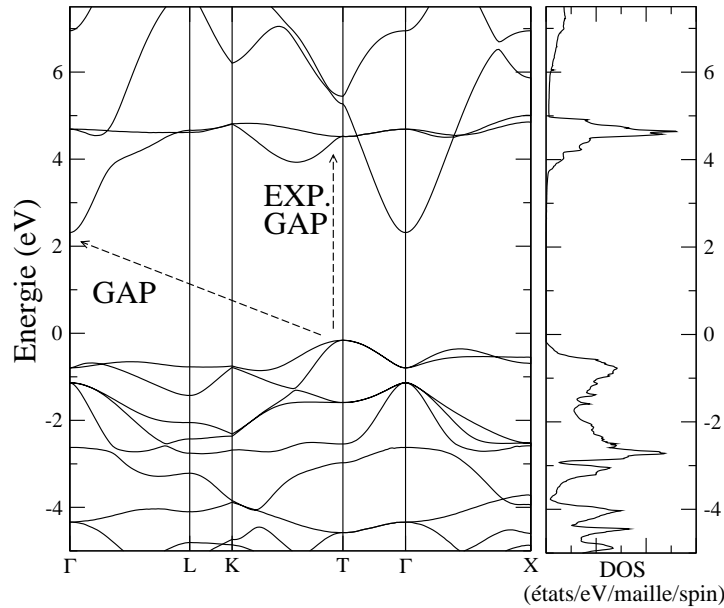


FIG. 6.4 – Structure de bandes de NiO obtenues par le calcul GGA+U, et densité d'états.

peut voir que NiO est un isolant, avec un gap de 2.5 eV. Cependant, la bande fortement dispersive située à 2.5 eV au-dessus du niveau de Fermi est invisible expérimentalement à cause de la très faible valeur des éléments de matrice optiques [21]. Cette bande n'est pas visible non plus dans l'absorption X au seuil K du nickel car elle est principalement constituée d'états s du nickel et de l'oxygène. Le caractère fortement dispersif de cette bande fait qu'elle donne une densité d'états très faible. La présence d'une telle bande est confirmée par d'autres calculs DFT+U[21] et GW [84, 56, 116]. Comme on le voit sur la figure 6.5, le calcul GGA+U donne un isolant à transfert de charge. Le gap visible expérimentalement est celui correspondant à la transition O 2p \rightarrow Ni 3d (EXP. GAP sur la figure 6.4), et qui vaut 4.5 eV dans notre cas. Nous allons voir qu'il est possible de mesurer ce gap du cristal non perturbé par le trou de cœur à l'aide du XAS.

6.4 Absorption X de NiO

De part la symétrie cubique de NiO³, la partie dipolaire de l'absorption X est isotrope, et la partie quadrupolaire possède deux composantes indépendantes [25]. La partie quadrupolaire σ^Q est une combinaison linéaire de deux termes σ_{eg}^Q et σ_{t2g}^Q . Les sections efficaces σ_{eg}^Q et σ_{t2g}^Q correspondent aux parties quadrupolaires mesurées pour des polarisations et des vecteurs d'onde incidents particuliers. La configuration correspondant à σ_{t2g}^Q mesure les états d du nickel à symétrie t_{2g} , et la configuration correspondant à σ_{eg}^Q mesure les états d du nickel à symétrie e_g . Comme les états t_{2g} sont totalement occupés, seul le terme σ_{eg}^Q est non nul. Cette dépendance angulaire est vérifiée expérimentalement [159].

³La perte de symétrie à cause de l'ordre antiferromagnétique est négligeable pour le XAS

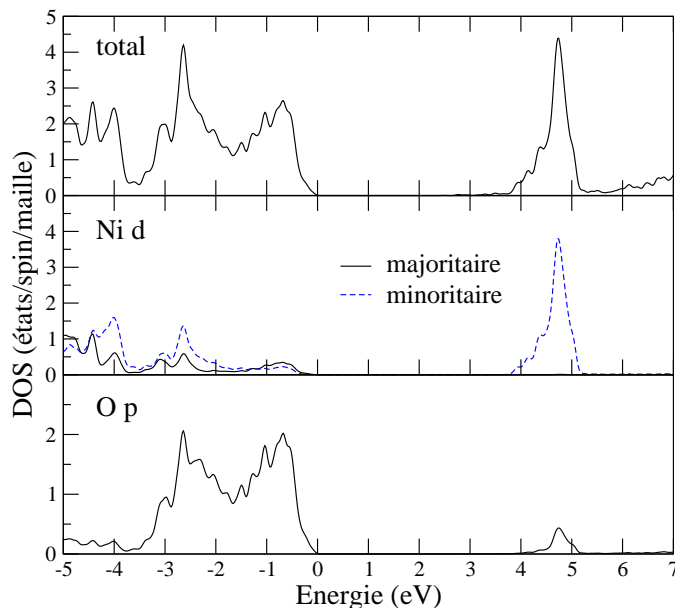


FIG. 6.5 – Densités d'états totale projetées (Löwdin) de NiO dans le calcul GGA+U. La densité d'états projetée sur les états d du nickel est séparée en spin majoritaire et spin minoritaire.

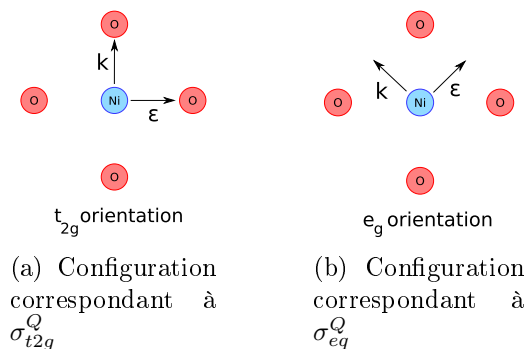


FIG. 6.6 – Configurations permettant de mesurer les deux parties quadrupolaires indépendantes

Les calculs d'absorption X de NiO ont été effectués sur une supermaille $2 \times 2 \times 2$ contenant 32 atomes. La plus petite distance entre deux trous de cœur est de 6 Å. Une grille de $4 \times 4 \times 4$ points k a été utilisée pour le calcul de la densité de charge et pour le XAS.

6.4.1 Comparaison avec l'expérience et effet du paramètre U

Les sections efficaces calculées pour les configurations e_g et t_{2g} sont présentées sur la figure 6.7. Les sections efficaces théoriques et expérimentales sont en très bon accord au niveau du seuil. Les pics dipolaires C, D et E sont très bien reproduits dans les calculs avec et sans U. L'utilisation du paramètre U n'a aucune influence sur ces pics, ce qui est normal puisqu'il s'agit d'états p et non d'états 3d du nickel. Il est cependant à noter que le pic F n'est pas présent dans la section efficace théorique, alors qu'il est présent dans

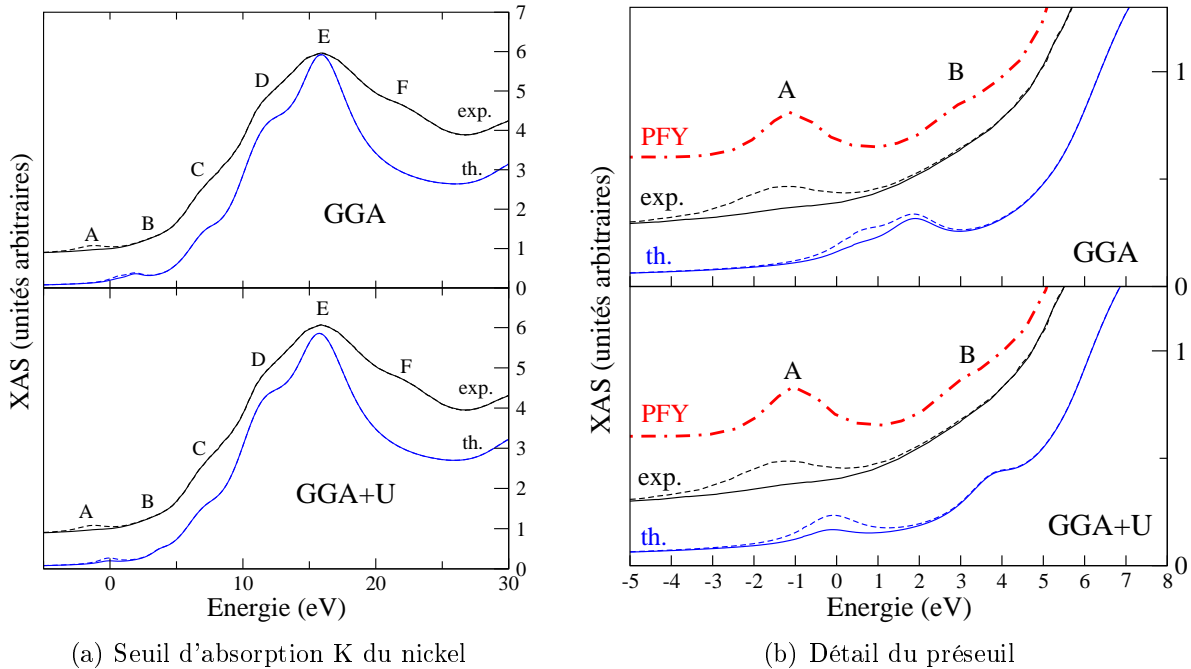


FIG. 6.7 – Sections efficaces d’absorption X au seuil K du nickel dans NiO expérimentales [159] et calculées. Le rendement de fluorescence partielle (PFY) [65] a été ajouté dans le graphe de droite afin de mieux localiser les pics A et B. Les lignes continues correspondent à la configuration t_{2g} et les lignes tiretées correspondent à la configuration e_g (voir figure 6.6). La section efficace quadrupolaire étant nulle pour l’orientation t_{2g} , cette orientation mesure en fait la partie purement dipolaire. Les sections efficaces théoriques de la figure 6.7-a ont été tracées avec une largeur variable allant de 0.8 eV au niveau de Fermi à 3 eV, et celles de la figure 6.7-b ont été tracées avec une largeur constante de 0.8 eV correspondant à la largeur du trou de cœur 1s [110].

l’expérience. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 7, où le rôle des effets à N corps sera détaillé.

Alors que l’utilisation du paramètre U n’a pas d’importance en ce qui concerne la description des structures du seuil, la situation est très différente pour les structures du préseuil (figure 6.7-b). Dans le calcul GGA, le pic A a une énergie trop élevée, et le pic B a une énergie trop basse, alors que le calcul GGA+U est en meilleur accord avec l’expérience. Le calcul GGA donne une distance entre A et B de 1.3 eV, et le calcul GGA+U donne une distance de 3.8 eV, tandis que la distance expérimentale est de 4.2 eV. L’effet du paramètre U est de décaler le pic B de 2 eV vers les hautes énergies. La trop grande proximité des pics A et B dans le calcul GGA fait que seul le calcul GGA+U rend correctement compte de la dépendance angulaire observée. L’accord entre le calcul GGA+U et l’expérience est d’autant plus remarquable que le paramètre U n’a pas été ajusté de manière à obtenir une bonne position des pics A et B, mais a été calculé *ab initio*, contrairement à des calculs antérieurs présents dans la littérature [159, 199, 117, 133].

Le pic A a été interprété comme purement quadrupolaire en analysant la dépendance angulaire du XAS et en comparant les spectres avec des calculs de diffusion multiple [159, 199, 117]. Cependant, on peut voir que dans le spectre expérimental [159], une structure de faible intensité par rapport à la partie quadrupolaire est visible au niveau du pic A pour

l'orientation t_{2g} . Les orbitales t_{2g} étant totalement occupées, cette configuration ne mesure que la partie dipolaire du XAS. Dans le calcul GGA+U, on observe une contribution quadrupolaire au pic A avec une dépendance angulaire correcte, ainsi qu'une contribution dipolaire, dont l'amplitude est plus grande que l'amplitude expérimentale.

Le traitement de la corrélation électronique par le paramètre U semble donc nécessaire pour une bonne description du préseuil dans le XAS de NiO au seuil K du nickel. Afin de mieux comprendre la cause de ce phénomène et la nature des différents pics, il est intéressant de regarder la densité d'états projetée sur les différents sites en présence d'un trou de cœur (figure 6.8). Dans la figure 6.8, on peut voir que le pic A correspond à

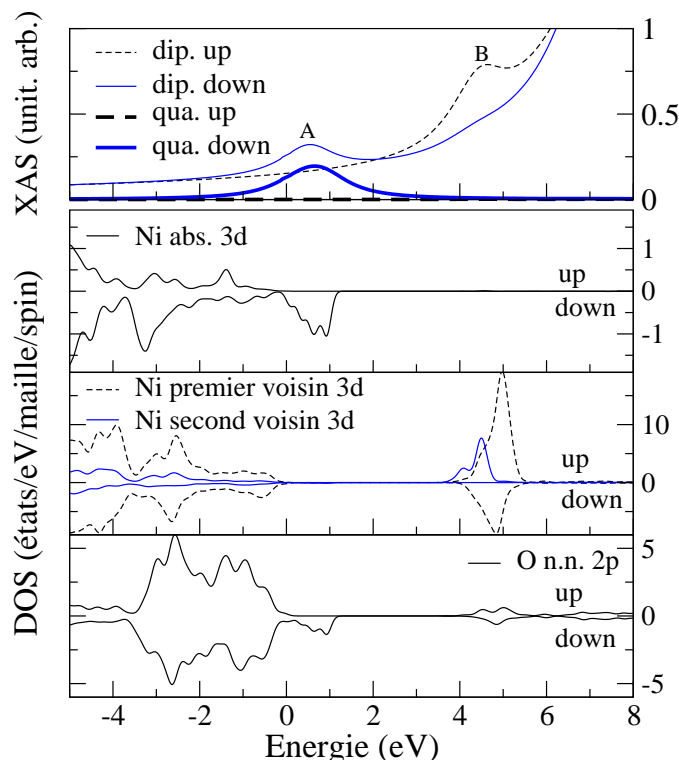


FIG. 6.8 – Comparaison entre la section efficace calculée et les densités d'états projetées (Löwdin) dans le calcul GGA+U. L'atome absorbeur possède majoritairement des spins up. Les sections efficaces et les densités d'états sont résolus en spin.

une densité d'états d sur l'atome absorbeur, ainsi qu'à des états p des oxygènes entourant l'atome absorbeur. C'est la présence du trou de cœur qui fait baisser l'énergie de ces états. Par leur symétrie, les états d de l'atome absorbeur expliquent la partie quadrupolaire du pic A, et les états p de l'oxygène expliquent la présence d'une partie dipolaire due à une transition directe vers les états p de l'oxygène. De plus, la polarisation en spin des états d vides de l'atome absorbeur et des états p des oxygènes voisins correspond à la polarisation en spin des sections efficaces dipolaire et quadrupolaire au niveau du pic A.

Le pic B quant à lui correspond principalement à des états d situés sur les atomes de nickel qui sont les troisièmes voisins de l'atome absorbeur. Une faible densité d'états p de l'oxygène est également visible. Ces attributions sont renforcées par la résolution en spin des calculs de XAS présente sur la figure 6.8 : le pic A est dû à des états de spin down (dans notre calcul l'atome absorbeur a un spin up) et la section efficace montre bien une contribution des spins down, alors que le pic B dans le XAS calculé correspond à des spins

up. Les atomes de Ni voisins de l'atome absorbeur ont des états d vides up à cause de l'ordre antiferromagnétique, qui alterne les atomes up avec les atomes down.

Le pic B est donc dû à des états d sur les atomes de nickel voisins de l'atome absorbeur (figure 6.9). Cette interprétation rejoint celle de calculs antérieurs[159, 199, 117]. La section efficace calculée correspondant au pic B est dipolaire, et non quadrupolaire, car ces états d sont situés sur les atomes voisins, et non sur l'atome absorbeur. Il s'agit d'une excitation inter-site (offsite), qui se produit par l'hybridation entre les états d des atomes voisins et des états p vides de l'atome absorbeur. Les états d des voisins n'étant que faiblement perturbés par le trou de cœur sur l'atome absorbeur, le pic B donne la position de la bande d non perturbée par la présence du trou de cœur.

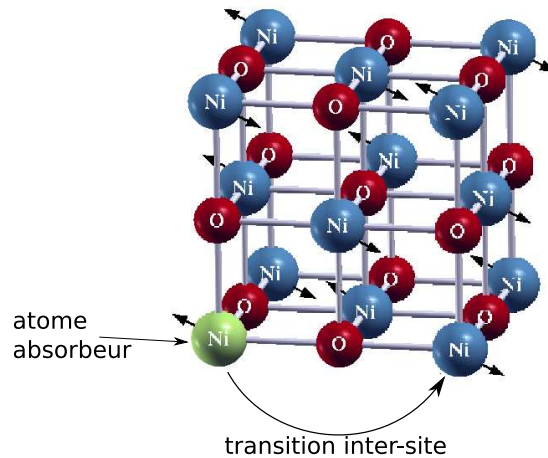


FIG. 6.9 – Schéma de la transition inter-site entre l'atome de nickel absorbeur et un atome de nickel immédiatement voisin.

Il est donc normal que l'utilisation du paramètre U influe sur la position des pics A et B, puisque ces pics sont liés aux orbitales d des atomes de nickel. Le terme de Hubbard réduit l'hybridation entre les états occupés Ni 3d et O 2p en abaissant l'énergie des bandes d occupées, et cette perte d'hybridation fait augmenter l'énergie des bandes d vides.

6.4.2 Effet du trou de cœur sur le XAS

Afin de mieux comprendre l'effet du trou de cœur dans l'état 1s de l'atome absorbeur, il est intéressant de comparer les sections efficaces calculées avec et sans trou de cœur (figure 6.10).

Sur la figure 6.10, on voit que la présence du trou de cœur a un effet très important sur la partie quadrupolaire, puisqu'il fait baisser l'énergie de celle-ci de 4 eV. Négliger le trou de cœur a donc des effets dramatiques. Par contre, la partie dipolaire au niveau du pic B est quasiment inchangée. Ceci s'explique par le fait que la partie quadrupolaire est due à des orbitales d localisées sur le site de l'atome absorbeur, alors que le pic dipolaire B est dû à des excitations délocalisées et de ce fait moins sensibles à l'attraction du trou de cœur.

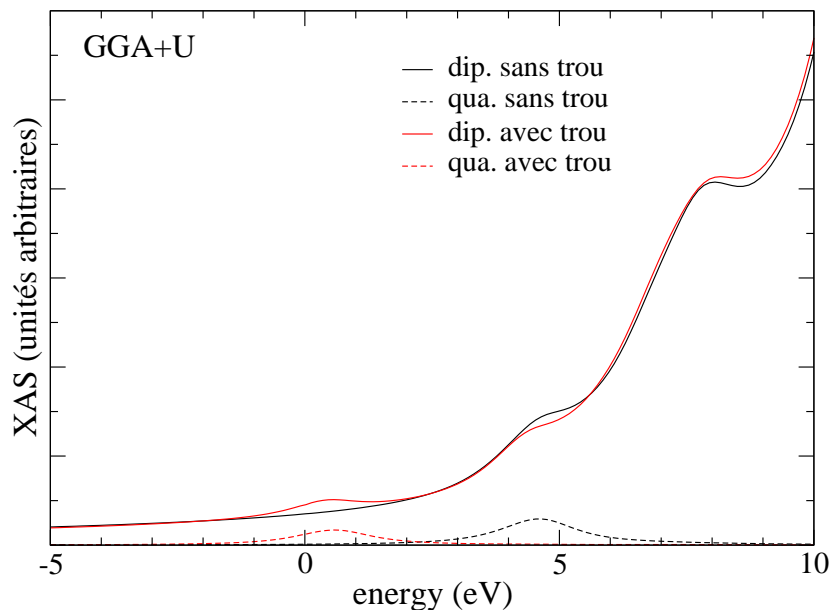


FIG. 6.10 – Comparaison des sections efficaces calculées avec et sans trou pour le seuil K du nickel dans NiO. Les parties dipolaire et quadrupolaire sont représentées dans chaque cas. On remarque qu'en l'absence de trou de cœur, le pic A est absent du calcul.

6.4.3 Mesurer le gap de transfert de charge

Comme nous l'avons vu dans les parties précédentes, NiO est un isolant à transfert de charge, et le pic B mesure la position de la bande d vide en l'absence de trou de cœur. Ceci peut être exploité pour mesurer expérimentalement le gap de transfert de charge dans NiO, et également dans les autres isolants à transfert de charge.

Les états occupés de NiO peuvent être mesurés en dopant NiO avec des trous. Ceci a été effectué par un dopage au lithium, afin d'obtenir $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, avec $0 < x < 0.7$ [154, 91]. A cause du caractère à transfert de charge de l'isolant NiO, les trous ainsi apportés se localisent principalement sur les atomes d'oxygène [111, 181]. Les états libérés au sommet de la bande de valence sont donc des états principalement à symétrie p autour des oxygènes. Cela entraîne l'apparition d'un pic dipolaire dans la section efficace XAS au seuil K de l'oxygène, mesurée expérimentalement [111] dès que $x > 0.005$. A des dopages plus importants, un pic dipolaire peut apparaître dans le seuil K du nickel. L'intensité attendue de ce pic est plus faible car les trous introduits par le dopage sont situés sur les oxygènes.

Nous avons calculé la section efficace XAS au seuil K du nickel dans NiO avec dopage en suivant deux méthodes différentes. Une méthode, appelée dopage rigide, consiste simplement à décaler le niveau de Fermi au moment où l'on trace le XAS. La fraction continue ne change pas, seule la position de la coupure des états occupés [26] change. L'autre méthode plus correcte, appelée calculs avec fond compensateur, est de diminuer le nombre d'électrons dans le calcul de la densité de charge, et de faire un calcul de la nouvelle densité de manière autocohérente. Le résultat est présenté sur la figure 6.11.

Dans la figure 6.11, on peut voir que les calculs avec dopage rigide et avec fond compensateur sont sensiblement identiques, le calcul autocohérent donnant un gap plus grand. Le gap obtenu avec trou de cœur est de 5 eV, en accord avec les expériences de photoémis-

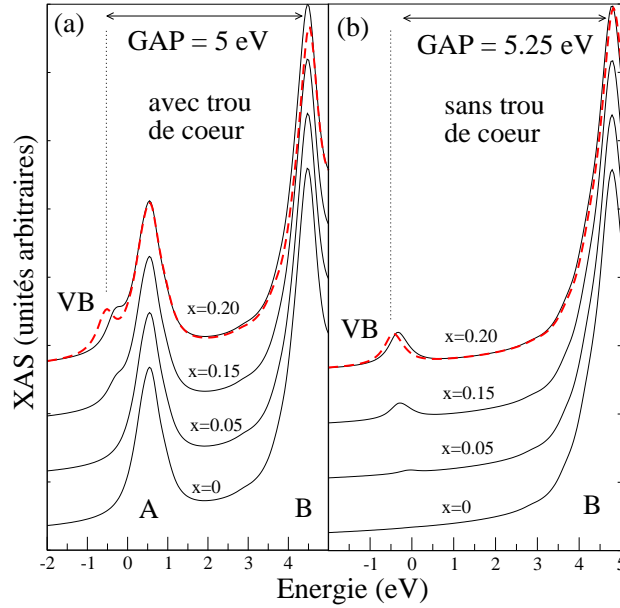


FIG. 6.11 – Calculs du XAS au seuil K du nickel dans $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ pour différentes valeurs de x , avec et sans trou de cœur dans l'état final. Les lignes continues correspondent aux calculs en dopage rigide, et les lignes tiretées représentent les calculs avec fond compensateur.

sion [90]. Ce calcul propose une mesure indépendante du gap de transfert de charge, qui n'est pas affectée par des effets excitoniques comme dans les expériences de réflectance optique.

6.5 Conclusion

Les calculs *ab initio* sans paramètre libre de la section efficace XAS de NiO au seuil K du nickel nous ont permis de déterminer dans ambiguïté la nature des transitions responsables des différentes structures du spectre d'absorption. En particulier, les structures du préseuil (pic B) permettent de mesurer la position de la bande d vide non perturbée par le trou de cœur de l'atome absorbeur. Nous avons montré que ceci peut être exploité afin de mesurer le gap des isolants à transfert de charge. Il reste cependant un pic inexplicé après le seuil, le pic F. Nous reviendrons ultérieurement sur l'interprétation de ce pic, qui semble mettre en jeu des considérations de physique à N corps.

Chapitre 7

Effets à N corps dans le XAS

Comme nous l'avons vu dans l'étude de NiO du chapitre 6, le calcul de la section efficace XAS en traitant la corrélation électronique à l'aide du paramètre de Hubbard U donnent satisfaction pour la description du préseuil, mais un pic situé après le seuil reste absent dans le calcul. Comme nous allons le montrer dans ce chapitre, on retrouve de telles structures au niveau du seuil dans les oxydes CoO et CuO, ainsi que dans les cuprates. Ces structures multiples ne sont pas décrites par la DFT, et il est donc naturel de les attribuer à des effets à N corps. En particulier, les spectres de photoémission de coeur de ce matériaux montrent la présence de satellites qui témoignent du fait que l'état final avec un trou de coeur est formé par plusieurs déterminants de Slater. Il a été proposé que ces satellites peuvent se manifester dans les spectres XAS comme un dédoublement des seuils [16, 109, 108, 173, 46], mais les attributions des pics varient selon les auteurs.

Dans le but d'établir la nature monoparticule ou au contraire liée à des effets à N corps des différents pics observés dans le XAS des cuprates et des oxydes de métaux de transition, nous nous proposons de calculer les spectres d'absorption au seuil K du cuivre de La_2CuO_4 , de l'oxychlorure $\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ et de CuO, ainsi que le XAS au seuil K du cobalt de CoO.

7.1 Le processus à N corps « shakeup »

7.1.1 Expériences de photoémission

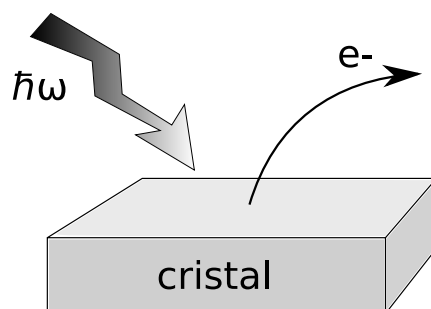


FIG. 7.1 – Principe d'une expérience de photoémission

Dans une expérience de photoémission (XPS), un faisceau de rayons X d'énergie dé-

terminée est envoyé sur un échantillon, et on mesure l'énergie des électrons éjectés (figure 7.1). Si $\hbar\omega$ et l'énergie des photons incidents et E_K l'énergie cinétique des électrons sortants alors l'énergie de liaison (binding energy) E_B est :

$$E_B = \hbar\omega - E_K \quad (7.1)$$

La section efficace de photoémission s'écrit :

$$\sigma_{XPS}(E_B) = \sum_f |\langle f|i \rangle|^2 \delta(E_B - E_f + E_i) \quad (7.2)$$

où les états finaux $|f\rangle$ sont des états comportant un trou de coeur et un électron à l'extérieur du cristal. Les spectres de photoémission 1s de CuO et d'un cuprate sont présentés sur la figure 7.2. On peut voir que ces spectres ne sont pas constitués d'un seul pic, mais de plusieurs. Les pics présents en plus du pic principal s'appellent des satellites. Ces multiples structures dans les spectres de photoémission peuvent s'expliquer

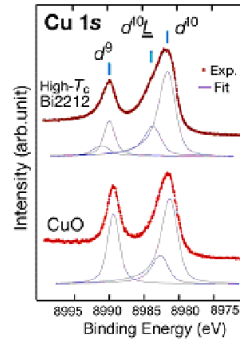


FIG. 7.2 – Spectres de photoémission 1s de CuO et du cuprate $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212) [202, 3]. On peut voir différentes excitations attribuées aux états $3d^9$, $3d^{10}\underline{L}$ et $3d^{10}$.

par l'existence de plusieurs déterminants de Slater dans l'état final, puisque dans ce cas un même photoélectron éjecté d'énergie E_K peut correspondre à plusieurs niveaux d'énergie du cristal comportant un trou de coeur. Ainsi, les différentes structures des spectres de photoémission présentés sur la figure 7.2 ont été attribuées à [202, 3] :

- un pic nommé d^{10} , correspondant à un transfert de charge d'un cuivre voisin qui passe en configuration $3d^8$ vers l'atome absorbeur qui passe en configuration $3d^{10}$
- un pic nommé $d^{10}\underline{L}$, correspondant à un transfert de charge des ligands (les oxygènes voisins) vers l'atome absorbeur qui passe en configuration $3d^{10}$
- des pics nommés d^9 , correspondant au processus simple de photoémission sans réarrangement électronique.

Le pic de NiO qui n'est pas décrit par la DFT (pic F sur la figure 6.7) fait penser aux satellites de photoémission, d'autant plus que la distance entre ce pic et le maximum du seuil (7 eV) est très similaire à la distance entre les pics de photoémission [144]. Dans les cuprates au seuil K du cuivre, le spectre XAS présente une importante double structure au niveau du seuil pour chaque direction de la polarisation (figure 7.5), et encore une fois la distance entre les pics est comparable à la photoémission. Cette comparaison est la source de l'attribution du dédoublement des pics dans les cuprates à l'aide d'effets à N corps dits de « shakeup », les pics de plus basse énergie correspondant à des états $|d^{10}\underline{L}\rangle$, et les pics

de plus haute énergie correspondant à des états $|d^9L\rangle$, où L est un état délocalisé sur les oxygènes entourant les atomes de cuivre [108, 173]. Nous allons maintenant voir en détail comment ces effets à N corps interviennent dans le XAS.

Dans certains matériaux, l'état fondamental des électrons n'est pas un simple déterminant de Slater, mais une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater. Nous nous intéressons ici aux composés contenant un métal de transition, dont l'occupation des orbitales d peut prendre les valeurs n et $n + 1$. Si on note $|d^n L\rangle$ et $|d^{n+1} \underline{L}\rangle$ les déterminants de Slater minimisant l'énergie ayant respectivement des occupations n et $n + 1$ des orbitales d , L étant un état des ligands, alors l'état fondamental s'écrit :

$$|i\rangle = \alpha_i |d^n L\rangle + \beta_i |d^{n+1} \underline{L}\rangle \text{ avec } \alpha^2 + \beta^2 = 1 \quad (7.3)$$

pour certaines valeurs de α et β [76].

Dans le cas du XAS, un photon incident crée un trou de cœur. Un électron de cœur est alors envoyé vers une bande vide, qu'on notera v_k . En plus de ce processus, il peut y avoir un réarrangement des électrons de valence. Deux états d'énergie différente correspondent alors au photoélectron se trouvant dans la bande v_k :

$$|f_k, 1\rangle = \alpha_f |d^n L, v_k\rangle + \beta_f |d^{n+1} \underline{L}, v_k\rangle \quad (7.4)$$

$$|f_k, 2\rangle = -\beta_f |d^n L, v_k\rangle + \alpha_f |d^{n+1} \underline{L}, v_k\rangle \quad (7.5)$$

Comme l'attraction du trou de cœur fait baisser l'énergie des orbitales d de l'atome absorbeur, les électrons ont plus tendance à occuper ces orbitales, ce qui fait que les coefficients α et β sont différents dans l'état initial et dans l'état final. Ces différents niveaux d'énergie dans l'état final correspondant au même photoélectron constituent l'effet « shakeup ».

Une manière d'intégrer ces effets à N corps dans un calcul monoparticule du XAS est de faire la convolution entre le XAS et la photoémission (Nozières et de Dominicis [138], Mahan [123], Hammoud [76], Ohtaka et Tanabe [140]). Si $XAS_{multi}(\hbar\omega)$ est le spectre XAS tenant compte des effets à N corps, $XAS_{mono}(\hbar\omega)$ le XAS calculé dans une approche monoparticule (un seul déterminant de Slater) et $XPS(\hbar\omega)$ la photoémission expérimentale, alors on a [76] :

$$XAS_{multi}(\hbar\omega) = \int dE XAS_{mono}(E) \cdot XPS(E - \hbar\omega) \quad (7.6)$$

Cette formule peut être prouvée dans un cas particulier où l'état initial et les états finaux sont formés par un seul déterminant de Slater [140] :

$$|i\rangle = |\phi_1, \dots, \phi_N; \phi_c\rangle \quad (7.7)$$

$$|f\rangle = |\psi_1, \dots, \psi_N; \psi_k\rangle \quad (7.8)$$

où $\phi_1 \dots \phi_N$ sont les états de valence correspondant au hamiltonien sans trou de coeur, $\psi_1 \dots \psi_N$ sont les états de valence correspondant au hamiltonien avec un trou de coeur, ϕ_c est la fonction d'onde de coeur et ψ_k est la fonction d'onde du photoélectron. On définit les déterminants de Slater à N particules :

$$\Phi_0 = |\phi_1, \dots, \phi_N\rangle \quad (7.9)$$

$$\Psi_0 = |\psi_1, \dots, \psi_N\rangle \quad (7.10)$$

Le recouvrement entre ces deux déterminants est :

$$\Delta = \langle \Psi_0 | \Phi_0 \rangle = \det(A) \quad (7.11)$$

où la matrice A est définie par ses éléments $a_{ij} = \langle \phi_i | \psi_j \rangle$. On définit par ailleurs les quantités $\Delta(\bar{\mu}k)$ comme les déterminants de la matrice A où la μ ème ligne a été remplacée par la ligne (a_{k1}, \dots, a_{kN}) , l'indice k représentant la fonction d'onde du photoélectron. Ohtaka et Tanabe [140] montrent en utilisant la théorie des déterminants que si $I(t)$ est la transformée de Fourier du taux de transition du XAS, alors on a la décomposition :

$$I(t) = P(t)I_0(t) \quad (7.12)$$

avec :

$$I_0(t) = \sum_{k,k'} p_k^* e^{-i\epsilon_k t} [(1 + K(t)e^{-iet})^{-1}]_{kk'} p_{k'} \quad (7.13)$$

où

$$p_k = w_{kc} - \sum_{\mu} \frac{\Delta(\bar{\mu}k)w_{kc}}{\Delta} \quad (7.14)$$

w_{kc} étant l'élément de matrice XAS entre ψ_k et ϕ_c . La matrice ϵ est la matrice diagonale définie par $\epsilon_{kk'} = \delta_{kk'}\epsilon_k$, où les ϵ_k sont les énergies des états excités monoparticule en présence d'un trou de coeur. La matrice $K(t)$ est définie par :

$$K(t)_{kk'} = \sum_{\mu} \frac{\Delta(\bar{\mu}k)\Delta(\bar{\mu}k')}{|\Delta|^2} e^{i\epsilon_{\mu} t} \quad (7.15)$$

Dans la limite où cette matrice K est petite, la quantité $I_0(t)$ s'apparente à la section efficace XAS calculée dans une approche monoparticule. La quantité $P(t)$, qui s'apparente à la photoémission, s'écrit :

$$P(t) = |\Delta|^2 \det|1 + K(t)e^{-iet}| \quad (7.16)$$

La formule obtenue par Ohtaka et Tanabe décrit la présence d'excitations à proximité du niveau de Fermi : des électrons de valence peuvent être excités dans les états vides. Cependant, rien n'indique qu'elle reste valable dans le cas de l'effet « shakeup ». On peut cependant remarquer que qualitativement, la formule de convolution peut être comprise en décomposant le XAS en deux étapes :

1. on enlève un électron de coeur du système et on le place à l'extérieur du cristal. L'énergie pour effectuer cela est l'énergie de la photoémission.
2. on replace l'électron dans un état vide du cristal. L'énergie libérée lors de ce processus est l'énergie de la bande vide dans laquelle on place l'électron.

Dans le présent travail, nous nous proposons de voir si la formule de convolution peut ou non être appliquée pour décrire avec succès le XAS des matériaux pour lesquels l'approche monoparticule ne donne pas entière satisfaction. Dans le cas où la convolution donne des résultats, ce sera alors l'occasion de discuter du rôle de l'effet shakeup dans la description du XAS.

7.2 Présentation des cuprates

7.2.1 Présentation

Les cuprates ont un intérêt technologique particulier car certains d'entre eux sont des supraconducteurs à haute température critique. Depuis la découverte du premier cuprate supraconducteur en 1986 [20], des composés aux températures critiques de plus en plus élevées ont été synthétisés. Ainsi, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ a une température critique de 93 K [198], le record est de 138 K à pression ambiante pour $\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$, et on peut aller jusqu'à 160 K sous pression. Ceci est à comparer aux 39 K de MgB_2 . La supraconductivité dans les cuprates n'est pas décrite par la théorie BCS¹, et reste à ce jour très mal comprise.

Le cuprate de lanthane La_2CuO_4 est un composé dont la structure est commune à de nombreux cuprates. A haute température, il s'agit d'un cristal tétragonal centré (bct) de symétrie $I4/mmm$. En dessous de 500 K, une légère distorsion orthorhombique est présente, mais nous la négligeons ici et prenons comme paramètres de maille $a = 5.357 \text{ \AA}$ et $c = 13.143 \text{ \AA}$ [153]². La structure cristalline de La_2CuO_4 est présentée sur la figure 7.3. On peut voir que dans La_2CuO_4 les atomes de cuivres sont entourés par des octaèdres

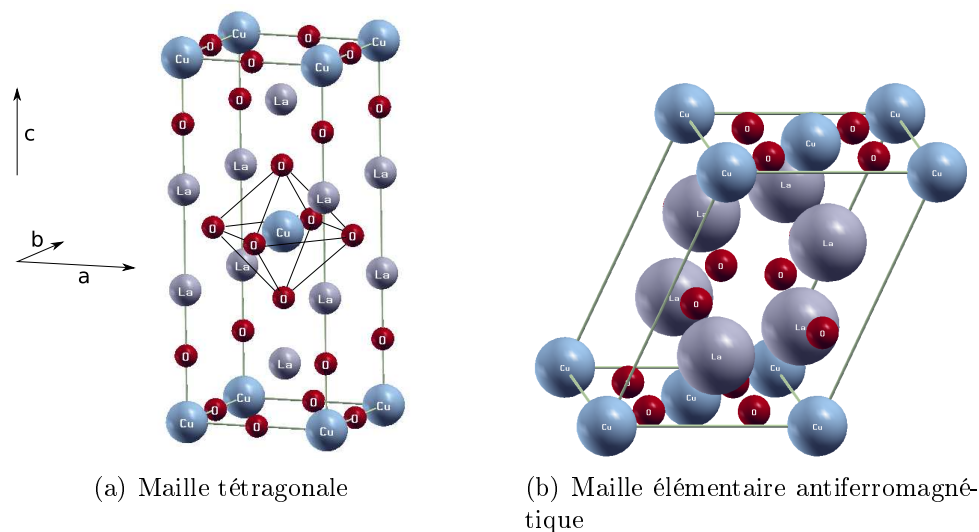


FIG. 7.3 – Structure cristalline de La_2CuO_4 . L'octaèdre d'oxygènes entourant le cuivre est représenté.

d'oxygène. Par ailleurs, on peut se représenter le cristal comme une série de plans de CuO_2 entre lesquels se trouvent des réservoirs de charges. Ce caractère bidimensionnel des cuprates semble jouer un grand rôle dans la supraconductivité. Expérimentalement, La_2CuO_4 est un isolant avec un gap d'environ 2 eV [63] et présente un ordre antiferromagnétique avec un moment magnétique de $0.5\mu_B$ par atome de cuivre.[180]. Les calculs de DFT avec des fonctionnelles LSDA (Local Spin Density Approximation) ou GGA (Generalized Gradient Approximation) échouent à décrire ces deux caractéristiques, mais donnent des résultats satisfaisants lorsque le paramètre U de Hubbard est utilisé [43]. Le

¹BCS : Bardeen, Cooper, Schrieffer [17]

²L'inclusion de cette distorsion dans les calculs n'ouvre pas de gap [150], et le XAS est très peu sensible aux différents choix que l'on peut faire pour le paramètre de maille a .

cuivre se trouve en configuration $3d^9$, l'orbitale $3d_{x^2-y^2}$ restant inoccupée et constituant le premier niveau vide [43].

Une nouvelle famille de supraconducteurs a été découverte récemment, les oxyhalides [8, 86]. Nous nous proposons ici d'étudier l'oxychlorure $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ (CCOC), dont la structure cristalline est représentée sur la figure 7.4. Cette structure tétragonale centrée est assez proche de celle de LSCO. $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ diffère de La_2CuO_4 dans la mesure où il ne comporte pas de terre rare, et où les oxygènes apicaux sont remplacés par des atomes de chlore. Ceci accentue le caractère bidimensionnel de ce cuprate [205]. Lorsqu'il n'est

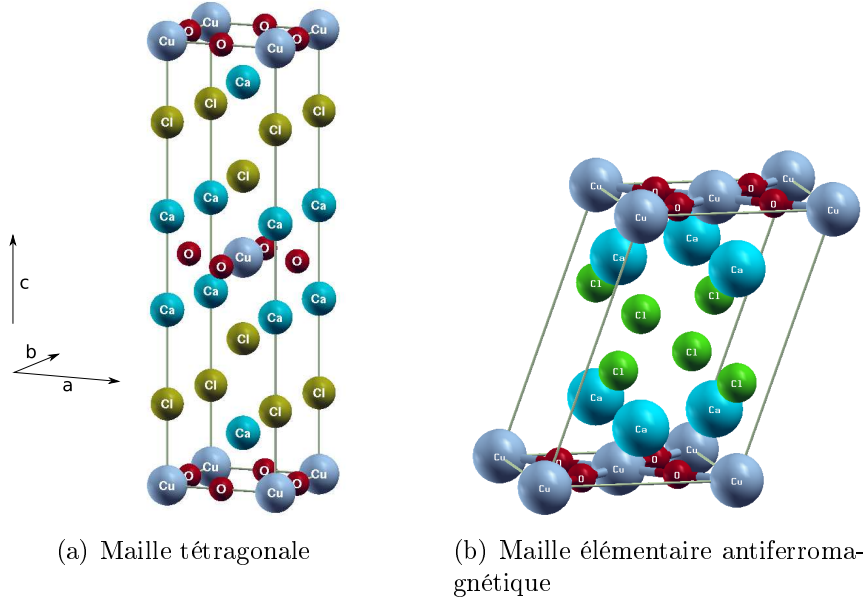


FIG. 7.4 – Structure cristalline de $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$.

pas dopé, CCOC est un isolant antiferromagnétique [155, 139], mais lorsqu'il est dopé avec des trous comme dans le cas de $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$, il devient un supraconducteur non magnétique avec une température critique de 29 K [205, 139]. Les oxychlorures dopés $\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ et $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ sont difficiles à synthétiser et nécessitent pour cela de hautes pressions et de hautes températures [86, 205, 201, 107], et jusqu'à présent³ aucune mesure de XAS n'en a été publiée.

Du fait de leur symétrie, la partie dipolaire du XAS de La_2CuO_4 et de CCOC présente deux composantes indépendantes : σ_{\parallel} correspondant à $\epsilon \parallel c$ et σ_{\perp} correspondant à $\epsilon \perp c$. On a donc [25] :

$$\sigma(\theta) = \sin^2(\theta)\sigma_{\parallel} + \cos^2(\theta)\sigma_{\perp} \quad (7.17)$$

où θ est l'angle entre le plan ab et ϵ .

7.2.2 Spectre PFY expérimental

Expérimentalement, les spectres de fluorescence partielle (PFY) de $\text{Ca}_{1.8}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ et La_2CuO_4 sont assez semblables (figure 7.5). Dans les deux cas une très petite structure (0.4% du seuil pour $\text{Ca}_{1.8}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ et 3% pour $\text{Ca}_{1.8}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$) est présente à 8978 eV.

³jusqu'au présent travail publié dans la réf. [67]

Dans la direction $\epsilon \parallel ab$, une autre petite structure plus large est visible dans les deux cas à 8982 eV. Le fait que ces structures soient présentes dans les deux cuprates montre qu'il ne s'agit pas d'un artefact expérimental, les deux mesures ayant été effectuées sur deux lignes différentes par deux équipes différentes. Ces pics de faible intensité sont très intéressants car ils relèvent de la physique des excitations de basse énergie, importantes pour la supraconductivité.

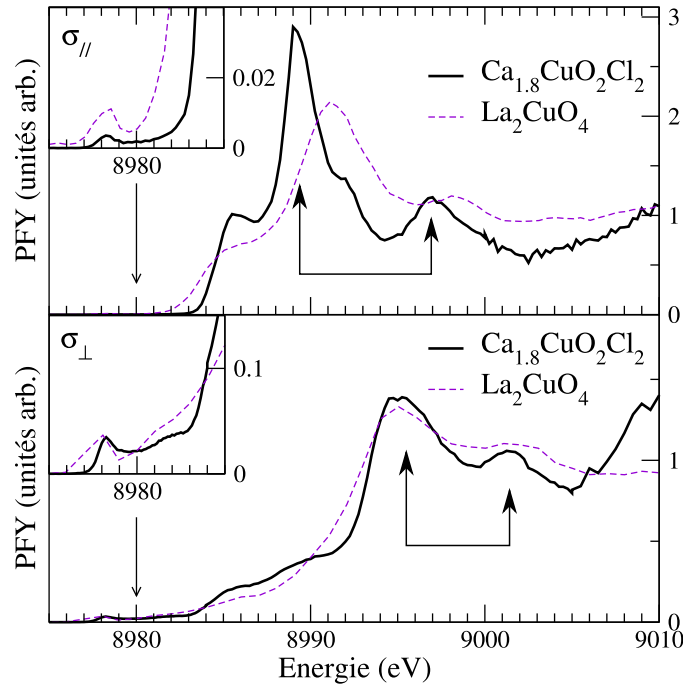


FIG. 7.5 – Spectres de fluorescence partielle au seuil K du cuivre de La_2CuO_4 et $\text{Ca}_{1.8}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$, pour deux directions de la polarisation ϵ . Les flèches indiquent le dédoublement des pics dans l'interprétation de Tolentino et al. [173], supposé être dû à l'effet shakeup.

Dans la direction $\epsilon \parallel c$, les deux spectres comportent un épaulement vers 8985 eV, dont l'amplitude est environ la moitié du maximum d'absorption. Dans la région du seuil, La_2CuO_4 présente une structure double, avec un pic à 8991 eV et un autre plus petit à 8998 eV. En plus de cette double structure avec des pics à 8989 eV et 8997 eV, le spectre de $\text{Ca}_{1.8}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ présente un troisième petit pic à 8992 eV.

Dans la direction $\epsilon \parallel ab$, deux structures à 8985 eV et 8989 eV sont visibles dans les deux composés. De même que pour l'autre polarisation, il y a une structure double au niveau du seuil avec des pics à 8995 eV et 9001 eV. Dans le cas de l'oxychlorure, le maximum d'absorption à 8995 eV semble être dédoublé, mais il faudrait une autre expérience avec une meilleure résolution pour pouvoir confirmer cette impression.

C'est l'ensemble de ces structures multiples au niveau du seuil, en particulier le doublement des pics au niveau du seuil, qui a donné lieu à une large discussion sur l'effet shakeup [16, 109, 108, 173, 46]. Nous allons maintenant étudier en détail la nature de ces pics.

7.2.3 Détail des calculs

Les calculs DFT ont été effectués en utilisant la fonctionnelle d'échange-corrélation PBE [145] et le paramètre U de Hubbard. Celui-ci a été calculé ab initio [39, 112] et vaut 9.6 eV. Des pseudopotentiels ultrasofts ont été employés pour tous les éléments avec un cutoff de 30 Ry pour les fonctions d'onde et de 200 Ry pour la densité de charge. Pour les deux composés calculés, la maille élémentaire antiferromagnétique monoclinique s'est avérée suffisante pour le calcul avec un trou de cœur (des calculs ont été effectués sur les mailles $2 \times 2 \times 1$ et $1 \times 1 \times 2$ avec des résultats comparables). Dans le cas de La_2CuO_4 , une grille de $6 \times 6 \times 6$ points k a été utilisée à la fois pour le calcul de la densité de charge et pour la fraction continue, et pour l'oxychlorure des grilles de $6 \times 6 \times 2$ et $6 \times 6 \times 6$ points k ont été utilisées respectivement pour la densité de charge et pour la fraction continue.

Les états 3s et 3p du cuivre ont été inclus dans le pseudopotentiel, et n'ont donc pas été pris en compte comme des états de valence. Nous avons cependant effectué des calculs avec un pseudopotentiel conservant la norme et considérant ces états de semi-cœur comme des états de valence, et avons obtenus des résultats identiques.

7.2.4 Résultats pour La_2CuO_4

Le calcul GGA+ U de la structure électronique de La_2CuO_4 donne un isolant antiferromagnétique avec un gap de 0.5 eV sous-évalué par rapport à l'expérience et un moment magnétique de $0.58\mu_B$ par atome de cuivre. Le résultat du calcul du XAS dans les deux directions indépendantes est présenté sur la figure 7.6. On peut voir que les différentes

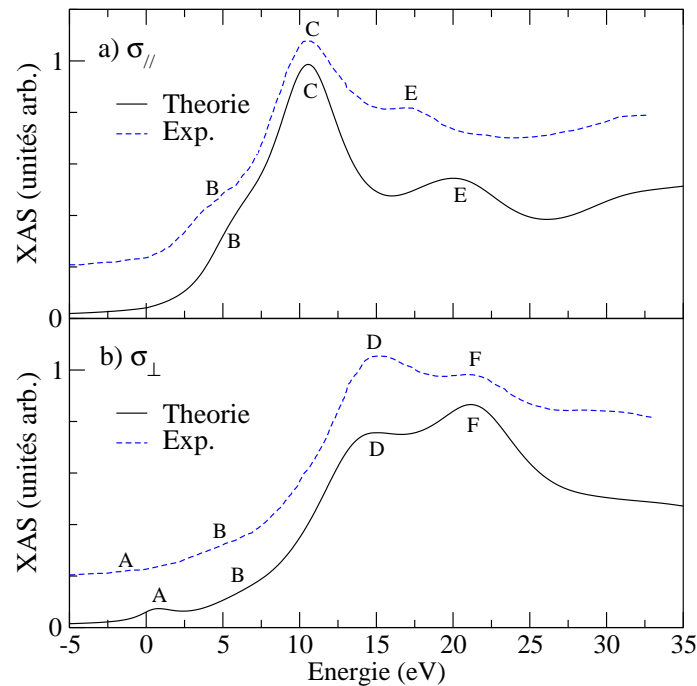


FIG. 7.6 – Spectres XAS théoriques et expérimentaux [173] au seuil K du cuivre pour La_2CuO_4 , dans les deux directions $\epsilon \parallel c$ et $\epsilon \perp c$. Le paramètre γ de convolution par une lorentzienne varie entre 1 eV et 4 eV.

structures des spectres sont globalement assez bien reproduites dans les deux directions

de la polarisation. Dans la direction $\epsilon \perp c$, le calcul prévoit un pic A bien plus important que dans l'expérience et à une énergie plus élevée. Ce pic n'est pas bien décrit à cause de la manière de prendre en compte le trou de cœur. En effet, lorsqu'on ajoute le trou de cœur, le système devient métallique, de sorte qu'il est impossible de distinguer les états occupés de ceux qui devraient être vides. Ce phénomène est accentué par la sous-estimation du gap.

Dans la direction $\epsilon \parallel c$, l'épaule B est correctement reproduit. Certains auteurs ont attribué ce pic à un processus de shakeup $3d^9, 3d^{10}\underline{L}$ [108, 16], alors que d'autres considèrent qu'il s'agit d'un pic des bandes 4p du cuivre [173]. Le fait que nous ayons reproduit correctement cette structure montre qu'il s'agit d'un pic monoparticule, et qui n'est pas lié à des effets à N corps. A ce sujet il est instructif de regarder le spectre XAS au seuil K du cuivre élémentaire, que nous avons également calculé [66] et qui est présenté sur la figure 7.7. On peut voir que dans le cas du cuivre élémentaire, un épaulement (pic

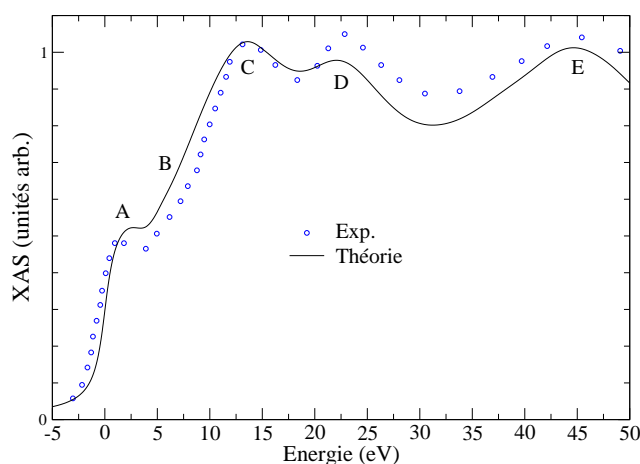


FIG. 7.7 – Spectres XAS théorique et expérimental au seuil K du cuivre pour le cuivre élémentaire fcc. Les données expérimentales sont extraites de [101].

A) est également visible. Ce pic est reproduit par le calcul. Il existe un décalage de 1 eV entre la position calculée du pic A et la position expérimentale. Cette différence est également présente dans les calcul de différences finies [101], et est probablement liée à la mauvaise prise en compte du trou de cœur dans la DFT, du fait du caractère métallique du cuivre. On observe également des structures multiples au niveau du seuil (pics C et D), qui sont très bien reproduites par le calcul. Toutes ces structures sont donc bien décrites par un calcul monoparticule.

Revenons maintenant au cas de La_2CuO_4 . Toujours pour $\epsilon \parallel c$, on peut voir sur la figure 7.6 que dans le calcul et dans la théorie, il y a une double structure (pics C et E) au niveau du seuil. Cette double structure est aussi présente dans la direction $\epsilon \perp c$ (pics D et F), et a été interprétée comme un effet à N corps de shakeup [173]. Dans le calcul, le dédoublement des pics existe bien, mais l'accord avec l'expérience n'est pas totalement satisfaisant. En effet, l'énergie du pic E est supérieure de 3 eV à celle observée expérimentalement, et son intensité est plus faible dans le calcul. Dans la direction $\epsilon \perp c$, l'intensité du pic D est sous-estimée par rapport à l'expérience, alors que celle du pic F est correcte.

Sur la figure 7.8 est présenté le calcul du XAS avec et sans trou. On peut voir que

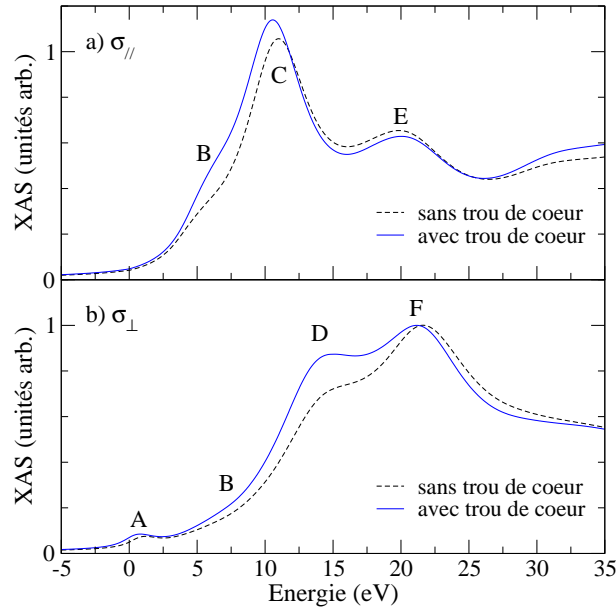


FIG. 7.8 – XAS au seuil K du cuivre pour La_2CuO_4 , calculé avec et sans trou de cœur

l'ajout du trou de cœur fait beaucoup augmenter l'intensité du pic D, mais celle-ci est encore insuffisante pour être en accord avec l'expérience. Ceci permet de penser que c'est la mauvaise prise en compte du trou de cœur dans la DFT due à un écrantage trop important qui est la cause du désaccord entre la théorie et l'expérience en ce qui concerne le pic D. Toutefois, au vu de la figure 7.24, on ne peut pas tirer de conclusion définitive.

En conclusion, Nous avons vu que le pic B est correctement reproduit par la théorie, ce qui écarte les interprétations liées à des effets à N corps pour ce pic. Au niveau du seuil, on observe comme dans l'expérience un dédoublement des pics, mais l'accord n'est pas totalement satisfaisant. Le désaccord au niveau du pic D peut être expliqué par une mauvaise prise en compte du trou de cœur. En ce qui concerne le pic E, on ne peut pas écarter une description incorrecte de l'hybridation des orbitales p du cuivre avec les états du lanthane. Ces états du lanthane sont difficiles à décrire dans une approche monoparticule à cause de leur nature fortement corrélée. De manière à clarifier la situation, il est intéressant d'étudier le spectre d'un cuprate ne contenant pas de terre rare, ce que nous nous proposons de faire maintenant.

7.2.5 Résultats pour $\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$

Le calcul GGA (sans trou de cœur) de $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ donne un système métallique, et ce résultat n'est pas modifié lorsqu'on ajoute le U sur les orbitales $3d$ du cuivre, contrairement à l'expérience. L'oxychlorure dopé $\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ avec $x = 0.2$ est lui-aussi métallique dans le calcul.

Le résultat du calcul de XAS comparé à l'expérience (PFY) et à la densité d'états (DOS) projetée est présenté sur les figures 7.9, 7.10 et 7.11. Dans la mesure où le système est métallique même en l'absence du trou de cœur, il est très difficile de décrire les états proches du niveau de Fermi en présence du trou de cœur. En effet, l'attraction du trou de cœur rend occupés des états qui devraient rester vides, comme par exemple l'orbitale

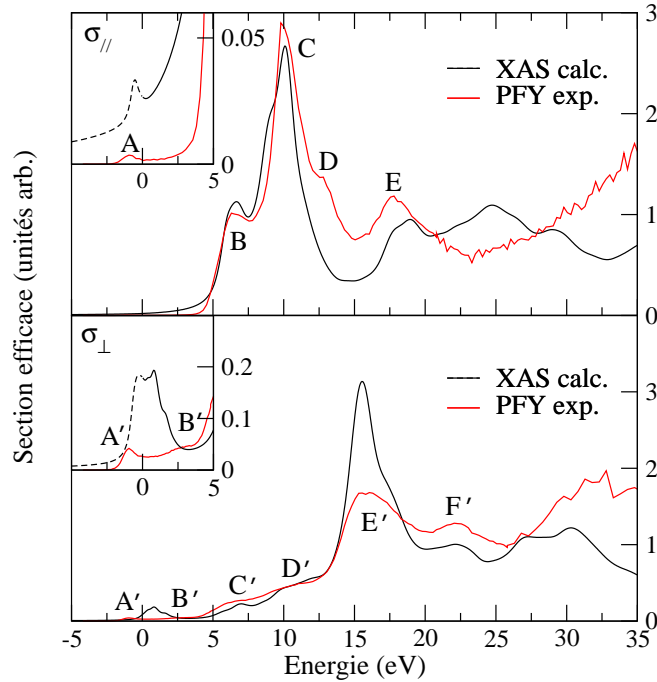


FIG. 7.9 – Comparaison entre le XAS au seuil K du cuivre dans $\text{Ca}_{1.8}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ calculé dans l’approximation dipolaire et la fluorescence partielle expérimentale [67] pour les deux directions de la polarisation. L’insert détaille la région du préseuil. Les lignes pointillées représentent la section efficace XAS calculée pour des états dont l’énergie est inférieure au niveau de Fermi, ces états étant coupés à une énergie de 0.7 eV sous le niveau de Fermi. Dans le calcul, la largeur de convolution va de 0.3 eV à 1.5 eV.

$3d_{x^2-y^2}$ de l’atome absorbeur. Pour cette raison, les spectres ont été coupés à une énergie inférieure de 0.7 eV au niveau de Fermi, de manière à voir une partie des états occupés dans le XAS calculé. La partie du spectre se trouvant sous le niveau de Fermi est tracée en ligne tiretée.

L’accord entre théorie et expérience est globalement satisfaisant. Dans la direction $\epsilon \parallel c$, le pic A est correctement reproduit lorsqu’on coupe en-dessous du niveau de Fermi. La comparaison avec la densité d’états projetée suggère que ce pic est dû à une transition sur les orbitales p_z des atomes de chlore voisins. Ce genre de transition est similaire à ce qui a été discuté dans le cas de NiO, où le premier pic est en partie dipolaire à cause d’une transition sur les atomes d’oxygène voisins. En ce qui concerne les structures du préseuil, l’accord est beaucoup moins bon dans la direction $\epsilon \parallel ab$, où la théorie ne décrit pas correctement les pics A’ et B’, ce qui marque un échec de la description de ces excitations de basse énergie par la DFT. Par contre les pics C’ et D’ sont bien reproduits par le calcul. L’analyse de la densité d’états montre que le pic C’ est dû à une hybridation inter-site entre les orbitales 4p de l’atome absorbeur, les orbitales $2p_{x,y}$ des oxygènes et les états d du calcium. Le pic D correspond quant à lui à des états 4p du cuivre.

Dans la direction $\epsilon \parallel c$, l’épaule B est correctement reproduit, comme dans le cas de La_2CuO_4 , et correspond à une hybridation entre les orbitales 4p de l’atome absorbeur, les états d du calcium et les états p_z du chlore. On peut donc dire d’une manière générale que l’épaule observé dans le XAS au seuil K du cuivre des composés à base de cuivre peut être décrit dans une approche de champ moyen, en non comme un effet de shakeup

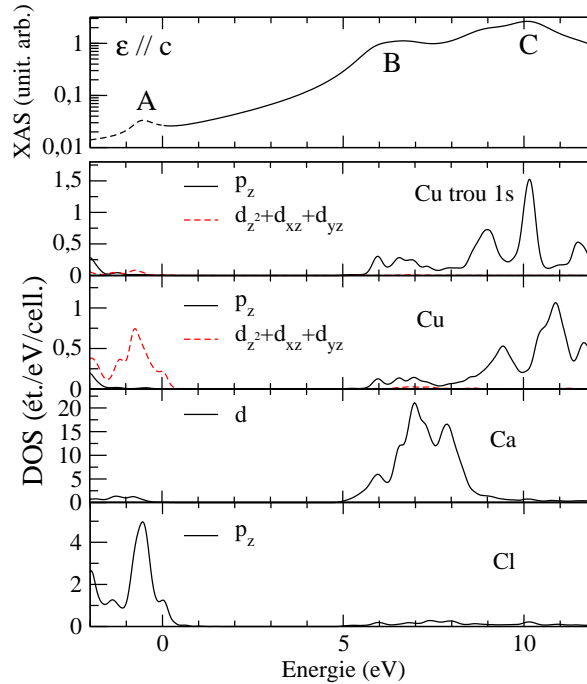


FIG. 7.10 – Comparaison entre le XAS calculé et les densités d'états projetées calculées avec un trou de cœur pour $\text{Ca}_{1.8}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$. La partie en pointillés dans le XAS représente la section efficace XAS calculée pour des états dont l'énergie est inférieure au niveau de Fermi, ces états étant coupés à une énergie de 0.7 eV sous le niveau de Fermi.

[108].

Dans la région du seuil, les doubles structures (C,E) et (E',F') sont correctement reproduites par la théorie. L'intensité du pic E' est plus importante dans la théorie que dans l'expérience. Cependant, le traitement de l'auto-absorption dans la mesure expérimentale est très sensible à la configuration de la mesure, et donc il existe une certaine incertitude quant à l'amplitude expérimentale de ce pic. Le fait que cette double structure soit reproduite par le calcul confirme le résultat obtenu dans le cas de La_2CuO_4 , à savoir que le doublement des pics au niveau du seuil peut être reproduit par des calculs de champ moyen et n'est donc pas dû au processus de shakedown comme évoqué dans la littérature [108, 173].

Cependant, dans le spectre expérimental est présent une structure additionnelle, le pic D. Ce pic est totalement absent dans le spectre calculé. Ceci suggère que ce pic est dû à des effets à N corps comme le shakeup.

7.2.6 Convolution avec la photoémission

Afin de déterminer où se situent les pics liés à l'effet shakeup, nous avons effectué la convolution entre le XAS calculé dans une approche monoparticule de La_2CuO_4 et de $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ et le spectre expérimental de photoémission (XPS) 1s d'un cuprate [3]. Comme la largeur des pics dans les spectres de photoémission est très importante, nous avons d'abord décomposé ces spectres comme une somme de gaussiennes, puis effectué une déconvolution en remplaçant les gaussiennes par des pics de Dirac dont les intensités

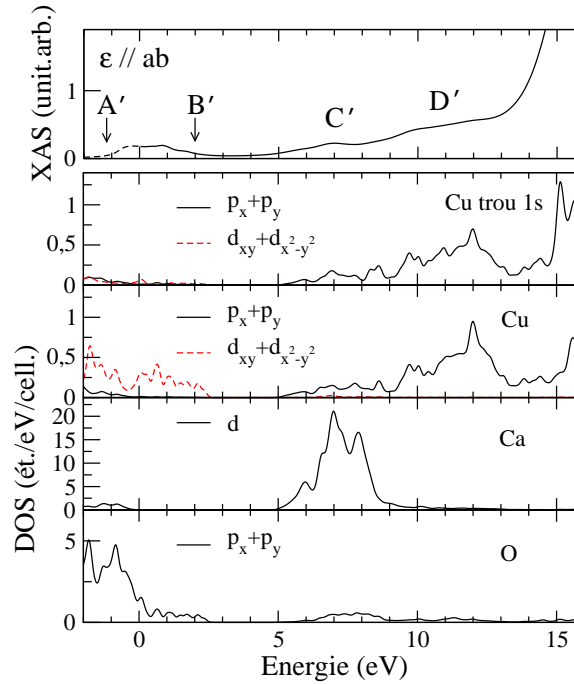


FIG. 7.11 – Comparaison entre le XAS calculé et les densités d'états projetées calculées avec un trou de cœur pour $\text{Ca}_{1.8}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$. La partie en pointillés dans le XAS représente la section efficace XAS calculée pour des états dont l'énergie est inférieure au niveau de Fermi, ces états étant coupés à une énergie de 0.7 eV sous le niveau de Fermi.

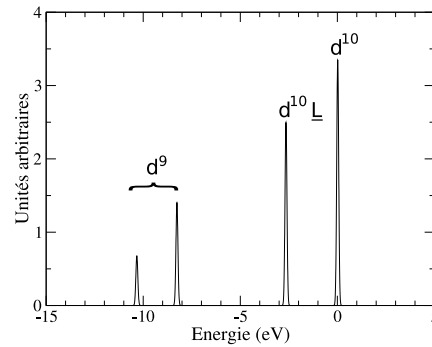


FIG. 7.12 – Spectre de photoémission 1s des cuprates après déconvolution, tel qu'utilisé pour effectuer les calculs de convolution avec le XAS calculé.

correspondent aux aires des gaussiennes (figure 7.12). Les résultats sont présentés dans les figures 7.13 et 7.14.

Dans la figure 7.13, on peut voir que le résultat est très encourageant, puisque dans direction $\epsilon \parallel c$ la convolution fait apparaître le pic D manquant attribuable aux pics de photoémission d^{10} et $d^{10}\underline{L}$, et le pic E correspond un peu mieux à l'expérience. Dans la direction $\epsilon \parallel ab$, la convolution fait apparaître un dédoublement du pic au niveau du seuil attribuable aux pics de photoémission d^{10} et $d^{10}\underline{L}$, et un tel dédoublement semble être présent dans l'expérience d'une manière moins prononcée. Cependant, l'accord global entre le spectre ainsi obtenu et le XAS expérimental n'est pas encore complètement satisfaisant. En ce qui concerne La_2CuO_4 , le résultat après convolution est moins bon que le résultat

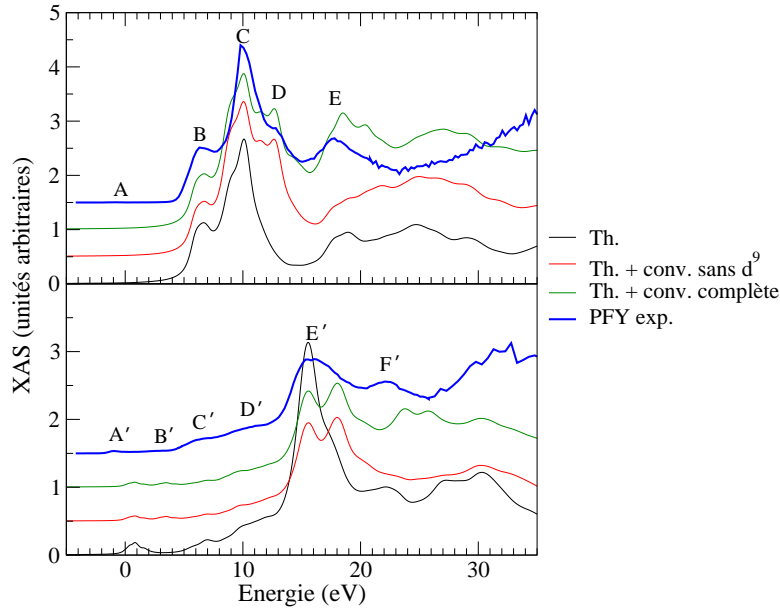


FIG. 7.13 – Résultat de la convolution de XAS calculé pour $\text{Ca}_{1.8}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ et de la photoémission $1s$ expérimentale [3] comparé à l'expérience (PFY). Les courbes « Th. + conv sans d^9 » correspondent à la convolution avec seulement une partie de la photoémission, où on a enlevé les pics $3d^9$ (voir figure 7.2). On peut voir que le dédoublement des pics C est attribuable aux états d^{10} , et que le pic D est attribuable aux états $d^{10}\underline{L}$.

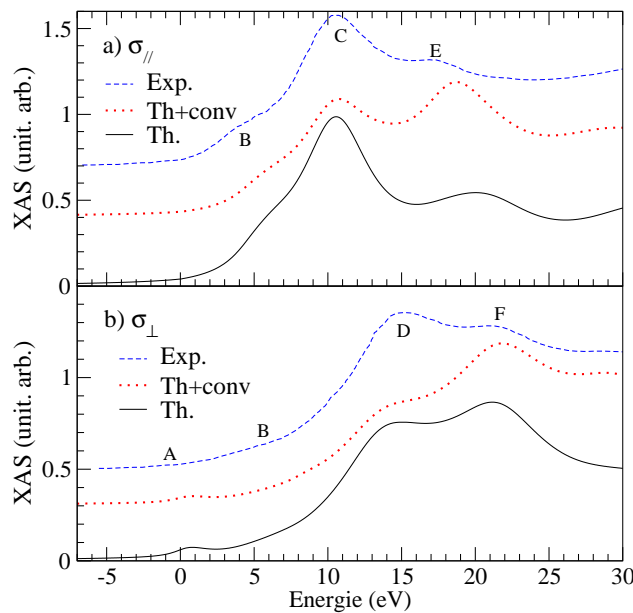


FIG. 7.14 – Résultat de la convolution de XAS calculé pour La_2CuO_4 et de la photoémission $1s$ expérimentale [3] comparé à l'expérience (PFY).

brut du calcul en champ moyen. Ceci semble contredire l'interprétation de Tolentino et al. [173] quand à la présence d'un effet shakeup dans La_2CuO_4 .

De tels résultats, bien qu'encourageants, ne donnent pas une conclusion très claire quant à la validité de la convolution. Nous allons donc étudier ce procédé pour d'autres

matériaux dans lesquels des effets de shakeup sont attendus.

7.3 CuO

7.3.1 Présentation

L'oxyde de cuivre CuO se distingue des autres oxydes de métaux de transition de la même ligne du tableau périodique par sa structure cristalline monoclinique (fig. 7.15), avec un groupe de symétrie $C/2c$ [4, 96, 203]. Les paramètres de maille sont $a = 4.6773$, $b = 3.4237$, $c = 5.1263$, $\beta = 99.722 \text{ deg}$, $u_O = 0.41883$ [96]. Le cristal est constitué d'un réseau de chaînes de plaquettes s'étendant dans deux directions différentes (fig. 7.16), chaque plaquette étant constituée d'un atome de Cu entouré de 4 atomes d'oxygène. Cette structure est donc relativement bidimensionnelle, comme dans le cas des cuprates. CuO est antiferromagnétique entre 0K et 213K, antiferromagnétique incommensurable entre 213K et 230K, et paramagnétique au-dessus [96, 203]. Pour avoir la maille élémentaire magnétique, il faut doubler la maille élémentaire non magnétique en prenant comme vecteurs de base $\vec{a}' = \vec{a} + \vec{c}$, $\vec{b}' = \vec{b}$, $\vec{c}' = \vec{a} - \vec{c}$, comme indiqué sur la fig. 7.15.

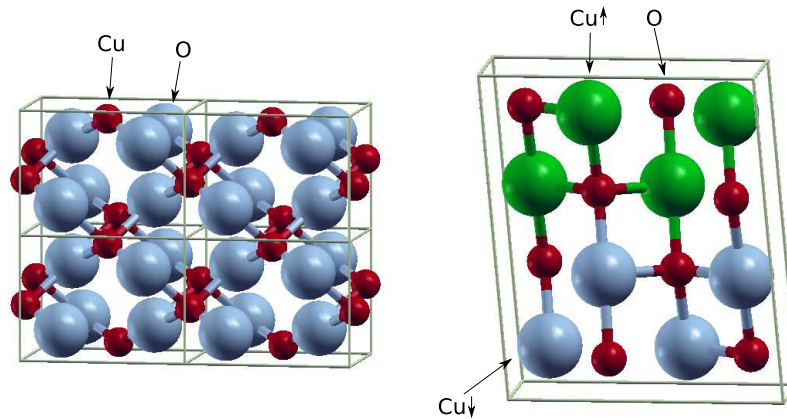


FIG. 7.15 – Structure cristalline de CuO. À droite est représentée la maille élémentaire monoclinique antiferromagnétique.

Expérimentalement, CuO est un isolant avec un gap compris entre 1.2 et 1.9 eV [78, 7, 126]. La magnétisation à 78 K est de $0.65\mu_B$ [203]. Les calculs LSDA pour CuO donnent un métal paramagnétique. Les calculs LSDA+U améliorent beaucoup la situation, puisqu'ils permettent d'obtenir un gap de 1.9eV et un moment magnétique de 0.60 à 0.66 μ_B pour $U = 7.5 \text{ eV}$ obtenu par occupation contrainte [13, 37, 197, 69].

Du fait de son faible degré de symétrie, la dépendance angulaire du spectre XAS de CuO est complexe [24, 25]. L'étude de cette dépendance angulaire a permis d'identifier le premier pic dans le préseuil du XAS au seuil K de cuivre comme étant majoritairement quadrupolaire.

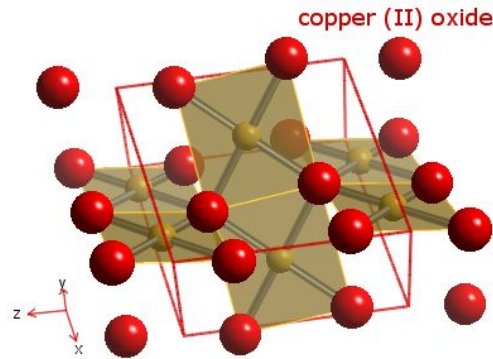


FIG. 7.16 – Structure cristalline de CuO. Les plaquettes sont représentées. Les plaquettes bout à bout forment des chaînes dans deux directions différentes.

7.3.2 Paramètres des calculs

Le spectre XAS de CuO au seuil K du cuivre a été calculé en utilisant la maille antiferromagnétique présentée dans la figure 7.15 doublée dans la direction du plus petit côté. Une grille de $3 \times 3 \times 3$ points k a été utilisée à la fois pour le calcul de la densité de charge et pour celui de la fraction continue, ainsi qu'un cutoff de 140 Ry. Les calculs ont été effectués en utilisant la fonctionnelle d'échange-corrélation PBE [145] et des pseudopotentiels conservant la norme de type Troullier-Martins. Un paramètre U calculé de 11.1 eV a été employé. La valeur de ce paramètre est assez élevée, mais en fait dans le cas de CuO l'utilisation du paramètre U n'affecte que très peu le XAS dipolaire.

Dans l'état fondamental, le cuivre se trouve en configuration $3d^9$. Lorsqu'on inclut le trou de cœur dans le calcul, l'énergie des orbitales d de l'atome absorbeur baisse et ces niveaux deviennent complètement occupés. Pour cette raison, il n'est pas possible d'effectuer un calcul de la partie quadrupolaire. Celle-ci étant très petite et sa présence n'intervenant pas dans la discussion du shakeup, nous ne présenterons que les résultats du calcul dipolaire.

La partie dipolaire du XAS a été calculée pour les mêmes polarisations que dans [24]. La configuration du cristal par rapport au faisceau incident est repérée par trois angles ϕ , θ et ψ . Ces angles correspondent aux trois rotations d'un goniomètre (figure 7.17). Dans la position $\theta = \phi = \psi = 0$, ϵ est parallèle à l'axe θ du goniomètre et à l'axe c du cristal, et le plateau porte-échantillon est orthogonal au faisceau. et parallèle à un des deux plans de chaînes de plaquettes du cristal.

Dans CuO, il y a deux atomes de cuivre inéquivalents du point de vue du XAS, mais un seul calcul de densité de charge est nécessaire car on peut déduire le XAS d'un atome en calculant le XAS pour l'autre atome avec une polarisation différente, déduite de la polarisation initiale par symétrie dans un miroir.

7.3.3 Résultats

Les résultats du calcul de XAS au seuil K du cuivre ainsi que le résultat de la convolution de ces sections efficaces calculées avec la photoémission $1s$ de CuO sont comparés à l'expérience dans la figure 7.18.

On constate une remarquable amélioration de l'accord entre la dépendance angulaire

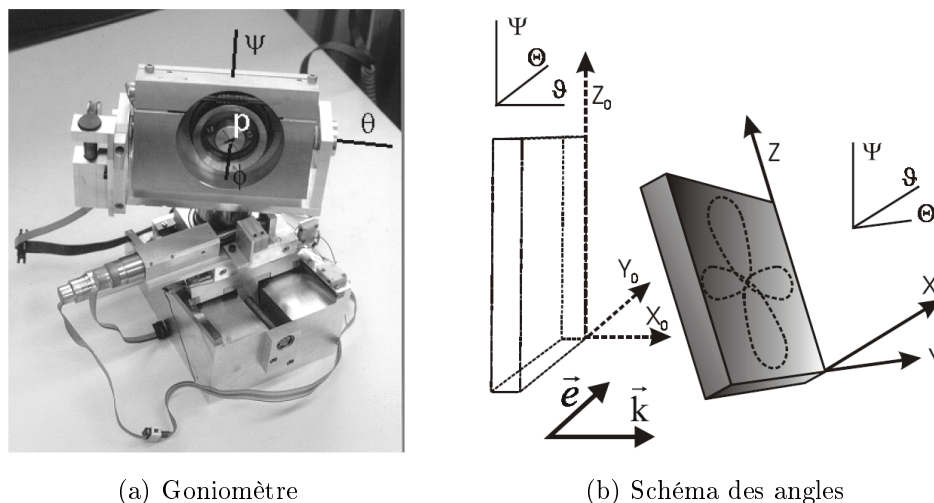


FIG. 7.17 – Signification des trois angles ϕ , θ et ψ dans les mesures de XAS de CuO. La lettre p indique la position de l'échantillon dans le goniomètre. Les images sont tirées de [23].

expérimentale et la dépendance angulaire calculée lorsqu'on ajoute la convolution par la photoémission 1s. La convolution par la photoémission à laquelle on a retiré le pic $3d^9$ ne modifie quasiment pas le spectre, il faut effectuer la convolution complète pour obtenir un spectre correct. L'épaule B est encore une fois présente dans la théorie et dans le calcul, sauf pour la direction dans laquelle ϵ est dans le plan de toutes les plaquettes. L'accord entre la théorie sans convolution et l'expérience concernant le pic B montre une nouvelle fois que ce pic est de nature monoparticule. Alors que les pics C, D, E et F ne sont pas calculés de manière complètement satisfaisante par le modèle de champ moyen (DFT), le résultat de la convolution est parfaitement en accord avec l'expérience concernant ces pics. Les pics C, D, E et F sont à la bonne énergie et avec la bonne intensité lorsqu'on applique la convolution. Ceci montre qu'il est nécessaire de tenir compte des effets à N corps pour bien rendre compte de la structure complexe au niveau du seuil.

L'accord concernant le pic G est moins satisfaisant. Ce pic est absent dans le calcul DFT, et est sur-évalué lorsqu'on applique la convolution, en plus de se trouver à une énergie trop élevée. L'écart expérimental entre les pics F et G est de 2.5 eV, alors que l'écart obtenu en utilisant la convolution est de 7 eV. Enfin, l'accord entre théorie et expérience pour les pics I et J est satisfaisant avec et sans convolution.

Tout ceci montre qu'une description du XAS pour CuO par une théorie de champ moyen est insatisfaisante, et qu'il est indispensable de tenir compte des effets à N corps de shakeup. Le résultat obtenu avec CuO est plus convaincant qu'avec les cuprates, et laisse penser que les effets de shakeup dus aux configurations $3d^9$ et $3d^{10}$ sont importants dans le XAS et peuvent bien être pris en compte à l'aide de la convolution avec la photoémission.

7.4 NiO et CoO

Dans le chapitre 6, nous avons vu qu'il existait un pic dans le XAS de NiO (le pic F) qui n'était pas expliqué par le calcul DFT. Afin de voir s'il s'agit d'un effet à N corps et si

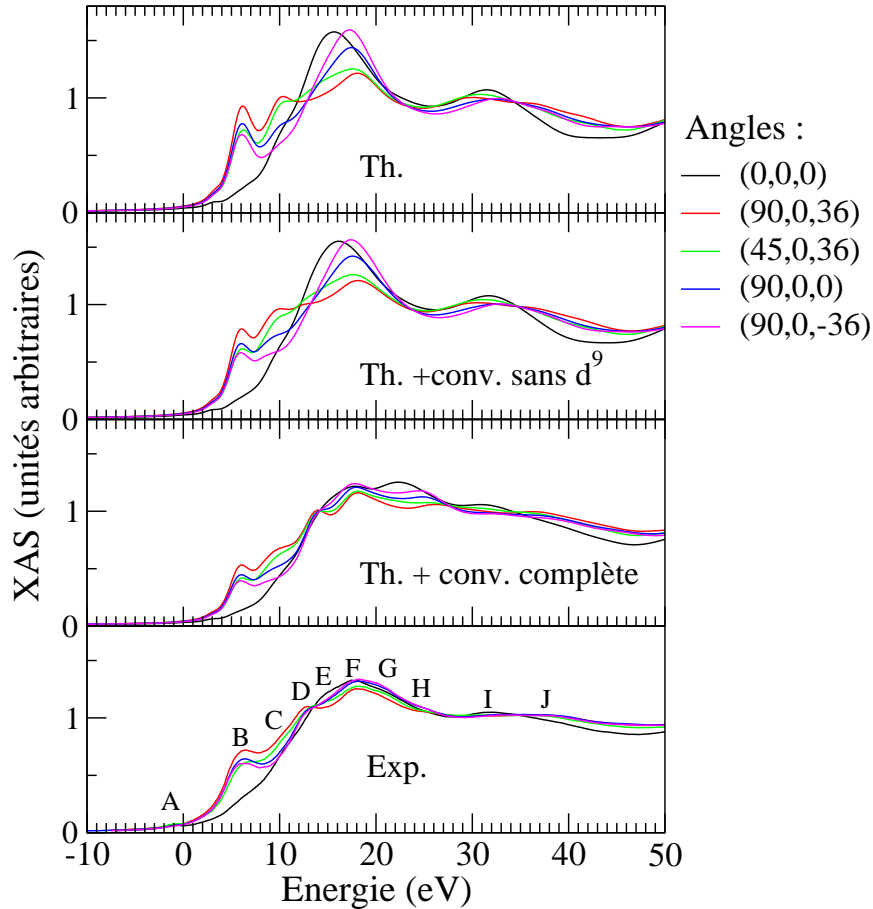


FIG. 7.18 – XAS calculé pour les différentes orientations (ϕ, θ, ψ) , résultat de la convolution avec la photoémission 1s du cuivre dans CuO et comparaison avec le XAS expérimental [24]. Dans la calcul théorique, la largeur de convolution va de 0.8 eV à 4 eV. Les courbes « Th. + conv sans d^9 » correspondent à la convolution avec seulement une partie de la photoémission, où on a enlevé le pic $3d^9$ (voir figures 7.2 et 7.19).

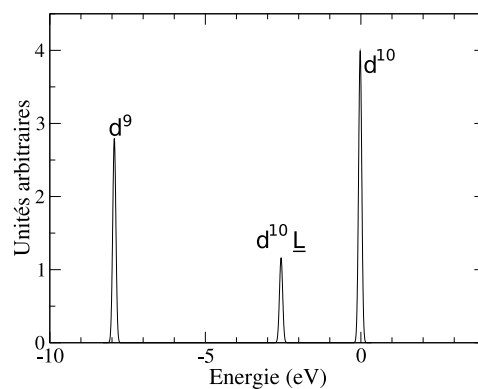


FIG. 7.19 – Spectre de photoémission 1s de CuO après déconvolution, tel qu'utilisé pour effectuer les calculs de convolution avec le XAS calculé.

cet effet peut être décrit par la formule de convolution, nous avons calculé la convolution du spectre XAS obtenu dans le calcul DFT et le spectre de photoémission. Étant donné qu'aucun spectre de photoémission 1s n'est disponible pour NiO et CoO, nous avons pris

un spectre de photoémission 3s [144] dans les deux cas. Ce spectre a été décomposé en deux gaussiennes afin d'éliminer les effets de surface. La convolution a donc été opérée avec deux pics de Dirac. Le résultat est présenté sur la figure 7.20.

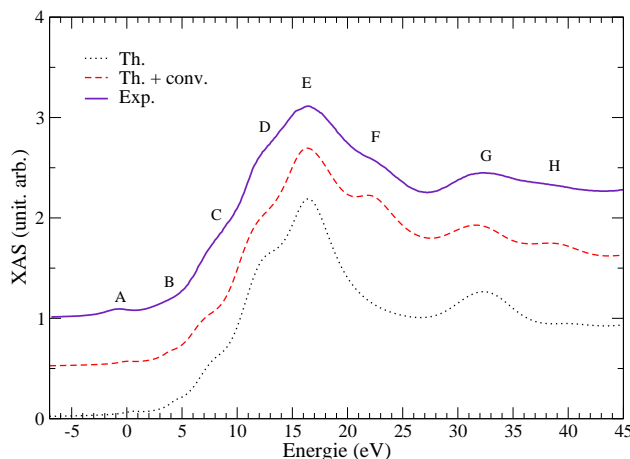


FIG. 7.20 – Résultat de la convolution du XAS calculé de NiO (partie dipolaire seule) avec la photoémission 3s [144] du nickel dans NiO, et comparaison avec l'expérience.

On peut voir qu'avec la convolution, le pic F apparaît à la bonne énergie, soit 7 eV après le maximum du seuil, ainsi qu'un autre pic (pic H). Le pic F peut donc a priori être interprété comme dû à un effet de shakeup mettant en jeu les états $3d^8$ et $3d^9\bar{L}$. Afin de confirmer ce résultat il est également intéressant de calculer le XAS au seuil K du cobalt dans CoO.

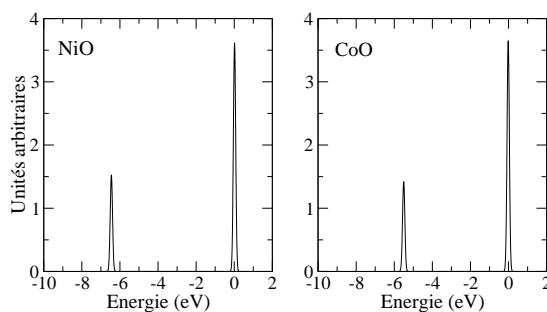


FIG. 7.21 – Fonctions correspondant à la déconvolution de la photoémission 3s de NiO et CoO[144] ayant été utilisées pour la convolution du XAS calculé.

L'oxyde de cobalt CoO a une structure cristalline et magnétique identique à NiO, avec une température de Néel de 290 K. En-dessous de cette température, CoO présente une distorsion principalement tétragonale que nous négligeons ici, et un moment magnétique de $3.9\mu_B$ par atome de cobalt [68, 97, 174, 157, 183]. Alors que les ions nickel dans NiO sont en configuration $3d^8$, les ions cobalt dans CoO sont en configuration $3d^7$ [45]. CoO est un isolant dont le gap mesuré par réflectance et photoémission vaut 2.5 eV [152, 182]. Les calculs LSDA et GGA donnent un métal [115, 192, 194, 191, 47], mais l'ajout du terme de Hubbard permet d'obtenir un isolant [13, 194, 191].

Nous avons effectué les calculs de XAS pour CoO au seuil K du cobalt avec les mêmes paramètres que pour NiO, excepté le cutoff en énergie qui vaut ici 160 Ry. Le paramètre

U calculé vaut 7.75 eV, ce qui permet d'obtenir un gap de 1.5 eV dans le calcul sans trou. Le résultat du calcul de la partie dipolaire est présenté dans la figure 7.22.

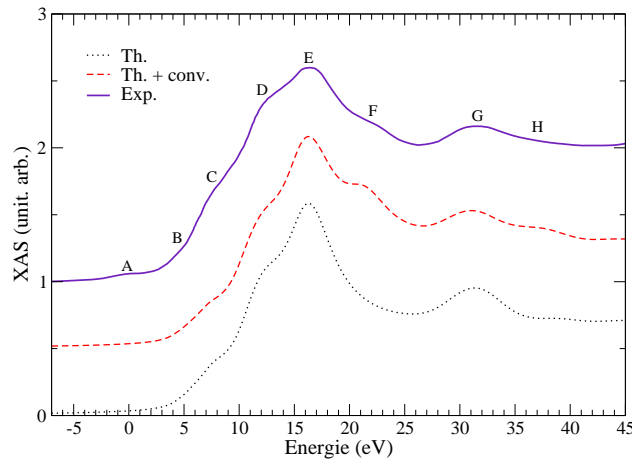


FIG. 7.22 – Résultat de la convolution du XAS calculé de CoO (partie dipolaire seule) avec la photoémission 3s [144] du cobalt dans CoO, et comparaison avec l'expérience [121].

On peut voir que le XAS théorique et expérimental de CoO est très similaire à celui de NiO. De même que pour NiO, les multiples structures du seuil sont reproduites à l'exception du pic F, qui apparaît lorsqu'on effectue la convolution. Ce pic apparaît encore une fois à l'énergie correcte, soit à 5.3 eV du maximum du seuil.

7.5 Discussion : effet du trou de coeur

Au vu de l'ensemble des résultats précédents, il semble que pour les oxydes simples NiO, CoO et CuO, la formule de convolution soit correcte. En revanche, dans le cas des cuprates et plus particulièrement de La_2CuO_4 , cette formule ne donne pas entièrement satisfaction. Il est possible que ceci soit dû au fait que les calculs de DFT décrivent moins bien les cuprates que les oxydes simples.

On peut aussi remarquer que dans le cas de NiO, pour lequel la convolution donne satisfaction, le calcul du XAS dans la région du seuil dépend très peu de la présence du trou de coeur, celle-ci n'influant que sur le préseuil, alors que dans La_2CuO_4 cet effet est important. Sur les figure 7.23 et 7.24 sont présentés les calculs avec et sans trou de coeur pour l'oxychlorure CCOC et pour CuO.

On peut voir que les calculs de XAS au seuil K du cuivre pour CuO sont très peu sensibles à la présence d'un trou de coeur. Au contraire, les calculs concernant $\text{Ca}_{1.8}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ dépendent fortement de la présence d'un trou de coeur, notamment au niveau de l'épaule dans la direction $\epsilon \parallel c$ et au niveau du seuil dans la direction $\epsilon \parallel ab$. Il semble donc que la convolution donne des résultats satisfaisants dans les systèmes où l'effet du trou de coeur est négligeable, et donne des résultats mitigés voir insatisfaisants dans les systèmes où l'effet du trou de coeur est important.

Le trou de coeur a pour effet de changer la configuration des orbitales d de l'atome absorbeur. Une partie des effets du trou de coeur sur le XAS est donc dû au changement de configuration des orbitales d. Or l'effet shakeup dépend des occupations de ces orbitales.

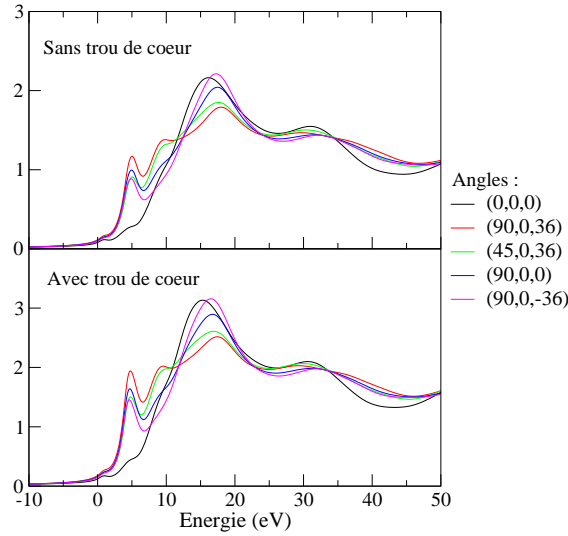


FIG. 7.23 – XAS au seuil K su cuivre calculé pour CuO, avec et sans trou de coeur.

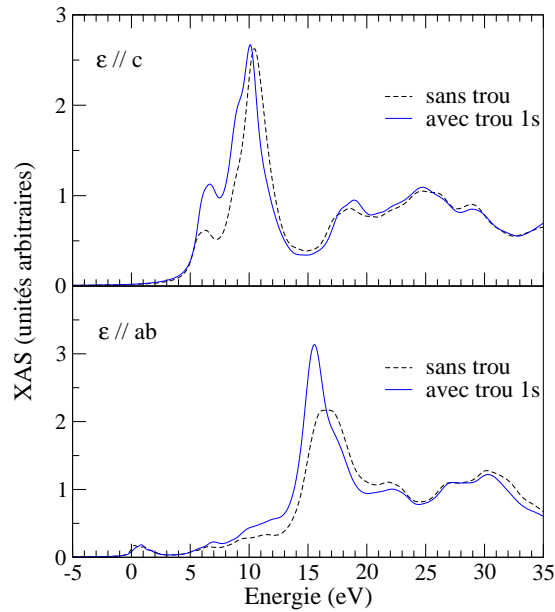


FIG. 7.24 – Sections efficaces XAS au seuil K du cuivre dans $\text{Ca}_{1.8}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ calculées avec et sans trou de coeur 1s.

Il est par conséquent possible qu'il soit nécessaire d'effectuer des calculs avec différentes occupations des orbitales d.

7.6 Conclusion

Les calculs de section efficace XAS au seuil K du cuivre dans les cuprates La_2CuO_4 et $\text{Ca}_{1.8}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ se sont révélés en bon accord avec l'expérience, mais ne donnent pas entière satisfaction. En particulier, le préseuil est incorrect dans le calcul, et dans le cas de $\text{Ca}_{1.8}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ un pic situé après le seuil visible dans l'expérience n'est pas prédit par la théorie. Nous avons utilisé la formule de convolution par la photoémission afin de rendre

compte ou non de la présence d'effet shakeup, mais sans aboutir à une conclusion claire. L'étude des oxydes simples NiO, CoO et CuO s'est révélée plus encourageante, notamment dans le cas de NiO et CoO où un pic qui était absent dans la théorie apparaît avec la convolution. Dans le cas de CuO, la dépendance angulaire obtenue avec la convolution est bien meilleure que sans celle-ci. En analysant l'effet du trou de coeur sur le XAS, on a pu voir que les matériaux pour lesquels la convolution par la photoémission donne des résultats insatisfaisants sont ceux pour lesquels l'effet du trou de coeur est important. Toutefois, on ne peut pas ici tirer de conclusion définitive, car d'autres mesures de photoémission sont nécessaires. Il serait envisageable d'effectuer des calculs DFT en imposant la configuration de l'état final.

Chapitre 8

Dichroïsme circulaire magnétique du fer et du cobalt sous pression

Le dichroïsme circulaire magnétique (XMCD) est une technique puissante d'investigation des propriétés magnétiques des matériaux. Il existe d'autres techniques de mesures, comme la mesure directe de la susceptibilité magnétique à l'aide d'un SQUID ou la diffraction de neutrons. Cependant, il existe des situations où ces dernières techniques sont inutilisables. Ainsi, pour la mesure des propriétés magnétiques des aimants moléculaires, c'est le XMCD qui est employé car la trop faible quantité de matériau synthétisé qu'on peut adsorber sur une surface ne permet pas une mesure au SQUID, et parce que la sélectivité chimique du XMCD permet de séparer le signal provenant des aimants moléculaires du signal provenant d'autres composés [124]. Le XMCD est aussi particulièrement bien adapté aux mesures de transitions de phase de matériaux sous pression comme le fer, qui passe d'une phase bcc magnétique à pression ambiante à une phase hcp non ferromagnétique à haute pression. Le montage lié à la presse et le faible volume d'échantillon en font un champ d'application privilégié pour l'usage du XMCD, étant donné que les autres techniques comme le SQUID ne sont pas applicables sous pression.

La plupart du temps, ce que recherchent les expérimentateurs est d'avoir une mesure des propriétés d'aimantation de spin des matériaux, car le moment magnétique de spin est beaucoup plus important que le moment magnétique orbital. Les mesures aux seuils L_{II} et L_{III} permettent d'avoir des informations détaillées à l'aide de plusieurs règles de sommes donnant le moment magnétique orbital et une combinaison du moment magnétique de spin et de l'opérateur T_z . Cependant, ces données expérimentales sont difficiles à interpréter à cause de la difficulté de faire des calculs pour ces seuils. En effet, la prise en compte du trou de cœur et le traitement de la corrélation électronique sont problématiques. Nous nous proposons ici de modéliser les spectres XMCD au seuil K, à l'aide d'une nouvelle méthode utilisant la décomposition des fonctions d'onde en onde planes et les pseudopotentiels. Nous discuterons de l'importance des différents termes de la section efficace et du lien entre la section efficace XMCD au seuil K et les propriétés magnétiques liées au spin.

8.1 Section efficace XMCD au seuil K et règles de sommes

Le dichroïsme magnétique circulaire est la différence entre deux sections efficaces obtenues pour deux polarisations circulaires différentes ou pour deux orientations du champ magnétique [131]. Si \mathbf{B} est le champ magnétique externe, $\sigma^+(\mathbf{B})$ (resp. $\sigma^+(-\mathbf{B})$) la section efficace mesurée avec une hélicité positive et avec le champ magnétique externe parallèle au vecteur d'onde \mathbf{k} (resp. antiparallèle), alors la section efficace XMCD est :

$$\begin{aligned}\sigma_{XMCD} &= \sigma^+(-\mathbf{B}) - \sigma^+(\mathbf{B}) \\ &= \sigma^+(-\mathbf{B}) - \sigma^-(-\mathbf{B}) \\ &= \sigma^-(\mathbf{B}) - \sigma^-(-\mathbf{B}) \\ &= \sigma^-(\mathbf{B}) - \sigma^+(\mathbf{B})\end{aligned}\quad (8.1)$$

On a ici utilisé $\sigma^+(\mathbf{B}) = \sigma^-(-\mathbf{B})$ [131], où les σ^- correspondent à une hélicité négative.

8.1.1 Règles de somme au seuil K pour le moment magnétique orbital

La section efficace XMCD au seuil K est souvent utilisée pour sonder les propriétés magnétiques des matériaux. Une règle de somme reliant l'intégrale de la section efficace XMCD au moment magnétique orbital de l'état fondamental a été établie [172, 10, 92]. Nous allons ici dériver cette règle de somme dans une approche multiélectronique.

Le spectre XMCD d'un matériau magnétique peut être dû à de multiples contributions. En effet, les termes dipolaire, quadrupolaire, dipôle-quadrupôle et dipôle-spin-orbite peuvent contribuer à la section efficace. Cependant, comme on le verra par la suite, la contribution principale provient de la section efficace dipolaire. Pour examiner ce que mesure la section efficace XMCD, nous allons reprendre l'équation 2.23 donnant le terme dipolaire dans une approche à N corps :

$$\sigma_D = \frac{4\pi^2\alpha\hbar}{\omega} \sum_f \left| \left\langle f \left| \boldsymbol{\epsilon} \cdot \sum_j \frac{1}{m} \mathbf{p}_j \right| i \right\rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

On utilise l'identité $\mathbf{p}_j = -im[H_0, \mathbf{r}_j]/\hbar$ vraie à l'ordre 0 en \mathbf{A} :

$$\sigma_D = 4\pi^2\alpha\hbar\omega \sum_f \left| \left\langle f \left| \boldsymbol{\epsilon} \cdot \sum_j \mathbf{r}_j \right| i \right\rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (8.2)$$

Nous récrivons cette section efficace en utilisant les opérateurs Ψ et Ψ^\dagger définis dans la section 2.1.3 :

$$\sigma_D = 4\pi^2\alpha\hbar\omega \sum_f \left| \left\langle f \left| \sum_\sigma \int d\mathbf{r} \Psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} \Psi_\sigma(\mathbf{r}) \right| i \right\rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (8.3)$$

Seuls les éléments de matrice impliquant la fonction d'onde de coeur de l'état initial contribuent à la section efficace. Nous introduisons les opérateurs création et annihilation

c_{nlm}^\dagger et c_{nlm} sur une base d'orbitales atomiques ψ_{nlm} définis par :

$$c_{nlm,\sigma} = \int d\mathbf{r} \psi_{nlm,\sigma}^*(\mathbf{r}) \Psi_\sigma(\mathbf{r}) \quad (8.4)$$

$$\Psi_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{nlm} \psi_{nlm,\sigma}(\mathbf{r}) c_{nlm,\sigma} \quad (8.5)$$

On choisit ces orbitales atomiques de telle sorte que pour un l fixé, la partie radiale est indépendante de m . On note $c_{1s,\sigma}$ l'opérateur d'annihilation de l'électron 1s de l'atome absorbeur dont le spin est σ . Comme seuls les éléments de matrice impliquant la fonction d'onde de coeur de l'état initial contribuent à la section efficace¹, on peut écrire :

$$\sigma_D = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_f \left| \left\langle f \left| \sum_\sigma \int d\mathbf{r} \Psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} \psi_{1s,\sigma}(\mathbf{r}) c_{1s,\sigma} \right| i \right\rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (8.6)$$

On exprime cette section efficace en fonction des opérateurs c_{nlm}^\dagger :

$$\sigma_D = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_f \left| \left\langle f \left| \sum_{nlm,\sigma} \int d\mathbf{r} c_{nlm,\sigma}^\dagger \psi_{nlm,\sigma}^*(\mathbf{r}) \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} \psi_{1s,\sigma}(\mathbf{r}) c_{1s,\sigma} \right| i \right\rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (8.7)$$

Dans le cas du XMCD, on s'intéresse à la différence de section efficace entre deux polarisations. On suppose que \mathbf{k} est selon \mathbf{e}_z et on définit les deux polarisations circulaires $\boldsymbol{\epsilon}_1$ et $\boldsymbol{\epsilon}_2$:

$$\boldsymbol{\epsilon}_1 = (\mathbf{e}_x - i\mathbf{e}_y)/\sqrt{2} \quad (8.8)$$

$$\boldsymbol{\epsilon}_2 = -(\mathbf{e}_x + i\mathbf{e}_y)/\sqrt{2} \quad (8.9)$$

Le produit $\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r}$ peut s'exprimer en fonctions des harmoniques sphériques Y_l^m :

$$\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} = \frac{4\pi}{3} r \sum_\lambda (-1)^\lambda Y_1^{-\lambda}(\boldsymbol{\epsilon}) Y_1^\lambda(\hat{\mathbf{r}}) \quad (8.10)$$

avec $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/r$. On a donc :

$$\boldsymbol{\epsilon}_1 \cdot \mathbf{r} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_1^{-1}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (8.11)$$

$$\boldsymbol{\epsilon}_2 \cdot \mathbf{r} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_1^1(\hat{\mathbf{r}}) \quad (8.12)$$

On définit les fonctions $\varphi_{nlm,\sigma}$, parties radiales de $\psi_{nlm,\sigma}$:

$$\psi_{nlm,\sigma}(\mathbf{r}) = Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}) \varphi_{nlm,\sigma}(r) \quad (8.13)$$

On a :

$$\int d\mathbf{r} \psi_{nlm,\sigma}^*(\mathbf{r}) \boldsymbol{\epsilon}_1 \cdot \mathbf{r} \psi_{1s,\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{3}} \delta_{l,1} \delta_{m,-1} \int r \varphi_{nlm,\sigma}(r) \varphi_{1s,\sigma}(r) dr \quad (8.14)$$

$$\int d\mathbf{r} \psi_{nlm,\sigma}^*(\mathbf{r}) \boldsymbol{\epsilon}_2 \cdot \mathbf{r} \psi_{1s,\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{3}} \delta_{l,1} \delta_{m,1} \int r \varphi_{nlm,\sigma}(r) \varphi_{1s,\sigma}(r) dr \quad (8.15)$$

¹ ceci est exact dans l'approximation où l'on néglige l'interaction électron-électron dans le niveau de coeur

En notant $\beta_{nlm,\sigma} = \int r \varphi_{nlm,\sigma}(r) \varphi_{1s,\sigma}(r) dr$, on obtient :

$$\begin{aligned} \sigma_{XMCD} &= \sigma_D(\epsilon_1) - \sigma_D(\epsilon_2) \\ &= \frac{4\pi^2}{3} \alpha \hbar \omega \sum_f \left\{ \left| \sum_{n,\sigma} \beta_{n1-1,\sigma} \langle f | c_{n1-1,\sigma}^\dagger c_{1s,\sigma} | i \rangle \right|^2 \right. \\ &\quad \left. - \left| \sum_{n,\sigma} \beta_{n11,\sigma} \langle f | c_{n11,\sigma}^\dagger c_{1s,\sigma} | i \rangle \right|^2 \right\} \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (8.16)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{4\pi^2}{3} \alpha \hbar \omega \sum_f \sum_{n,\sigma} \sum_{n',\sigma'} \left\{ \beta_{n1-1,\sigma}^* \beta_{n'1-1,\sigma'} \langle i | c_{1s,\sigma}^\dagger c_{n1-1,\sigma} | f \rangle \langle f | c_{n'1-1,\sigma'}^\dagger c_{1s,\sigma'} | i \rangle \right. \\ &\quad \left. - \beta_{n11,\sigma}^* \beta_{n'11,\sigma'} \langle i | c_{1s,\sigma}^\dagger c_{n11,\sigma} | f \rangle \langle f | c_{n'11,\sigma'}^\dagger c_{1s,\sigma'} | i \rangle \right\} \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (8.17)$$

Nous allons maintenant utiliser l'identité suivante :

$$\sum_f \int_0^\infty d\hbar\omega |f\rangle \langle f| \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) = \mathbb{1}_N - |i\rangle \langle i| \quad (8.18)$$

où $\mathbb{1}_N$ est l'opérateur identité du sous-espace vectoriel des états à N électrons. Les deux termes correspondant à $|i\rangle \langle i|$ lors de la substitution dans l'équation 8.17 sont nuls car par exemple $\langle i | c_{1s,\sigma}^\dagger c_{n11,\sigma} | i \rangle = -\langle i | c_{n11,\sigma} c_{1s,\sigma}^\dagger | i \rangle = 0$, puisque les niveaux de cœur sont occupés dans l'état fondamental. On obtient alors :

$$\begin{aligned} \int_0^\infty d\hbar\omega \frac{\sigma_{XMCD}}{\hbar\omega} &= \frac{4\pi^2}{3} \alpha \sum_{n,\sigma} \sum_{n',\sigma'} \left\{ \beta_{n1-1,\sigma}^* \beta_{n'1-1,\sigma'} \langle i | c_{1s,\sigma}^\dagger c_{n1-1,\sigma} c_{n'1-1,\sigma'}^\dagger c_{1s,\sigma'} | i \rangle \right. \\ &\quad \left. - \beta_{n11,\sigma}^* \beta_{n'11,\sigma'} \langle i | c_{1s,\sigma}^\dagger c_{n11,\sigma} c_{n'11,\sigma'}^\dagger c_{1s,\sigma'} | i \rangle \right\} \end{aligned} \quad (8.19)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{4\pi^2}{3} \alpha \sum_{n,\sigma} \sum_{n',\sigma'} \left\{ \beta_{n1-1,\sigma}^* \beta_{n'1-1,\sigma'} \langle i | c_{n1-1,\sigma} c_{n'1-1,\sigma'}^\dagger | i \rangle \right. \\ &\quad \left. - \beta_{n11,\sigma}^* \beta_{n'11,\sigma'} \langle i | c_{n11,\sigma} c_{n'11,\sigma'}^\dagger | i \rangle \right\} \end{aligned} \quad (8.20)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{4\pi^2}{3} \alpha \sum_{n,\sigma} \sum_{n',\sigma'} \left\{ \beta_{n1-1,\sigma}^* \beta_{n'1-1,\sigma'} \langle i | \delta_{nn'} \delta_{\sigma\sigma'} - c_{n'1-1,\sigma'}^\dagger c_{n1-1,\sigma} | i \rangle \right. \\ &\quad \left. - \beta_{n11,\sigma}^* \beta_{n'11,\sigma'} \langle i | \delta_{nn'} \delta_{\sigma\sigma'} - c_{n'11,\sigma'}^\dagger c_{n11,\sigma} | i \rangle \right\} \end{aligned} \quad (8.21)$$

En remarquant que $\beta_{n11,\sigma} = \beta_{n1-1,\sigma} = \beta_{n,\sigma}$, on obtient :

$$\int_0^\infty d\hbar\omega \frac{\sigma_{XMCD}}{\hbar\omega} = \frac{4\pi^2}{3} \alpha \sum_{n,\sigma} \sum_{n',\sigma'} \beta_{n,\sigma} \beta_{n',\sigma'} \langle i | -c_{n'1-1,\sigma'}^\dagger c_{n1-1,\sigma} + c_{n'11,\sigma'}^\dagger c_{n11,\sigma} | i \rangle \quad (8.22)$$

Les états $c_{n1\pm 1,\sigma} | i \rangle$ et $c_{n'1\pm 1,\sigma'} | i \rangle$ étant orthogonaux pour $n \neq n'$ ou $\sigma \neq \sigma'$, on obtient :

$$\int_0^\infty d\hbar\omega \frac{\sigma_{XMCD}}{\hbar\omega} = \frac{4\pi^2}{3} \alpha \sum_{n,\sigma} \beta_{n,\sigma}^2 \langle i | -c_{n1-1,\sigma}^\dagger c_{n1-1,\sigma} + c_{n11,\sigma}^\dagger c_{n11,\sigma} | i \rangle \quad (8.23)$$

On introduit les opérateurs² $L_{z,nl,\sigma}$:

$$L_{z,nl,\sigma} = \sum_m m c_{nlm,\sigma}^\dagger c_{nlm,\sigma} \quad (8.24)$$

L'opérateur de moment cinétique orbital L_z s'écrit :

$$L_z = \sum_{n,l,m,\sigma} m c_{nlm,\sigma}^\dagger c_{nlm,\sigma} = \sum_{n,l,\sigma} L_{z,nl,\sigma} \quad (8.25)$$

On a alors :

$$\int_0^\infty d\hbar\omega \frac{\sigma_{XMCD}}{\hbar\omega} = \frac{4\pi^2}{3} \alpha \sum_{n,\sigma} \beta_{n,\sigma}^2 \langle i | L_{z,n1,\sigma} | i \rangle \quad (8.26)$$

L'intégrale de la section efficace XMCD divisée par l'énergie est donc représentative d'une partie du moment cinétique orbital de l'état fondamental du cristal. Si au lieu de considérer la partie dipolaire de la section efficace XMCD on avait considéré la partie quadrupolaire, on aurait utilisé [92] :

$$\frac{1}{2\sqrt{2}}(x \pm iy)z = \mp \sqrt{\frac{\pi}{15}} r^2 Y_2^{\pm 1}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (8.27)$$

à la place de l'équation 8.10. La partie quadrupolaire de la section efficace XMCD mesure donc la partie du moment magnétique orbital liée à $Y_2^{\pm 1}$.

Dans l'équation 8.26, on peut remarquer que les $\beta_{n,\sigma}$ représentent en fait les éléments de matrice de la section efficace d'absorption. En effet, la section efficace d'absorption s'écrit dans l'approximation dipolaire et dans une approche monoparticule :

$$\sigma_{XAS} = 4\pi^2 \alpha \hbar\omega \sum_f |\langle f | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (8.28)$$

En assimilant les états finals $|f\rangle$ à des états 4p localisés sur l'atome absorbeur, la section efficace isotrope s'écrit :

$$\sigma_{XAS,iso} \simeq \frac{1}{3} 4\pi^2 \alpha \hbar\omega \frac{1}{3} \sum_{f=4p} \beta_{4p,\sigma}^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (8.29)$$

Un facteur 1/3 vient des harmoniques sphériques, et un autre facteur 1/3 vient du fait que pour chaque direction de $\boldsymbol{\epsilon}$, seul 1/3 des orbitales p est concerné par la somme. On suppose que dans l'état fondamental les états 4p sont remplis avec $n_e l$ électrons et on note $h = 6 - n$ le nombre de trous dans les états 4p. En intégrant sur la plage d'énergie correspondant aux états vides 4p, on obtient :

$$\int \frac{\sigma_{XAS,iso}(\hbar\omega)}{\hbar\omega} d\hbar\omega \simeq \frac{4\pi^2 \alpha \hbar\omega}{9} \beta_{4p}^2 h \quad (8.30)$$

On peut donc interpréter l'équation 8.26 sous la forme suivante plus adaptée à l'expérience³ :

$$\frac{\int_0^\infty d\hbar\omega \frac{\sigma_{XMCD}}{\hbar\omega}}{3 \int_0^{E_{max\ 4p}} d\hbar\omega \frac{\sigma_{XAS,iso}}{\hbar\omega}} = \frac{\langle i | L_{z,4p} | i \rangle}{h} \quad (8.31)$$

²On omet ici le facteur \hbar

³On ne considère ici que les états 4p à cause de la décroissance exponentielle avec n des coefficients $\beta_{n,\sigma}$

On retrouve la formule communément utilisée⁴ [172, 10] pour un niveau de valence l comportant n_{el} électrons dans l'état fondamental :

$$\frac{\int(\sigma_{-1} - \sigma_1)}{\int(\sigma_1 + \sigma_0 + \sigma_{-1})} = \frac{\langle i|L_z|i\rangle}{lh} \quad (8.32)$$

où $h = 4l + 2 - n$ est le nombre de trous dans la couche l , $\sigma_{-1} = \sigma_{XAS}(\epsilon_1)$, $\sigma_1 = \sigma_{XAS}(\epsilon_2)$ et $\sigma_0 = \sigma_{XAS}(\epsilon \parallel z)$.

La règle de somme de l'équation 8.26 comporte une importante limitation. En effet, celle-ci requiert d'intégrer jusqu'à l'infini, ce qui n'est expérimentalement pas possible. Dans la formule 8.31 qui est applicable à l'expérience, il est de plus difficile d'estimer le dénominateur avec précision. Nous reviendrons sur ces points par la suite. L'intégration dans ce calcul part de $\hbar\omega = 0$, mais en réalité le fait que nous ayons introduit l'opérateur $c_{1s,\sigma}$ dans l'équation 8.6 fait qu'on ne considère que le seuil K. La borne inférieure d'intégration est donc en pratique l'énergie où l'on commence à avoir un signal au seuil K. De plus, le fond correspondant au signal des autres seuils est retiré dans les données expérimentales, ce qui correspond toujours à cette approximation.

8.1.2 Règles de somme pour le spin

Nous avons vu qu'il existe une règle de somme reliant l'intégrale de la section efficace XMCD au moment magnétique orbital. Une autre règle de somme reliant le moment magnétique de spin S_z et le dipôle T_z à la section efficace XMCD au seuil L_{II-III} a été établie [31, 30]. L'opérateur T est défini par :

$$\mathbf{T} = \sum_i (\mathbf{s}_i - 3\mathbf{r}_i(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{s}_i)/r_i^2) \quad (8.33)$$

La règle de somme au seuil L_{II-III} donne $\langle S_z \rangle + \frac{7}{2}\langle T_z \rangle$. Elle tire parti du splitting dû à l'interaction spin-orbite dans le niveau de cœur, et n'est donc pas applicable dans le cas du seuil K. En général, le terme $\frac{7}{2}\langle T_z \rangle$ est négligé, mais cette approximation n'est pas toujours possible et peut donner lieu à des erreurs [187]. Même sans cette approximation, l'erreur obtenue avec cette règle de somme est de l'ordre de 15% [146]. Dans le cas du seuil $M_{4,5}$, il existe des règles de somme donnant séparément S_z et T_z [31].

8.1.3 Lien entre le moment magnétique orbital et le moment magnétique de spin

Dans la plupart des matériaux comme le fer ou le cobalt, le moment magnétique orbital ne représente que quelques pour cent du moment magnétique de spin. Lorsqu'on veut sonder les propriétés magnétiques d'un matériau par le XMCD au seuil K, on recherche la plupart du temps à avoir une idée du moment magnétique de spin et non du moment magnétique orbital.

Comme cela a été présenté précédemment, le XMCD au seuil K mesure le moment magnétique des orbitales p localisées sur l'atome absorbeur. Il a été montré [92] que dans le cas du fer, si l'on supprime le couplage spin-orbite sur les orbitales 3d des atomes

⁴un signe moins peut apparaître selon la convention particulière utilisée pour l'opérateur L_z .

entourant l'atome absorbeur, le signal XMCD est supprimé. Cela montre que le moment magnétique orbital des états p est induit par le moment magnétique des orbitales d .

Le terme d'interaction spin-orbite du hamiltonien peut se récrire dans le cas d'un électron dans un atome à symétrie sphérique :

$$\frac{\mu_B}{\hbar m e c^2 r} \frac{\partial V}{\partial r} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (8.34)$$

Dans les métaux de transition, le magnétisme est porté par les électrons $3d$. C'est le remplissage plus ou moins complet des différentes orbitales $3d$ par les spins hauts et bas qui détermine l'aimantation. Le terme d'interaction spin-orbite couple une propriété magnétique liée au spin au moment magnétique orbital, ici celui des orbitales $3d$. Pour chaque valeur du spin, le terme d'interaction spin-orbite décale les bandes en fonction de leur moment magnétique orbital. Dans le cas du fer, du nickel et du cobalt, les bandes de spin majoritaire sont occupées, et ne contribuent donc pas au moment magnétique orbital. Par contre, les bandes du spin minoritaire sont partiellement vides, et la différence d'occupation entre les orbitales ayant un nombre quantique magnétique m différent, provoquée par le décalage en énergie dû au terme spin-orbite, donne lieu à une aimantation orbitale sur les niveaux $3d$. On peut donc s'attendre à ce que les propriétés de magnétisme orbitaire soient corrélées au magnétisme de spin, ce qui est effectivement vérifié [54].

L'interprétation du signal XMCD à l'aide de la théorie de la diffusion multiple conforte cette interprétation, puisque dans cette vision une partie du signal XMCD est dû à l'interaction spin-orbite des orbitales d des atomes voisins de l'atome absorbeur [27]. Dans le cas du seuil K du fer, le premier pic du signal XMCD a été interprété dans le cadre de la diffusion multiple comme provenant d'une transition inter-site sur les orbitales $3d$ des atomes voisins de l'atome absorbeur [26].

8.2 Calcul des sections efficaces XMCD

8.2.1 Implémentation du terme spin-orbite dans le calcul de la section efficace

Afin d'effectuer des calculs de XMCD, il est nécessaire d'inclure dans le hamiltonien le terme d'interaction spin-orbite. Dans la mesure où nous utilisons des pseudopotentiels, il est nécessaire d'avoir recours à une reconstruction pour obtenir les quantités all-electron, comme discuté dans le chapitre 4. Dans notre cas, nous négligeons le champ magnétique externe, de sorte que la reconstruction GIPAW (Gauge Invariant PAW) [147] se résume à la reconstruction PAW [22]. On néglige également les termes relativistes autres que le terme spin-orbite (Zeeman...).

Si l'on effectue un calcul all-electron, on obtient un hamiltonien all-electron H et un potentiel all-electron V . Lors d'un calcul avec des pseudopotentiels, l'espace est divisé entre les régions de coeur proches des noyaux atomiques, qui sont des sphères de rayon $r_{p,\mathbf{R}}$ centrées autour des noyaux situés en \mathbf{R} et les régions interstitielles situées à l'extérieur de ces sphères. La reconstruction PAW transforme les fonctions d'onde de valence pseudo en fonctions d'onde de valence all-electron. A l'extérieur des régions d'augmentation (les régions de coeur), les fonctions d'onde pseudo et all-electron sont identiques, de même que

les potentiels all-electron et pseudo. A l'extérieur des régions d'augmentation, le terme spin-orbite du hamiltonien se résume donc à son expression all-electron [166] :

$$H_{SO} = \frac{e\hbar}{4m^2c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V_{SCF} \times \mathbf{p}) \quad (8.35)$$

où V_{SCF} est le potentiel auto-cohérent DFT all-electron. A l'intérieur de la région de reconstruction, le hamiltonien DFT pseudo s'écrit :

$$\tilde{H} = \tilde{H}^{(0)} + \tilde{H}_{SO} \quad (8.36)$$

avec :

$$\tilde{H}^{(0)} = \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + \tilde{V}_{ps} + \tilde{V}_{\mathbf{R}}^{NL} \quad (8.37)$$

où \tilde{V}_{ps} et $\tilde{V}_{\mathbf{R}}^{NL}$ sont respectivement les parties locale comprenant les effets auto-cohérents des électrons de valence ⁵ et non locale du pseudopotentiel dans la forme séparable de Kleinman-Bylander⁶ [105]. On obtient le terme spin-orbite pseudo \tilde{H}_{SO} par la transformation suivante [22] :

$$\tilde{H}_{SO} = \mathcal{T}^\dagger H_{SO} \mathcal{T} \quad (8.38)$$

avec :

$$\mathcal{T} = \mathbb{1} + \sum_{\mathbf{R},n} [|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle - |\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle] \langle \tilde{p}_{\mathbf{R},n}| \quad (8.39)$$

Les fonctions $\phi_{\mathbf{R},n}$ et $\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}$ sont respectivement les ondes partielles all-electron et pseudo centrées sur le site atomique \mathbf{R} , et les $\langle \tilde{p}_{\mathbf{R},n}|$ sont les projecteurs PAW [22] qui vérifient $\langle \tilde{p}_{\mathbf{R},n} | \tilde{\phi}_{\mathbf{R}',n'} \rangle = \delta_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} \delta_{n,n'}$. On obtient alors le terme spin-orbite pseudo à l'intérieur des régions de reconstruction [33] :

$$\tilde{H}_{SO} = \frac{e\hbar}{4m^2c^2} \left[\boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla \tilde{V}_{ps} \times \mathbf{p}) + \sum_{\mathbf{R}} F_{\mathbf{R}}^{NL} \right] \quad (8.40)$$

Les termes de reconstruction $F_{\mathbf{R}}^{NL}$ sont :

$$F_{\mathbf{R}}^{NL} = \sum_{\mathbf{R},n,m} |\tilde{p}_{\mathbf{R},n}\rangle \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{f}_{\mathbf{R},n,m} \langle \tilde{p}_{\mathbf{R},m}| \quad (8.41)$$

avec :

$$\mathbf{f}_{\mathbf{R},n,m} = \langle \phi_{\mathbf{R},n} | \nabla V_{AE}^{atom} \times \mathbf{p} | \phi_{\mathbf{R},m} \rangle - \langle \tilde{\phi}_{\mathbf{R},n} | \nabla \tilde{V}_{ps}^{atom} \times \mathbf{p} | \tilde{\phi}_{\mathbf{R},m} \rangle \quad (8.42)$$

où V_{AE}^{atom} est le potentiel atomique all-electron, supposé identique à V_{SCF} (à une constante près) à l'intérieur des régions de reconstruction, et où \tilde{V}_{ps}^{atom} est le potentiel autocohérent atomique local, supposé identique à \tilde{V}_{ps} à l'intérieur de la région de reconstruction.

A la différence des autres méthodes pour le calcul du XMCD [186, 26] qui sont des calculs de diffusion multiple, la présente implémentation utilise donc les pseudopotentiels, le formalisme PAW de reconstruction et une base d'ondes planes. Une telle méthode permet de relaxer les structures, ce qui peut avoir un effet important dans le cas du calcul

⁵comme le terme de Hartree, le terme d'échange-corrélation...

⁶Notre implémentation se limite aux pseudopotentiels conservant la norme et sous forme séparable de Kleinman-Bylander.

de la section efficace d'une impureté dans un cristal [103], et ne comporte aucun paramètre libre.

Dans la présente implémentation du terme spin-orbite du hamiltonien, nous avons utilisé l'approximation collinéaire⁷, qui consiste à remplacer σ par $\sigma_z e_z$. Cette approximation peut se comprendre dans le cas du XMCD, où l'on applique un champ magnétique externe qui polarise les spins dans une direction. Ici nous ne tenons pas compte de la valeur du champ magnétique externe, mais seulement de son orientation. Le champ magnétique n'entre pas dans le calcul, nous utilisons seulement le terme d'interaction spin-orbite dans l'approximation collinéaire.

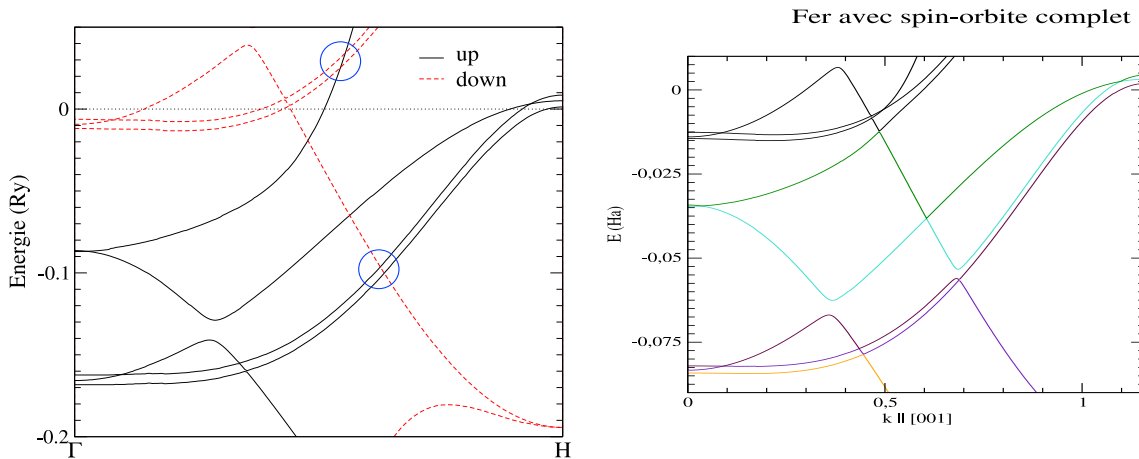


FIG. 8.1 – Bandes calculées du fer dans la direction [001] en tenant compte du couplage spin-orbite. A gauche se trouve notre calcul effectué avec l'approximation collinéaire, et à droite se trouve un calcul effectué sans cette approximation [1]. Les points où des bandes de spin opposés se croisent sont entourés par des cercles. En ces points, les bandes se croisent dans le calcul avec l'approximation collinéaire, mais s'évitent sans cette approximation.

L'effet de l'approximation collinéaire est visible sur les calculs de bandes (figure 8.1). En effet, dans l'approximation collinéaire, les bandes de spins opposés se croisent. Ce n'est pas le cas dans les calculs effectués avec le couplage spin-orbite complet, dans lesquels le spin peut changer le long d'une bande [6, 149]. Néanmoins, comme nous le verrons, l'approximation collinéaire est une bonne approximation dans le cas du XMCD.

8.2.2 Symétries

En l'absence de brisure de la symétrie de renversement du temps, la section efficace XMCD est nulle, car les fonctions d'onde sont alors réelles. Cependant, l'expression retenue pour le terme d'interaction spin-orbite [33] permet de garder la symétrie d'inversion lors du calcul de la densité de charge, étant donné qu'il n'y a pas de corrections sur la densité de charge à l'ordre un lorsqu'on ajoute le terme de spin-orbite. Aucune symétrie n'est utilisée lors du calcul de la fraction continue.

⁷ cependant le formalisme est facilement généralisable au cas non collinéaire.

8.2.3 Détail des calculs pour le fer et le cobalt

Les calculs ont été effectués avec des pseudopotentiels du type Troullier-Martins conservant la norme [176]. Les états de semi-cœur 3s et 3p ont été traités comme des états de valence. La fonctionnelle d'échange-corrélation PBE [145] (qui est du type GGA, generalized gradient approximation) a été utilisée pour le fer et le cobalt, ainsi que la fonctionnelle LDA (local density approximation) dans le cas du fer. Les cutoffs en énergie sont de 160 Ry pour le fer et le cobalt. Dans les deux cas, les calculs ont été effectués sur des supermailles $2 \times 2 \times 2$. Dans le cas du fer (resp. cobalt), des grilles uniformes de $5 \times 5 \times 5$ (resp. $8 \times 8 \times 8$) points k pour la densité de charge et de $12 \times 12 \times 12$ points k pour la fraction continue ont été utilisées. Les paramètres de maille sont tirés de la réf. [125] pour le fer et de la réf. [15] pour le cobalt.

Les termes dipolaire (éq. 3.27) et quadrupolaire (éq. 3.36) de la section efficaces ont été calculés, ainsi que le terme d'interférence dipôle-spin-orbite (éq. 3.51), qui s'est révélé être complètement négligeable et n'a pas été représenté.

8.2.4 Application à l'étude du fer sous pression

Transition bcc-hcp

A pression et température ordinaires, le fer est sous la forme bcc. Lorsque la pression augmente, il se produit une transition de phase structurale et magnétique autour de 12 GPa (figure 8.2). Cette transition, dont le mécanisme est encore mal connu, a été étudiée à l'aide du XMCD [127, 19, 94, 93]. Des études théoriques ont permis de rendre compte avec succès de la pression à laquelle se produit cette transition [53, 122, 134, 175], montrant que l'emploi d'une fonctionnelle de type GGA est nécessaire, alors que les calculs LDA donnent de mauvais résultats [38], puisqu'ils prévoient une phase fcc non magnétique à pression nulle. La transition bcc-hcp présente une hystérésis observée expérimentalement [170, 18, 190], et décrite par certains modèles [190, 53, 59, 100] comme par exemple des études ab initio de chemins réactionnels. Le fer devient en outre supraconducteur sous pression entre 15 et 30 GPa, dans la phase hcp [163]. Le diagramme de phase du fer est reproduit dans la figure 8.2.

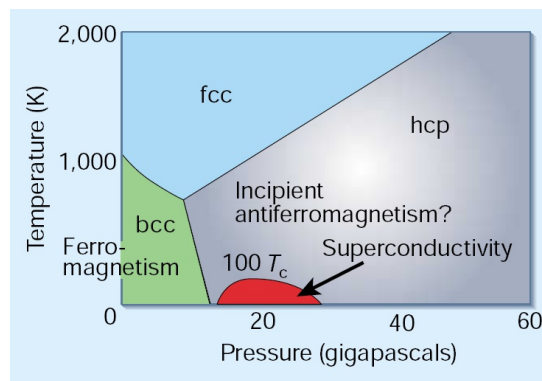


FIG. 8.2 – Diagramme de phase du fer [161].

Importance de l'anisotropie

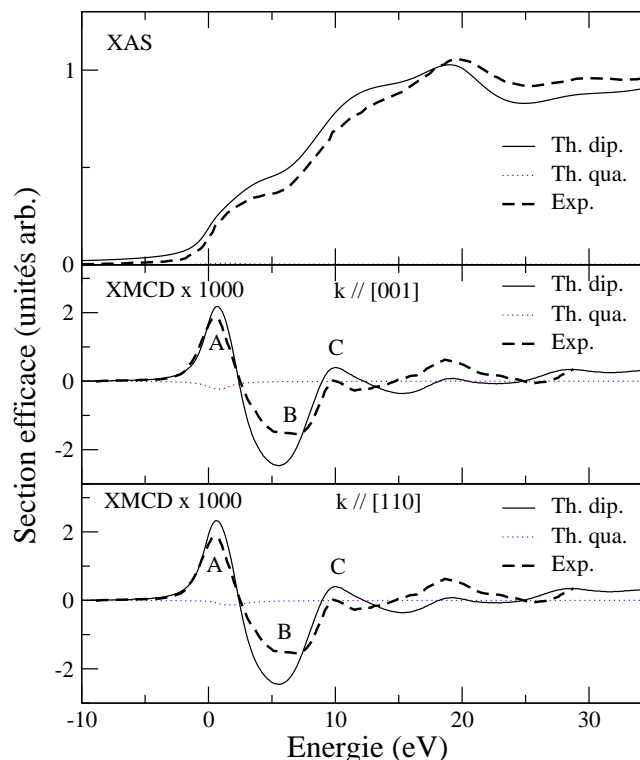


FIG. 8.3 – Section efficaces XAS et XMCD calculées et expérimentales [127, 19] du fer bcc à 0 GPa. Les mesures expérimentales ont été effectuées sur un échantillon polycristalin. La section efficace XMCD a été calculée pour deux directions différentes de \mathbf{k} et \mathbf{B} . Comme le montre cette figure, l'anisotropie est négligeable dans la partie dipolaire. La largeur de convolution varie de 1 eV à 4 eV.

Les expériences de dichroïsme magnétique circulaire sont en général effectuées avec des matériaux polycristallins. Cela signifie que pour calculer la section efficace XMCD, il faut faire une moyenne sur toutes les orientations possibles du cristal. La situation est plus compliquée qu'en l'absence de champ magnétique externe, car l'analyse habituelle de la dépendance angulaire n'est plus valable. En effet, le cristal ne réagit pas de la même manière aux différentes orientations du champ magnétique. Il existe des directions pour lesquelles l'aimantation est plus facile à obtenir. On appelle ces directions « axes faciles d'aimantation ». Dans le cas du fer il s'agit des axes parallèles aux arêtes du cube [130].

Il est donc important d'évaluer l'anisotropie dans les mesures de XMCD. Il a été dit dans la littérature que cette anisotropie est négligeable [186]. C'est ce que nous nous proposons de vérifier.

Dans la figure 8.3, on peut voir que la section efficace XAS calculée reproduit bien la section efficace expérimentale. Les différentes structures du seuil sont correctement reproduites, avec des énergies et des intensités correctes. L'épaule visible à une énergie de 4 eV au-dessus du niveau de Fermi a par le passé été attribué à des transitions inter-sites sur les orbitales 3d des atomes de fer voisins de l'atome absorbeur [93]. L'analyse de la comparaison entre le XAS et la densité d'états projetée (figure 8.4) permet de dire que ce n'est pas entièrement le cas : seule la partie du XAS comprise entre 0 eV et 2 eV peut

être attribuée à de telles transitions.

On peut voir que la section efficace XMCD ne dépend que très faiblement de l'orientation du cristal par rapport au faisceau incident et au champ magnétique, les deux étant parallèles. Seule la partie quadrupolaire présente une forte dépendance angulaire, mais elle apparaît beaucoup plus petite que la section efficace XMCD dipolaire. De plus la partie quadrupolaire n'est présente que dans une petite partie du spectre XMCD : la zone du pic A, qui correspond à la position des orbitales 3d. Le rapport entre la partie dipolaire XMCD et la partie quadrupolaire XMCD est de l'ordre de 10, contre un rapport de l'ordre de 100 pour le XAS. Par conséquent l'importance relative de la partie quadrupolaire est plus grande dans le XMCD que dans rapport le XAS. Cette faible intensité de la partie quadrupolaire par rapport à la partie dipolaire dans le spectre XMCD confirme des calculs précédents [92]. Par la suite, la partie quadrupolaire sera négligée.

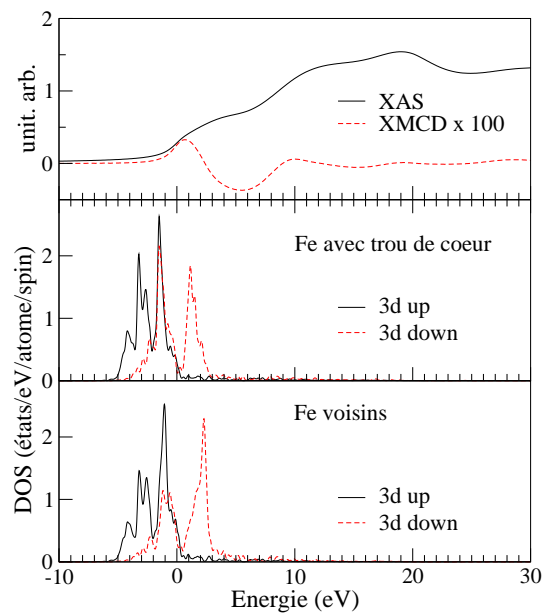


FIG. 8.4 – XAS et XMCD au seuil K du fer comparés aux densités d'états projetées (Löwdin) sur les états d du fer pour l'atome absorbeur et les atomes voisins de l'atome absorbeur. Le niveau de Fermi correspond à 0 eV.

Le rapport entre la section efficace XMCD et le XAS n'est pas un paramètre libre dans le calcul. On peut voir que l'intensité calculée est très proche de l'intensité expérimentale. La section efficace expérimentale peut être plus faible que la section efficace théorique à cause de la polarisation incomplète du faisceau incident. La forme globale du spectre XMCD calculé est très proche de celle obtenue dans d'autres calculs⁸ [26, 186]. Le pic A correspond bien à la section efficace expérimentale. Le pic B est trop prononcé, et le pic C a une valeur positive et trop élevée par rapport à l'expérience.

Le désaccord entre le pic C et l'expérience est un problème rencontré dans les autres calculs [26, 186, 14, 64]. Il a été montré que la largeur de la lorentzienne utilisée pour la convolution est un paramètre critique [186], étant donné que le choix d'une largeur croissante avec l'énergie fait considérablement diminuer l'intensité de ce pic. Dans le présent

⁸Des calculs plus anciens mais moins précis peuvent être trouvés dans les refs. [196, 60, 51, 64, 73, 49, 50, 14].

calcul, la largeur de la section efficace théorique a été choisie de manière à reproduire le plus fidèlement possible la largeur du XAS expérimental, ce qui donne une largeur allant de 1 eV au niveau de Fermi à 6 eV à une énergie de 60 eV.

La comparaison entre le spectre XMCD et la densité d'états (figure 8.4) permet de voir que le premier pic A du signal XMCD est attribuable à des transitions sur les orbitales 3d des atomes voisins. Cette attribution confirme l'interprétation des calculs de diffusion multiple, qui attribuent le pic A à l'effet du terme spin-orbite sur les atomes voisins de l'atome absorbeur [26].

Importance du choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation

Les calculs du diagramme de phase du fer sous pression donnent des résultats corrects avec les fonctionnelles GGA et incorrects avec les fonctionnelles LDA. On peut donc s'interroger sur la validité des calculs LDA pour le spectre XMCD [186], d'autant qu'aucun calcul GGA n'est disponible dans la littérature. Nous avons pour cela calculé le spectre XMCD pour la fonctionnelle LDA et pour une fonctionnelle GGA (PBE).

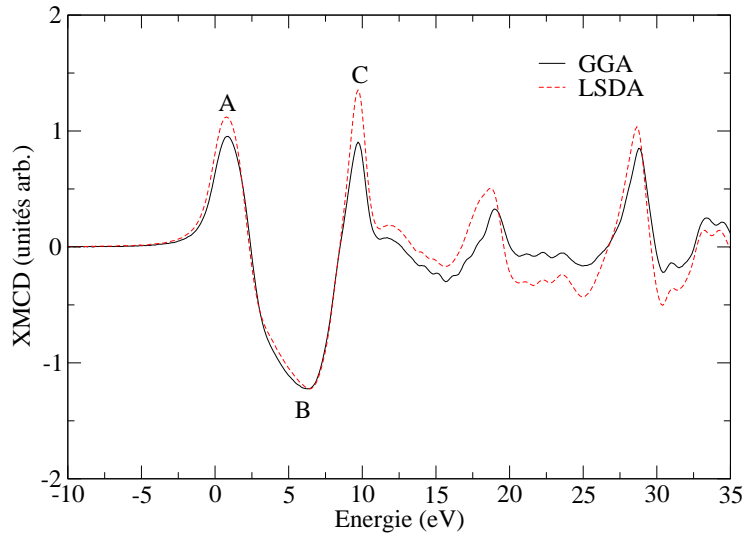


FIG. 8.5 – Spectre XMCD du fer bcc à 20 GPa calculé pour deux fonctionnelles d'échange-corrélation. La largeur de convolution est prise constante et égale à 0.8 eV.

Sur la figure 8.5, on peut voir que le pic A est légèrement moins intense avec la fonctionnelle GGA, et que le pic B est inchangé. Par contre, il existe une grande différence d'intensité entre les deux fonctionnelles en ce qui concerne le pic C. Ce pic a une intensité beaucoup moins grande avec la fonctionnelle GGA, ce qui donne un meilleur accord avec l'expérience. Les calculs donnent toujours une trop grande intensité pour ce pic [26, 186, 14, 64], et l'on voit que le traitement de la corrélation électronique est important pour la compréhension de l'intensité du pic C, contrairement à ce qui est affirmé dans la réf. [186].

Calcul sous pression

Expérimentalement, la section efficace XMCD du fer diminue beaucoup lors de la transition de phase bcc - hcp [127, 19, 93]. Il est donc important de savoir si cette diminution

de la section efficace est due à la transition de phase structurale ou si c'est une diminution intrinsèque à la phase bcc. Pour cela nous avons réalisé des calculs à différentes pressions du spectre XMCD du fer bcc. Le résultat est présenté sur la figure 8.6.

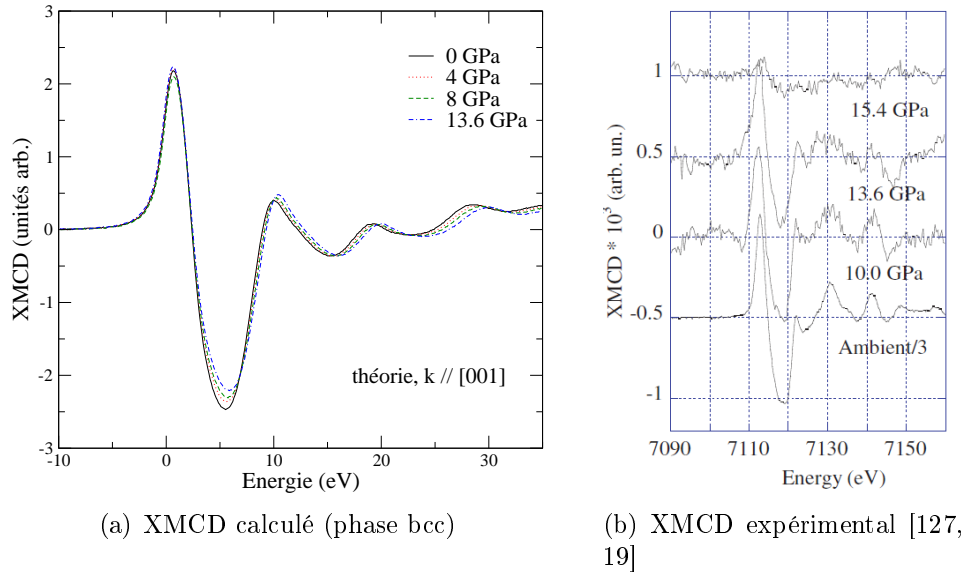


FIG. 8.6 – XMCD du fer à différentes pressions, sections efficaces théoriques et expérimentales

On peut voir que la section efficace calculée ne varie quasiment pas en fonction de la pression. Il y a une légère diminution de la section efficace, qui correspond à une légère diminution de l'aimantation de spin calculée, qui passe de $2.3 \mu_B$ à $2.2 \mu_B$. On observe aussi un léger décalage des pics, qui correspond au changement du paramètre de maille du réseau. Ceci montre donc que la diminution de la section efficace mesurée expérimentalement peut être entièrement attribuée au changement de la fraction de la phase bcc par rapport à la phase hcp non magnétique, pour laquelle la section efficace théorique est nulle.

Applicabilité de la règle de somme

La règle de somme est utilisée pour avoir une idée de l'évolution magnétique du système. Cependant, un important problème est rencontré expérimentalement : comment fixer la borne supérieure d'intégration ? Sur la figure 8.7 on peut voir l'évolution des quantités $\int \sigma dE$ et $\int |\sigma| dE$ pour le fer bcc à 0 GPA, à la fois pour la théorie et l'expérience.

Le signe de l'intégrale du spectre XMCD expérimental varie beaucoup, à cause des variations du signe de la section efficace XMCD. Ceci montre qu'il est impossible de se fixer une borne d'intégration qui signifie quelque chose, et la règle de somme est donc en pratique inapplicable. Cependant le fait que le XMCD ait une certaine amplitude signifie que le cristal présente des propriétés magnétiques. Pour rendre compte de cette intensité, il est préférable d'effectuer l'intégrale de la valeur absolue du spectre XMCD, qui a l'avantage de ne pas présenter de fluctuations de signe. Cette dernière intégrale est strictement croissante et présente des plateaux, ce qui permet de définir des bornes

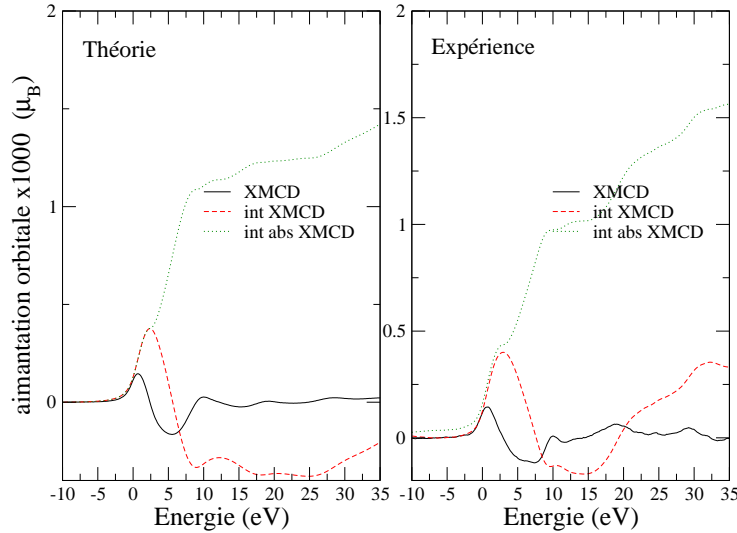


FIG. 8.7 – Intégrale du spectre XMCD et de sa valeur absolue pour les sections efficaces théorique et expérimentale.

d'intégration qui sont certes arbitraires, mais pour lesquelles le résultat est peu affecté par leur choix.

8.2.5 Application à l'étude du cobalt sous pression

Contrairement au fer, le cobalt ne présente pas de transition de phase structurale lorsqu'on augmente la pression, et reste dans la phase hcp. L'aimantation du cobalt varie fortement en fonction de la pression, ce qui en fait un bon candidat pour l'étude de l'application de la règle de somme au seuil K.

Importance de l'anisotropie

Le cobalt cristallise dans le système hexagonal compact, et avec un paramètre c/a qui ne correspond pas à l'empilement idéal. Pour cette raison, la partie dipolaire de la section efficace d'absorption au seuil K est anisotrope, et présente deux directions indépendantes pour la polarisation : le long de l'axe de symétrie d'ordre 3 et dans le plan orthogonal à cet axe. On peut donc penser que la section efficace XMCD est elle aussi anisotrope.

La figure 8.8 présente le XAS expérimental isotrope, le XAS isotrope, le XMCD expérimental isotrope et le XMCD calculé dans l'approximation dipolaire pour deux orientations différentes du cristal. Les différentes structures du XAS sont reproduites par le calcul, y compris l'épaule situé à 2 eV du niveau de Fermi.

En ce qui concerne le XMCD on voit que l'anisotropie dans le signal calculé est quasiment négligeable. Même si l'anisotropie est sensible en ce qui concerne le XAS, celle du spectre XMCD est très faible. On peut donc raisonnablement se contenter du calcul dans la direction $\mathbf{k} \parallel c$, qui correspond à l'axe facile d'aimantation [130]. Le résultat du calcul est conforme à des résultats publiés précédemment [158], avec quelques différences dans la région comprise entre 15 et 20 eV. L'accord entre théorie et expérience est satisfaisant, puisque nous décrivons correctement les différentes structures A, B et C, bien que le pic

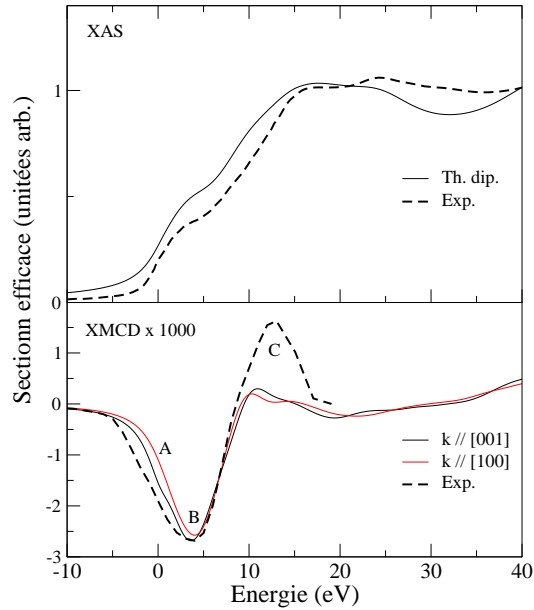


FIG. 8.8 – Sections efficaces XAS et XMCD calculées et expérimentales [158, 93]. L'expérience a été faite sur un échantillon polycristallin. La section efficace théorique a été calculée dans l'approximation dipolaire pour deux directions de \mathbf{k} . La largeur de convolution dans le calcul varie de 2 eV à 4.5 eV.

C soit sous-évalué.

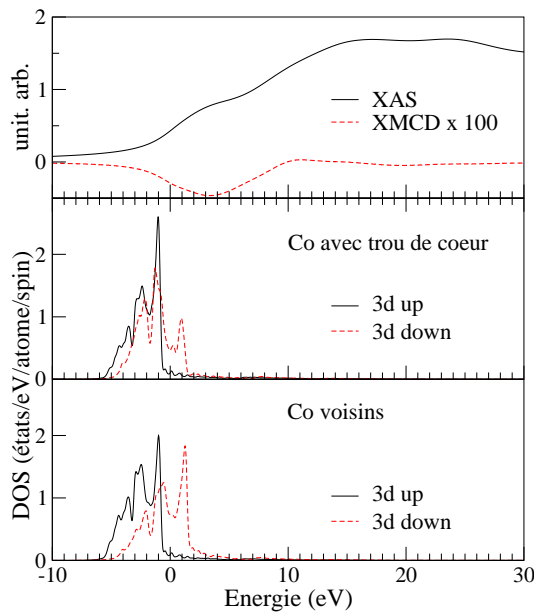
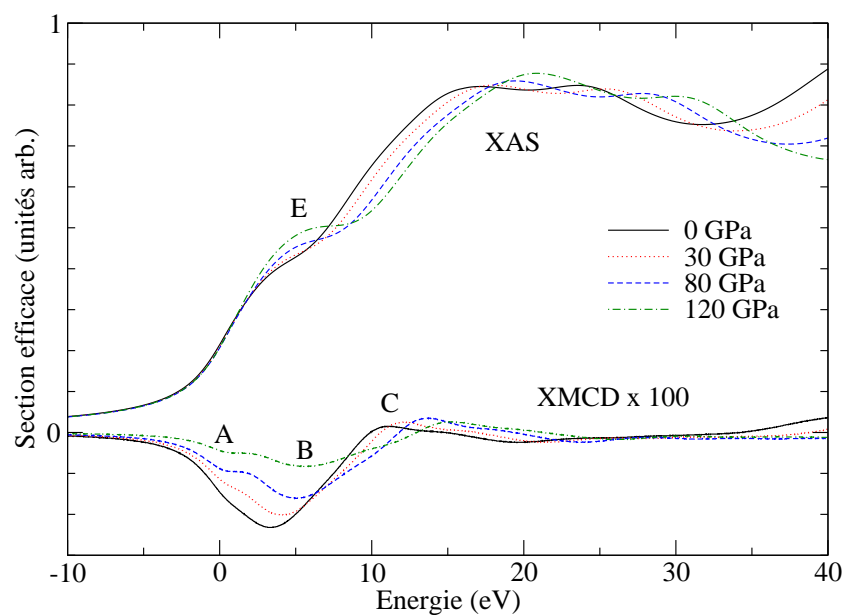


FIG. 8.9 – XAS et XMCD au seuil K du cobalt comparés aux densités d'états projetées (Löwdin) sur les états d du cobalt pour l'atome absorbeur et les atomes voisins de l'atome absorbeur. Le niveau de Fermi correspond à 0 eV.

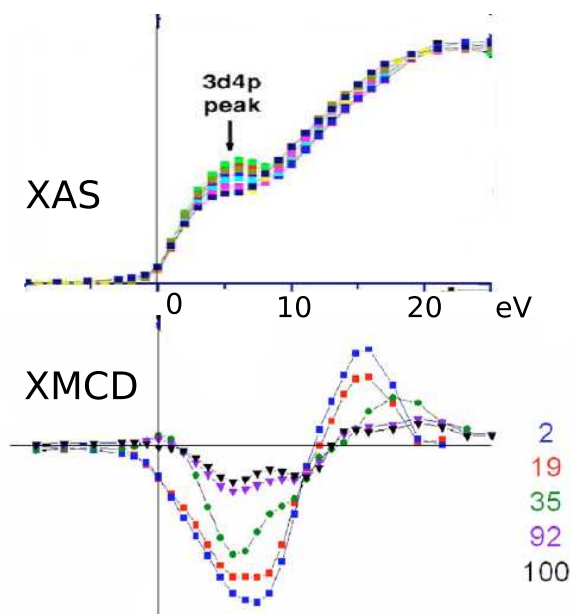
Afin de discuter de la nature des différents pics, il est intéressant de regarder la densité d'états projetée en présence d'un trou de coeur (figure 8.9). Cette comparaison révèle que les états d sont présents pour des énergies allant jusqu'à 2 eV du niveau de Fermi. Ceci

signifie qu'une partie de l'épaule du spectre XAS, celle comprise entre 0 eV et 2 eV, peut être attribuée à des transitions inter-sites sur les orbitales d des atomes de cobalt voisins de l'atome absorbeur, et de même pour le pic A du signal XMCD.

Evolution en fonction de la pression et applicabilité de la règle de somme



(a) Calcul pour $k \parallel c$



(b) XAS et XMCD expérimentaux [93]

FIG. 8.10 – XMCD et XAS du cobalt à différentes pressions

Nous avons effectué des calculs des spectres XAS et XMCD à différentes pressions. Le résultat est présenté sur la figure 8.10. On peut voir que conformément à l'expérience, la section efficace XMCD diminue avec la pression. Cela traduit la forte diminution du

magnétisme de spin avec la pression. Les structures A, B et C sont présentes dans la théorie comme dans l'expérience. On observe que la structure A est sous-évaluée à mesure que la pression augmente. Le pic C est largement sous-évalué pour les faibles pressions. Ce pic s'avère tout aussi problématique que dans le cas du fer. Dans la théorie comme dans l'expérience, les différentes structures sont décalées vers les hautes énergies à mesure que la pression augmente, à cause de la diminution de la taille de la maille élémentaire.

Le spectre XAS présente des variations intéressantes. En effet, l'intensité de l'épaule-ment E augmente avec la pression à la fois dans la théorie et dans l'expérience. Cela a été interprété comme une augmentation de l'hybridation 3d-4p avec la pression à mesure que les atomes se rapprochent, le pic étant attribué à des transitions sur les orbitales d des atomes voisins de l'atome absorbeur [93]. Cependant, la comparaison entre la densité d'états projetée et le XAS (figure 8.9) montre que seule une partie de cet épaule-ment - celle située entre 0 eV et 2 eV au-dessus du niveau de Fermi - peut être ainsi interprétée, l'autre partie étant due à des états 4p. L'interprétation présente dans la littérature [93] qui attribue cet épaule-ment aux états 3d des voisins est donc en partie incorrecte.

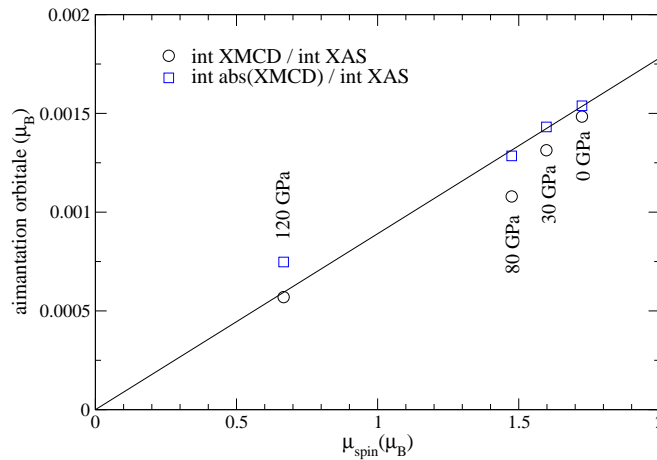


FIG. 8.11 – Intégrale de la section efficace XMCD et de sa valeur absolue en fonction du moment magnétique par atome calculés pour le cobalt à différentes pressions. L'intégration est réalisée entre 0 eV et 20 eV.

L'intégrale de la section efficace XMCD et de sa valeur absolue, et moment magnétique par atome calculés sont représentés sur la figure 8.11. On peut voir que les deux intégrales varient conjointement avec l'aimantation de spin. Pour les faibles pressions, les points correspondant à l'intégrale de la valeur absolue sont situés sur une droite, ce qui n'est pas le cas de l'intégrale simple. La situation différente à 120 GPa s'explique par la variation de l'intégrale du XAS. Il semble donc que l'intégrale de la valeur absolue du XMCD soit un bon indicateur de l'aimantation d'un système, un peu meilleur indicateur que simplement l'intégrale du signal XMCD.

8.3 Conclusion

Nous avons appliqué avec succès une nouvelle méthode de calcul du signal XMCD basé sur la reconstruction PAW, la méthode de la fraction continue et l'approximation collinéaire du terme d'interaction spin-orbite, la seule de ce type à ce jour. Nous avons

montré que la majeure partie du signal de la section efficace XMCD provient du terme dipolaire, la partie quadrupolaire étant très faible par rapport à celle-ci. L'anisotropie dans le signal XMCD en fonction de la direction du vecteur d'onde incident est négligeable même dans le cas d'un solide non cubique comme le cobalt. La section efficace XMCD calculée reproduit bien l'expérience, mais avec certains défauts communs à d'autres calculs. L'analyse de l'évolution du signal XMCD du cobalt en fonction de la pression a montré que l'intégrale de la valeur absolue du signal XMCD est une grandeur en pratique plus pertinente que l'intégrale du signal XMCD si l'on souhaite mesurer l'évolution de l'aimantation d'un système. Enfin, en comparant les sections efficaces XAS et XMCD à la densité d'états calculée avec un trou de cœur, nous avons pu correctement discuter de l'attribution des différentes structures.

Conclusion générale et perspectives

Une grande partie du travail de cette thèse a été de nature méthodologique, puisque j'ai développé un nouveau code de calculs des spectres d'absorption X (XAS) et du dichroïsme circulaire magnétique (XMCD) au seuil K basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'utilisation d'une base d'onde plane et de conditions aux limites périodiques, ainsi que de la fraction continue. Une nouvelle méthode permettant l'utilisation de pseudopotentiels « ultrasofts » a été développée pour une exécution beaucoup plus rapide des calculs, et le traitement de la corrélation électronique à l'aide du terme de Hubbard a été inclus. Cette méthode permet de traiter les effets liés au trou de coeur, et ne comportant pas de paramètre libre, elle constitue un outil fiable à la disposition des expérimentateurs comme des théoriciens. Ce programme est d'autant plus facile à utiliser qu'il est publié sous la licence libre GNU GPL.

L'étude du graphène a permis de montrer que l'effet du trou de coeur sur le XAS est très important et qu'il est correctement pris en compte dans ce cas précis. Les calculs théoriques montrent que l'état dit « interlayer », responsable de la supraconductivité dans les graphites intercalés, n'est pas observable par la technique du XAS, et donc que les pics observés expérimentalement correspondant à leur énergie sont probablement liés à des défauts de surface, interprétation qui semble corroborée par des mesures récentes de perte d'énergie des électrons (EELS).

Le calcul du XAS au seuil K du nickel dans NiO a été une étape importante pour tester les approximations des fonctionnelles DFT en présence de corrélation électronique. Ce matériau est en effet un prototype des isolants à transfert de charge. Nous avons pu établir l'importance de traiter la corrélation électronique par le terme U de Hubbard en ce qui concerne les structures dipolaires et quadrupolaire du pré-seuil. Le paramètre U de Hubbard étant déterminé *ab initio*, nos calculs ne comportent aucun paramètre libre, contrairement à d'autres méthodes ayant été utilisées pour décrire le XAS de cet oxyde. En attribuant un sens physique aux structures du pré-seuil par l'analyse de la densité d'états en présence d'un trou de coeur, notamment en identifiant des transitions inter-sites, nous avons pu proposer une méthode directe et indépendante de mesure du gap de transfert de charge du système non perturbé par un trou de coeur basée sur le XAS au seuil K du Ni du système dopé.

Notre méthode donnant satisfaction dans le cas de NiO, nous avons été plus loin en l'utilisant sur des systèmes posant problème dans leur description par la DFT : les cuprates. Ces cuprates sont depuis longtemps au centre d'une controverse sur la présence ou non d'effets à N corps dans le XAS. Nous avons pu montrer que dans le cas du seuil K du cuivre de La_2CuO_4 et de l'oxychlorure $\text{Ca}_{1.8}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$, les calculs monoparticule ont un assez bon accord avec l'expérience, mais ne donnent pas entièrement satisfaction. Nous avons montré que dans le cas de La_2CuO_4 , le mauvais traitement du trou de coeur

par la DFT explique une partie du désaccord avec l'expérience, mais pas la totalité. Par ailleurs, un pic visible dans l'expérience est clairement absent du spectre calculé pour $\text{Ca}_{1.8}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$. En utilisant une formule de convolution avec la photoémission 1s expérimentale, nous avons cherché à identifier la présence d'effets à N corps dits de « shakeup ». Cette méthode n'a pas donné de résultats probants pour La_2CuO_4 et a donné des résultats qualitatifs encourageants pour $\text{Ca}_{1.8}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$. Nous avons alors analysé les spectres d'oxydes plus simples comme NiO, CoO et CuO à la lumière de cette théorie, en obtenant cette fois des résultats spectaculaires. En effet, un pic situé après le seuil dans NiO et CoO restait inexpliqué par le calcul DFT, mais apparaissait avec la convolution, et la dépendance angulaire de CuO était meilleure avec la convolution.

Nous nous sommes interrogés sur les causes du succès de la convolution par la photoémission dans certains cas et pas dans d'autres. Nous avons mis en parallèle le succès de la convolution et l'importance des effets du trou de coeur, montrant que la convolution donne des résultats satisfaisants lorsque le trou de coeur n'a que peu d'effets sur le spectre XAS. Ceci peut se comprendre dans la mesure où il faudrait en principe effectuer des calculs avec différentes occupations électroniques des états d localisées sur l'atome absorbeur pour pouvoir rendre compte des effets à N corps, et que la présence d'un trou de coeur affecte beaucoup ces occupations. Cependant, nous ne pouvons pas dans le présent travail tirer de conclusions définitives à ce sujet. D'autres études sont nécessaires, par exemple en effectuant des calculs dans différentes configurations électroniques pour le même système ou en essayant de calculer la photoémission de manière à avoir un résultat complètement *ab initio*. De plus, des données de photoémission 1s précises sont nécessaires et ne sont pas à ce jour disponibles, de nouvelles mesures expérimentales sont donc souhaitables. Par ailleurs, la dynamique du trou de coeur et son interaction avec les états occupés ne sont pas totalement bien pris en compte dans la DFT, et des calculs plus complexes comme ceux utilisant l'équation de Bethe-Salpeter sont ici nécessaires de manière à bien décrire le seuil K des cuprates et les préseuils des oxydes simples en général.

Enfin, nous avons développé une nouvelle méthode de calcul du dichroïsme circulaire magnétique (XMCD) au seuil K, basée sur les pseudopotentiels, l'utilisation d'ondes planes et les fractions continues, et l'avons appliquée avec succès dans le cas du fer et du cobalt sous pression. En comparant le XAS avec la densité d'états nous avons pu montrer que l'attribution de l'épaule avant le seuil généralement admise dans la littérature est incorrecte. Nous avons pu discuter de l'importance des différents termes dans le calcul de la section efficace XMCD, montrant qu'en pratique le terme dipolaire électrique est suffisant, bien que l'importance relative du terme quadrupolaire soit dix fois plus importante que dans le XAS. Nous avons montré que l'anisotropie est négligeable dans le cas du fer et du cobalt. L'accord obtenu entre théorie et expérience est satisfaisant, et comparable aux résultats obtenus par d'autres méthodes. Nous avons pu discuter de l'applicabilité de la règle de somme au seuil K, en montrant que l'intégrale de la valeur absolue du signal XMCD est préférable à l'intégrale du signal brut si l'on souhaite avoir des informations qualitatives sur l'évolution du magnétisme d'un matériau en fonction d'un paramètre externe comme la pression. Afin de dépasser la présente approche du calcul du signal XMCD, il sera probablement nécessaire d'inclure le terme spin-orbite du hamiltonien dans une approche non colinéaire, et de tenir compte du champ magnétique externe.

Le code que nous avons développé a donc été appliqué avec succès dans toute une gamme de systèmes. Les calculs donnent des résultats étonnamment corrects, même dans le

cas de systèmes fortement corrélés comme NiO qui posent en général problème à la DFT. La méthode a montré ses limites dans le cas des cuprates, mais de futurs calculs plus complexes permettront sans doute d'obtenir des résultats plus proches de l'expérience, et ainsi de repousser les limites de la DFT.

Annexe A

Théorie des perturbations

On se place dans le cas général où le hamiltonien H du système est la somme d'un hamiltonien H_0 du système non perturbé et d'un hamiltonien d'interaction (en représentation de Schrödinger) $H_1(t) = H_1 e^{\eta t}$ avec $\eta \rightarrow 0^+$ qui est adiabatiquement « branché ». : $H(t) = H_0 + H_1(t)$. Dans le cas du XAS, H_0 est le hamiltonien des photons libres et des électrons du cristal, et H_1 est par exemple le terme $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$.

A.1 Evolution des états

Dans tout ce qui suit, on se place dans la représentation d'interaction (I), dans laquelle on a pour un état $|\alpha\rangle$ et un opérateur O quelconques, par rapport à la représentation de Schrödinger (S) :

$$|\alpha(t)\rangle^I = e^{iH_0^I t} |\alpha\rangle^S \quad (\text{A.1})$$

$$O^I(t) = e^{iH_0^S t/\hbar} O_S e^{-iH_0^S t/\hbar} \quad (\text{A.2})$$

Les états contiennent donc la dépendance temporelle due à la perturbation, et les opérateurs contiennent la dépendance en temps en l'absence de perturbation. On définit l'opérateur d'évolution U par :

$$|\alpha(t)\rangle^I = U(t, t_0) |\alpha(t_0)\rangle^I \quad (\text{A.3})$$

Cet opérateur vérifie :

$$i\hbar \frac{d}{dt} U(t, t_0) = H_1^I(t) U(t, t_0) \quad (\text{A.4})$$

avec $U(t_0, t_0) = \mathbb{1}$. L'opérateur U peut donc être développé comme :

$$U(t, t_0) = \mathbb{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t H_1^I(t_1) dt_1 + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_0}^t dt_1 H_1^I(t_1) \int_{t_0}^{t_1} dt_2 H_1^I(t_2) + \dots \quad (\text{A.5})$$

On cherche à déterminer l'évolution temporelle de l'état $|i(t)\rangle^I$, qui vérifie $|i(t = t_0)\rangle^I = |i\rangle$. On se munit d'une base $|n\rangle$ d'états propres de H_0 . On a d'après les équations A.3 et A.5 :

$$|i(t)\rangle^I = |i\rangle + \sum_n c_n^{(1)}(t) |n\rangle + \sum_n c_n^{(2)}(t) |n\rangle + \dots \quad (\text{A.6})$$

avec :

$$c_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \langle n | H_1^I(t_1) | i \rangle \quad (\text{A.7})$$

$$c_n^{(2)}(t) = \frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_m \int_{t_0}^t dt_1 \langle n | H_1^I(t_1) | m \rangle \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \langle m | H_1^I(t_2) | i \rangle \quad (\text{A.8})$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \sum_m \int_{t_0}^t dt_1 \langle n | H_1^I(t_1) | m \rangle c_m^{(1)}(t_1) \quad (\text{A.9})$$

Si le hamiltonien de perturbation H_1 est d'ordre λ , alors $c_n^{(1)}$ est d'ordre λ , $c_n^{(2)}$ d'ordre λ^2 et ainsi de suite.

Calculons le coefficient du premier ordre $c_n^{(1)}(t)$.

$$c_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \langle n | e^{iH_0 t_1/\hbar} H_1^S e^{\eta t_1/\hbar} e^{-iH_0 t_1/\hbar} | i \rangle \quad (\text{A.10})$$

On note par la suite \mathcal{E}_i l'énergie de l'état initial et \mathcal{E}_f celle de l'état final. On obtient en prenant la limite $t_0 \rightarrow -\infty$:

$$c_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t e^{i(\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_i)t_1/\hbar + \eta t_1} dt_1 \langle n | H_1^S | i \rangle \quad (\text{A.11})$$

$$= -\langle n | H_1^S | i \rangle \frac{e^{-i(\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_n)t/\hbar + \eta t}}{\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_i - i\eta\hbar} \quad (\text{A.12})$$

Le coefficient du deuxième ordre $c_n^{(2)}(t)$ est :

$$c_n^{(2)}(t) = -\frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_m \int_{-\infty}^t dt_1 \langle n | H_1^S | m \rangle e^{i(\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_m)t_2/\hbar + \eta t_2} \langle m | H_1^S | i \rangle \frac{e^{-i(\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_m)t_1/\hbar + \eta t_1}}{\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_i - i\eta\hbar} \quad (\text{A.13})$$

$$= \sum_m \frac{\langle n | H_1^S | m \rangle \langle m | H_1^S | i \rangle e^{-i(\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_n)t/\hbar + 2\eta t}}{\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_i - i\hbar\eta} \frac{1}{\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_i - 2i\hbar\eta} \quad (\text{A.14})$$

A.2 Probabilités de transition

Soient $|i\rangle$ et $|f\rangle$ des états propres du hamiltonien non perturbé, $|i\rangle$ étant l'état initial du système. La probabilité de transition $p_{fi}(t)$ de $|i\rangle$ vers $|f\rangle$ est donnée par :

$$p_{fi}(t) = |\langle f | i(t) \rangle|^2 \quad (\text{A.15})$$

$$= \left| c_f^{(1)}(t) + c_f^{(2)}(t) + \dots \right|^2 \quad (\text{A.16})$$

Le taux de transition w_{fi} de l'état $|i\rangle$ vers l'état $|f\rangle$ est :

$$w_{fi} = \left. \frac{d}{dt} p_{fi}(t) \right|_{t=0} \quad (\text{A.17})$$

En prenant les deux premiers termes $c_f^{(1)}(t)$ et $c_f^{(2)}(t)$ calculés précédemment, on obtient :

$$w_{fi} = \left. \frac{d}{dt} \right|_{t=0} (|c_f^{(1)}(t)|^2 + c_f^{(1)*}(t)c_f^{(2)}(t) + c_f^{(1)}(t)c_f^{(2)*}(t) + |c_f^{(2)}(t)|^2) \quad (\text{A.18})$$

Le premier terme donne :

$$|c_f^{(1)}(t)|^2 = |\langle f|H_1^S|i\rangle|^2 \frac{e^{2\eta t}}{(\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i)^2 + (\eta\hbar)^2} \quad (\text{A.19})$$

$$= \frac{\pi e^{2\eta t}}{\eta\hbar} |\langle f|H_1^S|i\rangle|^2 \frac{\eta\hbar/\pi}{(\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i)^2 + (\eta\hbar)^2} \quad (\text{A.20})$$

et donc :

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{d}{dt} \Big|_{t=0} |c_f^{(1)}(t)|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|H_1|i\rangle|^2 \delta(\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i) \quad (\text{A.21})$$

De même on trouve :

$$\frac{d}{dt} \Big|_{t=0} (c_f^{(1)*}(t)c_f^{(2)}(t)) = \frac{2\pi}{\hbar} \langle f|H_1|i\rangle^* \sum_n \frac{\langle f|H_1|n\rangle \langle n|H_1|i\rangle}{\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_n + i\hbar\eta} \delta(\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i) \quad (\text{A.22})$$

$$\frac{d}{dt} \Big|_{t=0} |c_f^{(2)}(t)|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_n \frac{\langle f|H_1|n\rangle \langle n|H_1|i\rangle}{\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_n + i\hbar\eta} \right|^2 \delta(\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i) \quad (\text{A.23})$$

En regroupant tous les termes on obtient finalement :

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f|H_1|i\rangle + \sum_n \frac{\langle f|H_1|n\rangle \langle n|H_1|i\rangle}{\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_n + i\gamma} \right| \delta(\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i) \quad (\text{A.24})$$

où on a posé $\gamma = \hbar\eta$. La probabilité de transition w_{fi} à l'ordre 2 contient donc deux termes. La distribution $\delta(\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i)$ assure la conservation de l'énergie entre l'état initial et l'état final. Dans les calculs d'absorption X, \mathcal{E}_i est la somme de l'énergie initiale E_i des électrons du cristal et de l'énergie $n\hbar\omega$ des n photons incidents, et \mathcal{E}_f est la somme de l'énergie finale E_f des électrons du cristal et de l'énergie $(n-1)\hbar\omega$ des $n-1$ photons sortants. Il faut faire attention aux notations distinctes \mathcal{E} et E .

Annexe B

Calcul des termes croisés

Dans cette annexe sera détaillée la méthode permettant de calculer les termes croisés à l'aide d'une fraction continue. Les termes croisés que l'on doit calculer sont de la forme :

$$\sigma_{cross} = \sum_f \Im [\langle i|A^\dagger|f\rangle\langle f|B|i\rangle] \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (\text{B.1})$$

où A et B sont des opérateurs. Par exemple, si on veut obtenir le terme croisé dipôle-quadrupôle, A est l'opérateur de transition dipolaire et B est l'opérateur de transition quadrupolaire. On a l'identité suivante :

$$\begin{aligned} d &= \langle i|(A + iB)^\dagger|f\rangle\langle f|(A + iB)|i\rangle - \langle i|(A - iB)^\dagger|f\rangle\langle f|(A - iB)|i\rangle \\ &= 2i [\langle i|A^\dagger|f\rangle\langle f|B|i\rangle - \langle i|B^\dagger|f\rangle\langle f|A|i\rangle] \\ &= 2i [\langle i|A^\dagger|f\rangle\langle f|B|i\rangle - (\langle i|A^\dagger|f\rangle\langle f|B|i\rangle)^*] \\ &= -4\Im [\langle i|A^\dagger|f\rangle\langle f|B|i\rangle] \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

et donc :

$$\begin{aligned} \sigma_{cross} &= -\frac{1}{4} \sum_f [\langle i|(A + iB)^\dagger|f\rangle\langle f|(A + iB)|i\rangle \\ &\quad - \langle i|(A - iB)^\dagger|f\rangle\langle f|(A - iB)|i\rangle] \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Ceci permet de se ramener à un calcul classique de fraction continue.

Annexe C

Calcul de S^{-1}

En reprenant les notations de [184], on peut écrire la matrice S de la manière suivante :

$$S = 1 + \sum_{i,j} Q_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (\text{C.1})$$

où Q_i est une matrice et $|\beta_i\rangle$ sont les projecteurs ultrasoft. On fait l'ansatz suivant :

$$S^{-1} = 1 + \sum_{i,j} A_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (\text{C.2})$$

La matrice S^{-1} vérifie $SS^{-1} = \mathbf{1}$, donc :

$$\begin{aligned} SS^{-1} &= (\mathbf{1} + \sum_{i,j} Q_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j|)(\mathbf{1} + \sum_{l,m} A_{lm} |\beta_l\rangle \langle \beta_m|) \\ &= \mathbf{1} + \sum_{i,j} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| (Q_{ij} + A_{ij} + \sum_{lm} Q_{ij} P_{jl} A_{lm}) \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

où $P_{jl} = \langle \beta_j | \beta_l \rangle$. Cette équation s'écrit sous forme matricielle :

$$Q + A + QPA = 0 \quad (\text{C.4})$$

La solution est $A = -(1 + QP)^{-1}Q$. S^{-1} peut donc être calculé en inversant des matrices de taille $N_P \times N_P$, où N_P est le nombre de projecteurs ultrasoft. Une méthode similaire a été utilisée dans [189, 80].

Annexe D

Harmoniques sphériques et XAS

D.1 Expression des harmoniques sphériques

On se place dans un repère orthonormé $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$, les coordonnées d'un vecteur \mathbf{r} dans ce repère étant (x, y, z) . On définit les coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) par :

$$\begin{aligned}x &= r \sin(\theta) \cos(\phi) \\y &= r \sin(\theta) \sin(\phi) \\z &= r \cos(\theta)\end{aligned}$$

On note $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/r$. On considère un vecteur \mathbf{u} normé, de coordonnées cartésiennes (u_x, u_y, u_z) et de coordonnées sphériques $(r = 1, \theta, \phi)$. Les expressions des harmoniques sphériques Y_l^m pour $l = 0$, $l = 1$ et $l = 2$ sont :

$l = 0$:

$$Y_0^0(\hat{\mathbf{u}}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (\text{D.1})$$

$l = 1$:

$$Y_1^{-1}(\hat{\mathbf{u}}) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta) e^{-i\phi} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} (u_x - iu_y) \quad (\text{D.2})$$

$$Y_1^0(\hat{\mathbf{u}}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\theta) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} u_z \quad (\text{D.3})$$

$$Y_1^1(\hat{\mathbf{u}}) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta) e^{i\phi} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} (u_x + iu_y) \quad (\text{D.4})$$

$l = 2$:

$$Y_2^{-2}(\hat{\mathbf{u}}) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2(\theta) e^{-2i\phi} \quad (\text{D.5})$$

$$Y_2^{-1}(\hat{\mathbf{u}}) = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin(\theta) \cos(\theta) e^{-i\phi} \quad (\text{D.6})$$

$$Y_2^0(\hat{\mathbf{u}}) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2(\theta) - 1) \quad (\text{D.7})$$

$$Y_2^1(\hat{\mathbf{u}}) = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin(\theta) \cos(\theta) e^{i\phi} \quad (\text{D.8})$$

$$Y_2^2(\hat{\mathbf{u}}) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2(\theta) e^{2i\phi} \quad (\text{D.9})$$

On a :

$$-\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1^1(\theta, \phi) - Y_1^{-1}(\theta, \phi)) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} x \quad (\text{D.10})$$

$$-\frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_1^{-1}(\theta, \phi) + Y_1^1(\theta, \phi)) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} y \quad (\text{D.11})$$

et :

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^2(\theta, \phi) + Y_2^{-2}(\theta, \phi)) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2(\theta) \cos(2\phi) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} (x^2 - y^2) \quad (\text{D.12})$$

$$\frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_2^2(\theta, \phi) - Y_2^{-2}(\theta, \phi)) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2(\theta) \sin(2\phi) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} xy \quad (\text{D.13})$$

$$-\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^1(\theta, \phi) - Y_2^{-1}(\theta, \phi)) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin(\theta) \cos(\theta) \cos(\phi) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} xz \quad (\text{D.14})$$

$$-\frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_2^1(\theta, \phi) + Y_2^{-1}(\theta, \phi)) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin(\theta) \cos(\theta) \sin(\phi) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} yz \quad (\text{D.15})$$

$$Y_2^2(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3z^2 - 1) \quad (\text{D.16})$$

D.2 Expression des opérateurs XAS en fonction des harmoniques sphériques

D.2.1 Opérateur dipôle électrique

$$\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} = \frac{4\pi}{3} r \sum_m (-1)^m Y_1^{-m}(\hat{\mathbf{e}}) Y_1^m(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{D.17})$$

D.2.2 Opérateur quadruôle électrique

$$(\hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \mathbf{r})(\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{r}) = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 r^2 \sqrt{\frac{3}{10\pi}} \sum_{\lambda, \mu, \nu} (-1)^\nu Y_1^{-\lambda}(\hat{\boldsymbol{\epsilon}}) Y_1^{-\mu}(\hat{\mathbf{k}}) (1\lambda 1\mu | 2\nu) Y_2^\nu(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{D.18})$$

où les coefficients de Clebsh-Gordan non nuls sont :

m	λ	μ	Coefficient CG
2	1	1	$(1 \ 1 \ 1 \ 1 \mid 2 \ 2) = 1$
-2	-1	-1	$(1 \ -1 \ 1 \ -1 \mid 2 \ -2) = 1$
-1	-1	0	$(1 \ -1 \ 1 \ 0 \mid 2 \ -1) = \frac{1}{\sqrt{2}}$
-1	0	-1	$(1 \ 0 \ 1 \ -1 \mid 2 \ -1) = \frac{1}{\sqrt{2}}$
1	0	1	$(1 \ 0 \ 1 \ 1 \mid 2 \ 1) = \frac{1}{\sqrt{2}}$
1	1	0	$(1 \ 1 \ 1 \ 0 \mid 2 \ 1) = \frac{1}{\sqrt{2}}$
0	-1	1	$(1 \ -1 \ 1 \ 1 \mid 2 \ 0) = \frac{1}{\sqrt{6}}$
0	1	-1	$(1 \ 1 \ 1 \ -1 \mid 2 \ 0) = \frac{1}{\sqrt{6}}$
0	0	0	$(1 \ 0 \ 1 \ 0 \mid 2 \ 0) = \sqrt{\frac{2}{3}}$

D.2.3 Opérateur dipôle-spin-orbite

$$-x\epsilon_y + y\epsilon_x = i\frac{4\pi}{3}r [-Y_1^{-1}(\hat{\mathbf{r}})Y_1^1(\hat{\boldsymbol{\epsilon}}) + Y_1^1(\hat{\mathbf{r}})Y_1^{-1}(\hat{\boldsymbol{\epsilon}})] \quad (\text{D.19})$$

Bibliographie

- [1] Calcul FPLAPW effectué par C. Brouder. Un calcul LMTO est présenté dans la ref. [141].
- [2] Dario Taverna et al., unpublished.
- [3] <http://www.hsrc.hiroshima-u.ac.jp/cuprates.htm>.
- [4] S. Åsbrink and L.-J. Norrby. A refinement of the crystal structure of copper(II) oxide with a discussion of some exceptional e.s.d.'s. *Acta Crystallographica B*, 26 :8, 1970.
- [5] M. Abbas, Z. Y. Wu, J. Zhong, K. Ibrahim, A. Fiori, S. Orlanducci, V. Sessa, M. L. Terranova, and I. Davoli. X-ray absorption and photoelectron spectroscopy studies on graphite and single-walled carbon nanotubes : Oxygen effect. *Applied Physics Letters*, 87 :051923, 2005.
- [6] B. Ackermann, R. Feder, and E. Tamura. Fully Relativistic Band Structure of Ferromagnetic Iron and Gadolinium . *J. Phys. F : Met. Phys.*, 14 :L173–L178, 1984.
- [7] M. Ain, A. Menelle, B. M. Wanklyn, and E. F. Bertaut. Magnetic structure of CuO by neutron diffraction with polarization analysis. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 4 :1992, 5327.
- [8] M. Al-Mamouri, P.P. Edwards, C. Greaves, and M. Slaski. Synthesis and superconducting properties of the strontium copper oxy-fluoride $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$. *Nature*, 369 :382, 1994.
- [9] H. A. Alperin. The magnetic form factor of nickel oxide. *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. B*, 17 :12, 1962.
- [10] M. Altarelli. Orbital-magnetization sum rule for x-ray circular dichroism : A simple proof. *Phys. Rev. B*, 47 :597, 1993.
- [11] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Liechtenstein. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems : the LDA+ U method . *J. Phys. : Condens. Matter*, 9 :767, 1997.
- [12] V. I. Anisimov, D. Bukhvalov, and T. M. Rice. Electronic structure of possible nickelate analogs to the cuprates. *Phys. Rev. B*, 59 :7901, 1999.
- [13] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen. Band theory and Mott insulators : Hubbard U instead of Stoner I. *Phys. Rev. B*, 44 :943, 1991.
- [14] A. L. Ankudinov and J. J. Rehr. Relativistic calculations of spin-dependent x-ray-absorption spectra. *Phys. Rev. B*, 56 :R1712, 1997.

- [15] D. Antonangeli, L. R. Benedetti, D. L. Farber, G. Steinle-Neumann, A.-L. Auzende, J. Badro, M. Hanfland, and M. Krisch. Anomalous pressure evolution of the axial ratio c/a in hcp cobalt : Interplay between structure, magnetism, and lattice dynamics. *Applied Physics Letters*, 92 :111911, 2008.
- [16] R. Bair and W. Goddard. Ab initio studies of the x-ray absorption edge in copper complexes. I. Atomic Cu^{2+} and $Cu(II)Cl_2$. *Phys. Rev. B*, 22 :2767–2776, 1980.
- [17] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Microscopic theory of superconductivity. *Phys. Rev.*, 106 :162–164, 1957.
- [18] W. A. Bassett and E. Huang. Mechanism of the Body-Centered Cubic-Hexagonal Close-Packed Phase Transition in Iron. *Science*, 238 :780–783, 1987.
- [19] F. Baudelet, S. Pascarelli, O. Mathon, J.P. Itié, A. Polian, M. d’Astuto, and J. C. Chervin. X-ray absorption spectroscopy and x-ray magnetic circular dichroism simultaneous measurements under high pressure : the iron bcc-hcp transition case. *J. Phys. : Condens. Matter*, 17 :S957–S966, 2005.
- [20] J. G. Bednorz and K. A. Müller. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. Phys. B*, 64 :189, 1986.
- [21] O. Bengone, M. Alouani, P. Blöchl, and J. Hugel. Implementation of the projector augmented-wave LDA+U method : Application to the electronic structure of NiO. *Phys. Rev. B*, 62 :16392, 2000.
- [22] P. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50 :17953, 1994.
- [23] S. Bocharov. *Winkelabhängige K-Röntgenabsorption und Elektronenstruktur von 3d-Metallverbindungen*. PhD thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2001.
- [24] S. Bocharov, Th. Kirchner, G. Dräger, O. Šipr, and A. Šimůnek. Dipole and quadrupole contributions to polarized Cu K x-ray absorption near-edge structure spectra of CuO. *Phys. Rev. B*, 63 :045104, 2001.
- [25] Ch. Brouder. Angular dependence of x-ray absorption spectra. *J. Phys. Cond. Mat.*, 2 :701–738, 1990.
- [26] Ch. Brouder, M. Alouani, and K. H. Bennemann. Multiple-scattering theory of x-ray magnetic circular dichroism : Implementation and results for the iron K edge. *Phys. Rev. B*, 54 :7334–7349, 1996.
- [27] Ch. Brouder and M. Hikam. Multiple-scattering theory of magnetic x-ray circular dichroism. *Phys. Rev. B*, 43 :3809, 1991.
- [28] D. Cabaret. Origin of the pre-edge feature at Al K-edge : the role of atomic vibrations. *présentation orale à la conférence XAFS 14, Camerino*, 2009.
- [29] M. Calandra and F. Mauri. Theoretical Explanation of Superconductivity in $C6Ca$. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :237002, 2005.
- [30] P. Carra, H. König, B. T. Thole, and M. Altarelli. Magnetic x-ray dichroism . *Physica B : Physics of Condensed Matter*, 192 :182–190, 1993.
- [31] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang. X-ray circular dichroism and local magnetic fields. *Phys. Rev. Lett.*, 70 :694–697, 1993.
- [32] Paolo Carra, Michele Fabrizio, and B. T. Thole. High resolution x-ray resonant raman scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 74 :3700–3703, 1995.

- [33] Davide Ceresoli, Uwe Gerstmann, Ari P. Seitsonen, and Francesco Mauri. First-principles theory of the orbital magnetization. *arXiv :0904.1988*.
- [34] Ch. Chang, M. Pelissier, and Ph. Durand. Regular two-component Pauli-like effective hamiltonians in Dirac theory. *Phys. Scr.*, 34 :394, 1986.
- [35] C. T. Chantler, C. Q. Tran, Z. Barnea, D. Paterson, D. J. Cookson, and D. X. Balaic. Measurement of the x-ray mass attenuation coefficient of copper using 8.85-20 keV synchrotron radiation. *Phys. Rev. A*, 64 :062506, 2001.
- [36] A. K. Cheetham and D. A. O. Hope. Magnetic ordering and exchange effects in the antiferromagnetic solid solutions $Mn_xNi_{1-x}O$. *Phys. Rev. B*, 27 :6964, 1983.
- [37] W. Y. Ching, Yong-Nian Xu, and K. W. Wong. Ground-state and optical properties of Cu_2O and CuO crystals. *Phys. Rev. B*, 40 :7684–7695, 1989.
- [38] J.-H. Cho and M. Scheffler. Ab initio pseudopotential study of Fe, Co, and Ni employing the spin-polarized LAPW approach. *Phys. Rev. B*, 53 :10685, 1996.
- [39] M. Cococcioni and S. de Gironcoli. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method. *Phys. Rev. B*, 71 :035105, 2005.
- [40] E. Collart, Abhay Shukla, J.-P. Rueff, P. Leininger, H. Ishii, I. Jarrige, Y. Q. Cai, S.-W. Cheong, and G. Dhalenne. Localized and Delocalized Excitons : Resonant Inelastic X-Ray Scattering in $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ and $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :157004, 2006.
- [41] P.A. Cox. *Transition metal oxides*. Clarendon press, Oxford, 1992.
- [42] G. Csányi, P. B. Littlewood, A. H. Nevidomskyy, C. J. Pickard, and B. D. Simons. The role of the interlayer state in the electronic structure of superconducting graphite intercalated compounds. *Nature Physics*, 1 :42–45, 2005.
- [43] M. T. Czyzyk and G. A. Sawatzky. Local-density functional and on-site correlations : The electronic structure of La_2CuO_4 and $LaCuO_3$. *Phys. Rev. B*, 49 :14211–14228, 1994.
- [44] F. de Groot and A. Kotani. *Core Level Spectroscopy of Solids*. Taylor and Francis, 2008.
- [45] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, and G. A. Sawatzky. 2p x-ray absorption of 3d transition-metal compounds : An atomic multiplet description including the crystal field. *Phys. Rev. B*, 42 :5459–5468, 1990.
- [46] G. Döring, C. Sternemann, A. Kaprolat, A. Mattila, K. Hämäläinen, and W. Schülke. Shake-up valence excitations in CuO by resonant inelastic x-ray scattering. *Phys. Rev. B*, 70 :085115, 2004.
- [47] Philipp Dufek, Peter Blaha, Vladimir Sliwko, and Karlheinz Schwarz. Generalized-gradient-approximation description of band splittings in transition-metal oxides and fluorides. *Phys. Rev. B*, 49 :10170–10175, 1994.
- [48] E. J. Baerends E. van Lenthe and J. G. Snijders. Relativistic regular two-component Hamiltonians. *J. Chem. Phys.*, 99 :4597, 1993.
- [49] H. Ebert. Influence of the orbital polarization on the magnetic x-ray dichroism of transition metals . *Solid State Commun.*, 100 :677, 1996.

- [50] H. Ebert, V. Popescu, D. Ahlers, G. Schütz, L. Lemke, H. Wende, P. Srivastava, and K. Baberschke. Theoretical and experimental investigations on the magnetic EXAFS at the K-and L_{2,3}-edges of bcc-Fe. *Europhys. Lett.*, 42 :295, 1998.
- [51] H. Ebert, P. Strange, and B. L. Gyorffy. Theory of circularly polarized x-ray absorption by ferromagnetic Fe. *J. Appl. Phys.*, 63 :3055, 1988.
- [52] P. Eisenberger, P. M. Platzman, and H. Winick. X-Ray Resonant Raman Scattering : Observation of Characteristic Radiation Narrower than the Lifetime Width. *Phys. Rev. Lett.*, 36 :623–626, 1976.
- [53] M. Ekman, B. Sadigh, K. Einarsdotter, and P. Blaha. Ab initio study of the martensitic bcc-hcp transformation in iron. *Phys. Rev. B*, 58 :5296, 1998.
- [54] O. Eriksson, B. Johansson, R. C. Albers, A. M. Boring, and M. S. S. Brooks. Orbital magnetism in Fe, Co, and Ni. *Phys. Rev. B*, 42 :2707, 1990.
- [55] P. Giannozzi et al. QUANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. : Condens. Matter*, 21 :395502, 2009.
- [56] S. V. Faleev, M. van Schilfgaarde, and T. Kotani. All-Electron Self-Consistent GW Approximation : Application to Si, MnO, and NiO. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :126406, 2004.
- [57] A. Filippetti and N. A. Spaldin. Self-interaction-corrected pseudopotential scheme for magnetic and strongly-correlated systems. *Phys. Rev. B*, 67 :125109, 2003.
- [58] D. A. Fisher, R. M. Wentzcovitch, R. G. Carr, A. Continenza, and A. J. Freeman. Graphitic interlayer states : A carbon K near-edge x-ray-absorption fine-structure study. *Phys. Rev. B*, 44 :1427, 1991.
- [59] M. Friák and M. Šob. Ab initio study of the bcc-hcp transformation in iron. *Phys. Rev. B*, 77 :174117, 2008.
- [60] Takashi Fujikawa and Shin ichi Nagamatsu. Relativistic multiple scattering theory of K-edge X-ray magnetic circular dichroism. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 129 :55, 2003.
- [61] Emilie Gaudry. *Structure locale autour des impuretés dans les gemmes, étudiée par spectroscopies et calculs ab initio*. PhD thesis, Université Paris 6, 2004.
- [62] P. Giannozzi, R. Car, and G. Scoles. Oxygen adsorption on graphite and nanotubes. *The Journal of Chemical Physics*, 118 :1003–1006, 2003.
- [63] J. M. Ginder, M. G. Roe, Y. Song, R. P. McCall, J. R. Gaines, E. Ehrenfreund, and A. J. Epstein. Photoexcitations in La₂CuO₄ : 2-eV energy gap and long-lived defect states. *Phys. Rev. B*, 37 :7506–7509, 1988.
- [64] H. J. Gotsis and P. Strange. A first-principles theory of X-ray Faraday effects. *J. Phys. : Condens. Matter*, 6 :1409, 1994.
- [65] C. Gougoussis, M. Calandra, A. Seitsonen, Ch. Brouder, A. Shukla, and F. Mauri. Intrinsic charge transfer gap in NiO from Ni K-edge x-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 79 :045118, 2009.
- [66] C. Gougoussis, M. Calandra, A. P. Seitsonen, and F. Mauri. First-principles calculations of x-ray absorption in a scheme based on ultrasoft pseudopotentials : From α -quartz to high-Tc compounds. *Phys. Rev. B*, 80 :075102, 2009.

- [67] C. Gougoussis, J.-P. Rueff, M. Calandra, M. d'Astuto, I. Jarrige, H. Ishii, and A. Shukla. Multiple pre-edge structures in Cu K-edge of high Tc cuprates revealed by high resolution x-ray absorption spectroscopy. *arXiv :0909.0894*, submitted to *PRB*, 2009.
- [68] S. Greenwald. The antiferromagnetic structure deformations in CoO and MnTe. *Acta Cryst.*, 6 :396, 1953.
- [69] M. Grioni, M. T. Czyzyk, F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, and B. E. Watts. Unoccupied electronic states of CuO : An oxygen 1s x-ray-absorption spectroscopy investigation. *Phys. Rev. B*, 39 :4886–4890, 1989.
- [70] A. Grüneis, C. Attacalite, A. Rubio, D. V. Vyalikh, S. L. Molodtsov, J. Fink, R. Follath, W. Eberhardt, B. Büchner, and T. Pichler. Angle-resolved photoemission study of the graphite intercalation compound KC_8 : A key to graphene. *Phys. Rev. B*, 80 :075431, 2009.
- [71] A. Grüneis, C. Attacalite, A. Rubio, D. V. Vyalikh, S. L. Molodtsov, J. Fink, R. Follath, W. Eberhardt, B. Büchner, and T. Pichler. Electronic structure and electron-phonon coupling of doped graphene layers in KC_8 . *Phys. Rev. B*, 79 :205106, 2009.
- [72] O. Gunnarsson, O. K. Andersen, O. Jepsen, and J. Zaanen. Density-functional calculation of the parameters in the Anderson model : Application to Mn in CdTe. *Phys. Rev. B*, 39 :1708, 1989.
- [73] G. Y. Guo. What does the K-edge x-ray magnetic circular dichroism spectrum tell us? *J. Phys. : Condens. Matter*, 8 :L747, 1996.
- [74] K. Hämäläinen, S. Manninen, P. Suortti, S. P. Collins, M. J. Cooper, and D. Laundry. Resonant Raman scattering and inner-shell hole widths in Cu, Zn and Ho. *J. Phys. : Condens. Matter*, 1 :5955–5964, 1989.
- [75] K. Hämäläinen, D. P. Siddons, J. B. Hastings, and L. E. Berman. Elimination of the inner-shell lifetime broadening in x-ray-absorption spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 67 :2850–2853, 1991.
- [76] Y. Hammoud, J.C. Parlebas, and F. Gautier. L_{III} -XAS theory in light rare earth metallic compounds. *J. Phys. F : Metal Physics*, 17 :503, 1987.
- [77] N. B. Hannay, T. H. Geballe, B. T. Matthias, K. Andres, P. Schmidt, , and D. MacNair. Superconductivity in Graphitic Compounds. *Phys. Rev. Lett.*, 14 :225, 1965.
- [78] K. L. Hardee and A. J. Bard. Semiconductor Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 124 :215, 1977.
- [79] M. Z. Hasan, E. D. Isaacs, Z.-X. Shen, L. L. Miller, K. Tsutsui, T. Tohyama, and S. Maekawa. Electronic Structure of Mott Insulators Studied by Inelastic X-ray Scattering. *Science*, 288 :1811–1814, 2000.
- [80] P. J. Hasnip and C. J. Pickard. Electronic energy minimisation with ultrasoft pseudopotentials . *Comput. Phys. Commun.*, 174 :24, 2006.
- [81] H. Hayashi, Y. Udagawa, W. A. Caliebe, and C.-C. Kao. Hidden electronic state of CuO revealed by resonant inelastic x-ray scattering. *Phys. Rev. B*, 66 :033105, 2002.
- [82] R. Haydock, V. Heine, and M. J. Kelly. Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands. II. *J. Phys. C : Solid State Physics*, 8 :2591–2605, 1975.

- [83] R. Haydock, V. Heine, and M. J. Kelly. Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands. *J. Phys. C : Solid State Physics*, 5 :1972, 2845–2858.
- [84] L. Hedin. New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem. *Phys. Rev.*, 139 :A796, 1965.
- [85] G. Hildebrandt, J. D. Stephenson, and H. Wagenfeld. Normale und anomale Absorption von Röntgen-Strahlen in Germanium und Silicium. *Z. Naturf. a*, 28 :1973, 588.
- [86] Z. Hiroi, N. Kobayashi, and M. Takano. Probable hole-doped superconductivity without apical oxygens in $(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$. *Nature*, 371 :139, 1994.
- [87] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 136 :864–871, 1964.
- [88] A. W. Holzwarth, S. G. Louie, and S. Rabii. X-ray form factors and the electronic structure of graphite. *Phys. Rev. B*, 26 :5382, 1982.
- [89] S. Hufner. Electronic structure of NiO and related 3d-transition-metal compounds. *Advances in Physics*, 43 :183, 1994.
- [90] S. Hufner and T. Riesterer. Electronic structure of NiO. *Phys. Rev. B*, 33 :7267, 1986.
- [91] S. Hufner, P. Steiner, F. Reinert, H. Schmitt, and P. Sandl. Acceptors in Li doped NiO. *Z. Phys. B*, 88 :247–248, 1992.
- [92] J.-I. Igarashi and K. Hirai. Magnetic circular dichroism at the K edge of nickel and iron. *Phys. Rev. B*, 50 :17820–17829, 1994.
- [93] V. Iota, J.-H. Park Klepeis, C.-S. Yoo, J. Lang, D. Haskel, and G. Srajer. Electronic structure and magnetism in compressed 3d transition metals. *Applied Physics Letters*, 90 :042505, 2007.
- [94] N. Ishimatsu, H. Maruyama, N. Kawamura, M. Suzuki, Y. Ohishi, and O. Shimomurai. Stability of Ferromagnetism in Fe, Co, and Ni Metals under High Pressure. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 76 :064703, 2007.
- [95] C. Itzykson and J.-B. Zuber. *Quantum field theory*. Dover publications inc., 2005.
- [96] P. J. Brown J. B. Forsyth and B. M. Wanklyn. Magnetism in cupric oxide. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 21 :1988, 2917.
- [97] W. Jauch, M. Reehuis, H. J. Bleif, F. Kubanek, and P. Pattison. Crystallographic symmetry and magnetic structure of CoO. *Phys. Rev. B*, 64 :052102, 2001.
- [98] H.-K. Jeong, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, L. Colakerol, P.-A. Glans, M. H. Jin, K. E. Smith, and Y. H. Lee. Comment on "Near-Edge X-Ray Absorption Fine-Structure Investigation of Graphene". *Phys. Rev. Lett.*, 102 :099701, 2009.
- [99] R. A. Jishi and M. S. Dresselhaus. Superconductivity in graphite intercalation compounds. *Phys. Rev. B*, 45 :12465, 1992.
- [100] D. F. Johnson and E. A. Carter. Nonadiabaticity in the iron bcc to hcp phase transformation. *The Journal of Chemical Physics*, 128 :104703, 2008.
- [101] Y. Joly. X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation. *Phys. Rev. B*, 63 :125120, 2001.

- [102] Yves Joly, Delphine Cabaret, Hubert Renevier, and Calogero R. Natoli. Electron Population Analysis by Full-Potential X-Ray Absorption Simulations. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :2398–2401, 1999.
- [103] A. Juhin, G. Calas, D. Cabaret, L. Galois, and J.-L. Hazemann. Structural relaxation around substitutional Cr^{3+} in MgAl_2O_4 . *Phys. Rev. B*, 76 :054105, 2007.
- [104] Y. J. Kim, J. P. Hill, C. A. Burns, S. Wakimoto, R. J. Birgeneau, D. Casa, T. Gog, and C. T. Venkataraman. Resonant Inelastic X-Ray Scattering Study of Charge Excitations in La_2CuO_4 . *Phys. Rev. Lett.*, 89 :177003, 2002.
- [105] L. Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 48 :1425–1428, 1982.
- [106] W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review A*, 140 :1133–1138, 1965.
- [107] Y. Kohsaka, M. Azuma, I. Yamada, T. Sasagawa, T. Hanaguri, M. Takano, and H. Takagi. Growth of Na-Doped $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ Single Crystals under High Pressures of Several GPa. *J. Am. Chem. Soc.*, 124 :12275, 2002.
- [108] N. Kosugi, Y. Tokura, H. Takagi, and S. Uchida. Cu K-edge x-ray-absorption near-edge structure and electronic structure of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ and $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. B*, 41 :131–137, 1990.
- [109] N. Kosugi, T. Yokoyama, K. Asakura, and H. Kuroda. Polarized Cu K-edge XANES of square planar CuCl_4^{2-} ion. Experimental and theoretical evidence for shake-down phenomena. *Chemical Physics*, 91 :249–256, 1984.
- [110] M. O. Krause and J. H. Oliver. Natural Widths of Atomic K and L Levels, $K\alpha$ X-Ray Lines and Several KLL Auger Lines. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 8 :329, 1979.
- [111] P. Kuiper, G. Kruizinga, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky, and H. Verweij. Character of Holes in $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ and Their Magnetic Behavior. *Phys. Rev. Lett.*, 62 :221, 1989.
- [112] H.J. Kulik, M. Cococcioni, D. A. Scherlis, and N. Marzari. Density Functional Theory in Transition-Metal Chemistry : A Self-Consistent Hubbard U Approach. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :103001, 2006.
- [113] C. Lanczos. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 45 :255, 1950.
- [114] C. Lanczos. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 49 :33, 1952.
- [115] T. C. Leung, C. T. Chan, and B. N. Harmon. Ground-state properties of Fe, Co, Ni, and their monoxides : Results of the generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, 44 :2923, 1991.
- [116] J.-L. Li, G.-M. Rignanese, and S. G. Louie. Quasiparticle energy bands of NiO in the GW approximation. *Phys. Rev. B*, 71 :193102, 2005.
- [117] S. J. Li, Z. Y. Wu, T. D. Hu, Y. N. Xie, J. Zhang, T. Liu, C. R. Natoli, E. Paris, and A. Marcelli. A Study of the Pre-Edge X-Ray Absorption Fine Structures in Ni Monoxide. *Physica Scripta*, T115 :223–225, 2005.
- [118] Xuesong Li, Weiwei Cai, Jinho An, Seyoung Kim, Junghyo Nah, Dongxing Yang, Richard Piner, Aruna Velamakanni, Inhwa Jung, Emanuel Tutuc, Sanjay K. Banerjee, Luigi Colombo, and Rodney S. Ruoff. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*, 324 :1312, 2009.

- [119] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen. Density-functional theory and strong interactions : Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Phys. Rev. B*, 52 :R5467, 1995.
- [120] R. C. Lye, J. C. Phillips, D. Kaplan, S. Doniach, and K. O. Hodgson. White lines in L-edge x-ray absorption spectra and their implications for anomalous diffraction studies of biological materials. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 77 :5884, 1980.
- [121] Farrel W. Lytle, Robert B. Greigor, and Armand J. Panson. Discussion of x-ray-absorption near-edge structure : Application to Cu in the high-Tc superconductors $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. *Phys. Rev. B*, 37 :1550–1562, 1988.
- [122] H. Ma, S. L. Qiu, and P. M. Marcus. Pressure instability of bcc iron. *Phys. Rev. B*, 66 :024113, 2002.
- [123] G. D. Mahan. Many-Body Effects on X-Ray Spectra of Metals. *Solid State Physics*, 29 :75, 1974.
- [124] M. Mannini, F. Pineider, P. Sainctavit, C. Danieli, E. Otero, C. Sciancalepore, A. M. Talarico, d A. Cornia M.-A. Arrio a, D. Gatteschi, and R. Sessoli. Magnetic memory of a single-molecule quantum magnet wired to a gold surface. *Nature Materials*, 8 :194–197, 2009.
- [125] H.-K. Mao, W. A. Bassett, and T. Takahashi. Effect of Pressure on Crystal Structure and Lattice Parameters of Iron up to 300 kbar. *Journal of Applied Physics*, 38 :272, 1967.
- [126] F. Marabelli, G. B. Parravicini, and F. Salghetti-Drioli. Optical gap of CuO. *Phys. Rev. B*, 52 :1433–1436, 1995.
- [127] O. Mathon, F. Baudalet, J.P. Itié, A. Polian, M. d’Astuto, J. C. Chervin, and S. Pascarelli. Dynamics of the Magnetic and Structural $\alpha - \epsilon$ Phase Transition in Iron. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :255503, 2004.
- [128] I. I. Mazin. Intercalant-Driven Superconductivity in YbC_6 and CaC_6 . *Phys. Rev. Lett.*, 95 :227001, 2005.
- [129] M. Methfessel and A. T. Paxton. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Phys. Rev. B*, 40 :3616, 1989.
- [130] A. J. P. Meyer and G. Asch. Experimental g' and g Values of Fe, Co, Ni, and Their Alloys. *J. Appl. Phys.*, 32 :S330, 1961.
- [131] B. Carrière Mittelwihr 1996 lecture notes, E. Beaurepaire and J.-P. Kappler Eds. *Magnetism and Synchrotron Radiation*. Les éditions de physique, 1996.
- [132] T. Mizoguchi, I. Tanaka, S.-P. Gao, and C. J. Pickard. First-principles calculation of spectral features, chemical shift and absolute threshold of ELNES and XANES using a plane wave pseudopotential method. *J. Phys. : Condens. Matter*, 21 :104204, 2009.
- [133] H. Modrow, S. Bucher, J. J. Rehr, and A. L. Ankudinov. Calculation and interpretation of K-shell x-ray absorption near-edge structure of transition metal oxides. *Phys. Rev. B*, 67 :035123, 2003.
- [134] E. G. Moroni, G. Kresse, J. Hafner, and J. Furthmüller. Ultrasoft pseudopotentials applied to magnetic Fe, Co, and Ni : From atoms to solids. *Phys. Rev. B*, 56 :15629, 1997.

- [135] C.R. Natoli, Ch. Brouder, Ph. Sainctavit, J. Goulon, Ch. Goulon-Ginet, and A. Rogalev. Calculation of X-ray natural circular dichroism. *Eur. Phys. J. B.*, 4 :1–11, 1998.
- [136] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438 :197, 2005.
- [137] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306 :666, 2004.
- [138] P. Nozières and C. T. de Dominicis. Singularities in the X-Ray Absorption and Emission of Metals. III. One-Body Theory Exact Solution. *Phys. Rev.*, 178 :1097–1107, 1969.
- [139] K. Ohishi, I. Yamada, A. Koda, W. Higemoto, S. R. Saha, R. Kadono, K. M. Kojima, M. Azuma, and M. Takano. Magnetic Phase Diagram of Hole-Doped $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ Cuprate Superconductor. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 74 :2408, 2005.
- [140] K. Ohtaka and Y. Tanabe. Theory of the soft-x-ray edge problem in simple metals : historical survey and recent developments. *Rev. Mod. Phys.*, 62 :929–991, 1990.
- [141] S. A. Ostanin and V. P. Shirokovskii. Relativistic electron spectrum of ferromagnetic iron. *J. Phys : Condens. Matter*, 4 :497–503, 1992.
- [142] D. Pacile, M. Papagno, A. Fraile Rodriguez, M. Grioni, L. Papagno, C. O. Girit, J. C. Meyer, G. E. Begtrup, and A. Zettl. Near-Edge X-Ray Absorption Fine-Structure Investigation of Graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :066806, 2008.
- [143] M. Papagno, A. Fraile Rodríguez, Ç.Ö. Girit, J.C. Meyer, A. Zettl, and D. Pacilé. Polarization-dependent C K near-edge X-ray absorption fine-structure of graphene. *Chemical Physics Letters*, 475 :269, 2009.
- [144] F. Parmigiani and L. Sangaletti. Fine structures in the X-ray photoemission spectra of MnO, FeO, CoO, and NiO single crystals. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 98-99 :287–302, 1999.
- [145] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865, 1996.
- [146] C. Piamontese, P. Miedema, and F. M. F. de Groot. The accuracy of the XMCD effective spin sum rule, 2009.
- [147] C. J. Pickard and F. Mauri. All-electron magnetic response with pseudopotentials : NMR chemical shifts. *Phys. Rev. B*, 63 :245101, 2001.
- [148] Chris Pickard. *Ab initio Electron Energy Loss Spectroscopy*. PhD thesis, University of Cambridge, 1997.
- [149] M. Pickel, A. B. Schmidt, F. Giesen, J. Braun, J. Minár, H. Ebert, M. Donath, and M. Weinelt. Spin-Orbit Hybridization Points in the Face-Centered-Cubic Cobalt Band Structure. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :066402, 2008.
- [150] W. E. Pickett. Electronic structure of the high-temperature oxide superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 61 :433, 1989.
- [151] M. Posternak, A. Baldereschi, A. J. Freeman, E. Wimmer, , and M. Weinert. Prediction of Electronic Interlayer States in Graphite and Reinterpretation of Alkali Bands in Graphite Intercalation Compounds. *Phys. Rev. Lett.*, 50 :761, 1983.

- [152] R. J. Powell and W. E. Spicer. Optical Properties of NiO and CoO. *Phys. Rev. B*, 2 :2182, 1970.
- [153] M. Reehuis, C. Ulrich, K. Prokes, A. Gozar, G. Blumberg, Seiki Komiya, Yoichi Ando, P. Pattison, and B. Keimer. Crystal structure and high-field magnetism of La_2CuO_4 . *Phys. Rev. B*, 73 :144513, 2006.
- [154] F. Reinert, P. Steiner, S. Hufner, H. Schmitt, J. Fink, M. Knupfer, P. Sandl, and E. Bertel. Electron and hole doping in NiO. *Z. Phys. B*, 97 :83, 1995.
- [155] F. Ronning, C. Kim, D. L. Feng, D. S. Marshall, A. G. Loeser, L. L. Miller, J. N. Eckstein, I. Bozovic, and Z.-X. Shen. Photoemission Evidence for a Remnant Fermi Surface and a d-Wave-Like Dispersion in Insulating $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$. *Science*, 282 :2067, 1998.
- [156] R. A. Rosenberg, P. J. Love, and Victor Rehn. Polarization-dependent $C(K)$ near-edge x-ray-absorption fine structure of graphite. *Phys. Rev. B*, 33 :4034, 1986.
- [157] W. L. Roth. Magnetic Structures of MnO, FeO, CoO, and NiO. *Phys. Rev.*, 110 :1333, 1958.
- [158] J. P. Rueff, R. M. Galera, Ch. Giorgetti, E. Dartyge, Ch. Brouder, and M. Alouani. Rare-earth contributions to the x-ray magnetic circular dichroism at the co k edge in rare-earth-cobalt compounds investigated by multiple-scattering calculations. *Phys. Rev. B*, 58 :12271–12281, 1998.
- [159] A. A. Novakovich Sh. M. Elyafi S. Bocharov Th. Kirchner G. Drager R.V. Vedrinskii, V. L. Kraizman. Experimental and Theoretical Studies of Fine Structure in Polarized Ni K X-Ray Absorption Spectra of NiO Single Crystals. *Phys. Stat. Sol.*, 226 :203, 2001.
- [160] G. A. Sawatzky and J. W. Allen. Magnitude and Origin of the Band Gap in NiO. *Phys. Rev. Lett.*, 53 :2339, 1984.
- [161] S. S. Saxena and P. B. Littlewood. Superconductivity : Iron cast in exotic role. *Nature*, 412 :290, 2001.
- [162] G. Schutz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, and G. Materlik. Absorption of circularly polarized x-rays in iron. *Phys. Rev. Lett.*, 58 :737, 1987.
- [163] Katsuya Shimizu, Tomohiro Kimura, Shigeyuki Furomoto, Keiki Takeda, Kazuyoshi Kontani, Yoshichika Onuki, and Kiichi Amaya. Superconductivity in the non-magnetic state of iron under pressure. *Nature*, 412 :316–318, 2001.
- [164] A. Shukla, M. Calandra, M. Taguchi, A. Kotani, G. Vanko, and S.-W. Cheong. Polarized Resonant Inelastic X-Ray Scattering as an Ultrafine Probe of Excited States of La_2CuO_4 . *Phys. Rev. Lett.*, 96 :077006, 2006.
- [165] I. D. Singh S. D. Pandey S.P. Srivastava, R. C. Srivastava and P. L. Gupta. Temperature dependence of thermal expansion and infrared lattice vibrational mode of nickel oxide. *J. Phy. Soc. Jap.*, 43 :885, 1977.
- [166] P. Strange. *Relativistic quantum mechanics*. Cambridge University Press, 1998.
- [167] K. Sugawara, T. Sato, and T. Takahashi. Fermi-surface-dependent superconducting gap in C_6Ca . *Nature*, 5 :40, 2008.
- [168] M. Taguchi, J. C. Parlebas, T. Uozumi, A. Kotani, and C.-C. Kao. $K\beta$ resonant x-ray emission spectra in MnF_2 . *Phys. Rev. B*, 61 :2553, 2000.

- [169] M. Taillefumier, D. Cabaret, A.-M. Flank, and F. Mauri. X-ray absorption near-edge structure calculations with the pseudopotentials : Application to the K edge in diamond and α -quartz. *Phys. Rev. B*, 66 :195107, 2002.
- [170] R. D. Taylor, M. P. Pasternak, and R. Jeanloz. Hysteresis in the high pressure transformation of bcc to hcp iron. *J. Appl. Phys.*, 69 :6126, 1991.
- [171] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and J. Kübler. Band theory of insulating transition-metal monoxides : Band-structure calculations. 30 :4734, 1984.
- [172] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan. X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization. *Phys. Rev. Lett.*, 68 :1943–1946, 1992.
- [173] H. Tolentino, M. Medarde, A. Fontaine, F. Baudelet, E. Dartyge, D. Guay, and G. Tourillon. Anisotropy of the core-hole relaxation in x-ray-absorption spectroscopy as probed in square planar cuprates. *Phys. Rev. B*, 45 :8091, 1992.
- [174] K. Tomiyasu, T. Inami, and N. Ikeda. Magnetic structure of CoO studied by neutron and synchrotron x-ray diffraction. *Phys. Rev. B*, 70 :184411, 2004.
- [175] M. Torrent, F. Jollet, F. Bottin, G. Zérah, and X. Gonze. Implementation of the projector augmented-wave method in the ABINIT code : Application to the study of iron under pressure. *Computational Materials Science*, 42 :337–351, 2008.
- [176] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43 :1993, 1991.
- [177] J. Tulkki and T. Aberg. Statistical theory of electronic Raman resonance scattering by oriented atoms. *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics*, 13 :3341–3360, 1980.
- [178] J. Tulkki and T. Aberg. Behaviour of Raman resonance scattering across the K X-ray absorption edge. *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics*, 15 :L435–L440, 1982.
- [179] B. Uchoa and A. H. Castro Neto. Superconducting States of Pure and Doped Graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :146801, 2007.
- [180] D. Vaknin, S. K. Sinha, D. E. Moncton, D. C. Johnston, J. M. Newsam, C. R. Safinya, and H. E. King. Antiferromagnetism in $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$. *Phys. Rev. Lett.*, 58 :2802–2805, 1987.
- [181] J. van Elp, H. Eskes, P. Kuiper, and G. A. Sawatzky. Electronic structure of Li-doped NiO. *Phys. Rev. B*, 45 :1612, 1992.
- [182] J. van Elp, J. L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G. A. Sawatzky, F. M. F. de Groot, and T. S. Turner. Electronic structure of CoO, Li-doped CoO, and LiCoO_2 . *Phys. Rev. B*, 44 :6090–6103, 1991.
- [183] B. van Laar. Multi-Spin-Axis Structure for CoO. *Phys. Rev.*, 138 :A584–A587, 1965.
- [184] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41 :7892–7895, 1990.
- [185] G. Vanko, F. M. F. de Groot, S. Huotari, R. J. Cava, T. Lorenz, and M. Reuther. Intersite 4p-3d hybridization in cobalt oxides : a resonant x-ray emission spectroscopy study. *arXiv :0802.2744*.

- [186] O. Šipr and H. Ebert. Theoretical Fe $L_{2,3}$ - and K-edge x-ray magnetic circular dichroism spectra of free iron clusters. *Phys. Rev. B*, 72 :134406, 2005.
- [187] O. Šipr, J. Minar, J. Vackar, and H. Ebert. Influence of the magnetic dipole T_z term on the XMCD spectra of clusters, 2009.
- [188] H. Wagenfeld. Normal and Anomalous Photoelectric Absorption of X Rays in Crystals. *Phys. Rev.*, 144 :216, 1966.
- [189] B. Walker and R. Gebauer. Ultrasoft pseudopotentials in time-dependent density-functional theory. *J. Chem. Phys.*, 127 :164106, 2007.
- [190] F. M. Wang and R. Ingalls. Iron bcc-hcp transition : Local structure from x-ray-absorption fine structure. *Phys. Rev. B*, 57 :5647–5654, 1998.
- [191] Lei Wang, Thomas Maxisch, and Gerbrand Ceder. Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA+U framework. *Phys. Rev. B*, 73 :195107, 2006.
- [192] U. D. Wdowik and K. Parlinski. Lattice dynamics of CoO from first principles. *Phys. Rev. B*, 75 :104306, 2007.
- [193] T. O. Wehling, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, E. E. Vdovin, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, , and A. I. Lichtenstein. Molecular Doping of Graphene. *Nano Letters*, 8 :173–177, 2008.
- [194] P. Wei and Z. Q. Qi. Insulating gap in the transition-metal oxides : A calculation using the local-spin-density approximation with the on-site Coulomb U correlation correction. *Phys. Rev. B*, 49 :10864, 1994.
- [195] O. Wessely, M. I. Katsnelson, and O. Eriksson. Ab initio theory of dynamical core-hole screening in graphite from x-ray absorption spectra. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :167401, 2005.
- [196] Tami E. Westre, Pierre Kennepohl, Jane G. DeWitt, Britt Hedman, Keith O. Hodgson, and Edward I. Solomon. A Multiplet Analysis of Fe K-Edge $1s \rightarrow 3d$ Pre-Edge Features of Iron Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 119 :6297–6314, 1997.
- [197] Dangxin Wu, Qiming Zhang, and Meng Tao. LSDA+U study of cupric oxide : Electronic structure and native point defects. *Phys. Rev. B*, 73 :235206, 2006.
- [198] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 58 :908–910, 1987.
- [199] Z. Y. Wu, D. C. Xian, T. D. Hu, Y. N. Xie, Y. Tao, C. R. Natoli, E. Paris, and A. Marcelli. Quadrupolar transitions and medium-range-order effects in metal K-edge x-ray absorption spectra of 3d transition-metal compounds. *Phys. Rev. B*, 70 :033104, 2004.
- [200] R. W. G. Wyckoff. *Crystal Structures* , volume 1. Interscience Publishers, New York, 1963.
- [201] I. Yamada, M. Azuma, Y. Shimakawaa, and M. Takano. Single crystal growth of A-site deficient superconductor $\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$. *Physica C : Superconductivity*, 460-462 :420–421, 2007.
- [202] K. Yamazaki, T. Kamo, A. Ino, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, E. Ikenaga, M. Obata, M. Yabashi, K. Kobayashi, K. Tamasaku, Y. Nishino,

- D. Miwa, T. Ishikawa, T. Kakeshita, S. Uchida, S. Adachi, S. Tajima, H. Kurisaki, M. Koga, K. Ishii, M. Itoh, and T. Suzuki. *Meeting abstracts of the Physical Society of Japan*, 60 :684, 2005.
- [203] B. X. Yang, J. M. Tranquada, and G. Shirane. Neutron scattering studies of the magnetic structure of cupric oxide. *Phys. Rev. B*, 38 :174–178, 1988.
- [204] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry’s phase in graphene. *Nature*, 438 :201, 2005.
- [205] N. D. Zhigadlo, J. Karpinski, S. Weyeneth, R. Khasanov, S. Katrych, P. Wagli, and H. Keller. Synthesis and Bulk Properties of Oxychloride Superconductor $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$. *J. Phys. : Conf. Ser.*, 97 :012121, 2008.