



# Notes sur les spectroscopies d'absorption X

Yves Joly

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

Juillet 2025



# Table des matières

## Avant-propos

## Partie I : Les spectroscopies X

<b>A- Généralités</b>	9
A-1) Absorption X et interaction rayonnement – matière	9
A-2) Les différentes spectroscopies	13
A-3) EXAFS et XANES	15
A-4) Les temps caractéristiques	17
A-5) Approches mono et multi-électronique	18
<b>B- Equations générales des spectroscopies d'absorption X</b>	21
B-1) Introduction	21
B-2) Interaction rayonnement-matière	23
B-3) Opérateur de transition	29
B-4) Expressions du XANES et de la diffraction résonante	33
B-5) Développements atomiques	35
B-6) Etats de cœur	37
B-7) Règles de sélection	38
B-8) Formules monoélectroniques	41
B-9) Approche tensorielle	43
B-10) Tenseurs sphériques	46
B-11) Conclusion	50
<b>C- La diffraction résonante</b>	51
C-1) Introduction	51
C-2) Contributions non résonantes	52
C-3) Contributions anormales	54
<b>D- Raman X</b>	65

## Partie II : Simulation des spectroscopies X

<b>E- Calcul de la structure électronique</b>	71
E-1) Le potentiel	72
E-2) Développements atomiques	80
E-3) La théorie de la diffusion multiple	95
E-3) La méthode des différences finies	106
<b>F- Calculs en TD-DFT</b>	115



## Avant-propos

Ce document rassemble les notions que j'ai comprises depuis les années 90 et qui m'ont permis avec l'aide de nombreux collaborateurs d'écrire le programme FDMNES. Je dois en particulier beaucoup à Oana Bunau, co-autrice du code, Rino Natoli, Christian Brouder, Delphine Cabaret. Il contient deux aspects assez différents : d'une part la théorie générale de l'absorption X et des spectroscopies dérivées, mais aussi les techniques employées dans FDMNES pour les simuler. Ce document d'usage d'abord personnel est donc davantage technique qu'à visée pédagogique.

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

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

où  $x$  est l'épaisseur traversée et  $\mu$  le coefficient d'absorption linéaire.

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

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

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

La première partie décrit les phénomènes physiques généraux et établit les équations donnant la fonction réponse des différentes spectroscopies X, XANES, diffraction résonante et

Raman X. La deuxième partie établit les outils nécessaires au calcul *ab initio* de ces spectroscopies en utilisant des théories DFT (Density Functionnal Theory) et TDDFT.

# **Partie I**

# **Les spectroscopies X**





## A – Généralités

### A-1) Absorption X et interaction rayonnement - matière

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

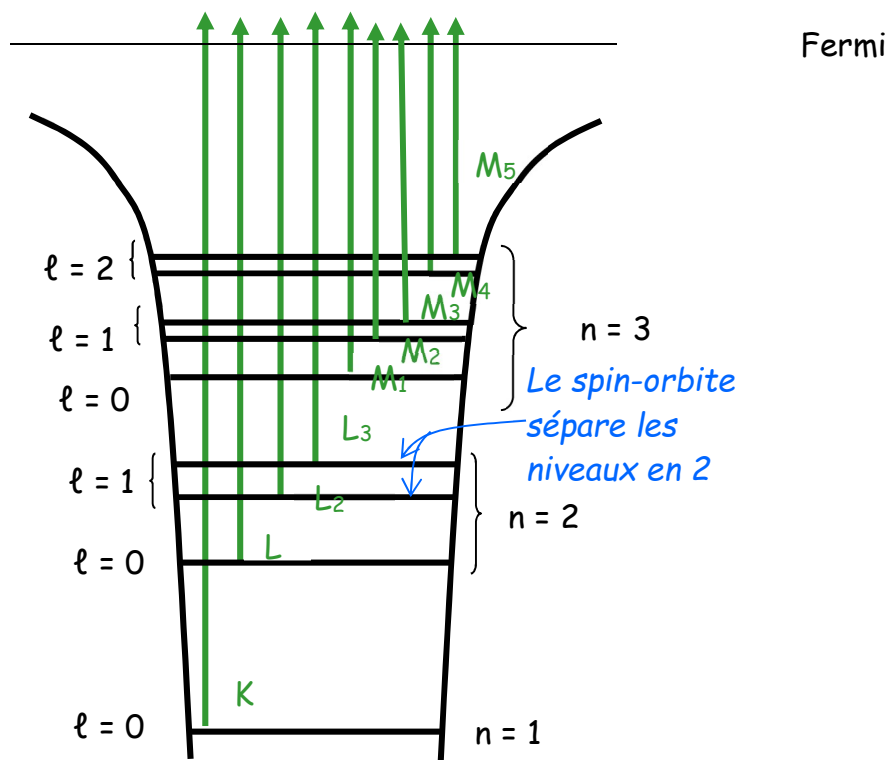
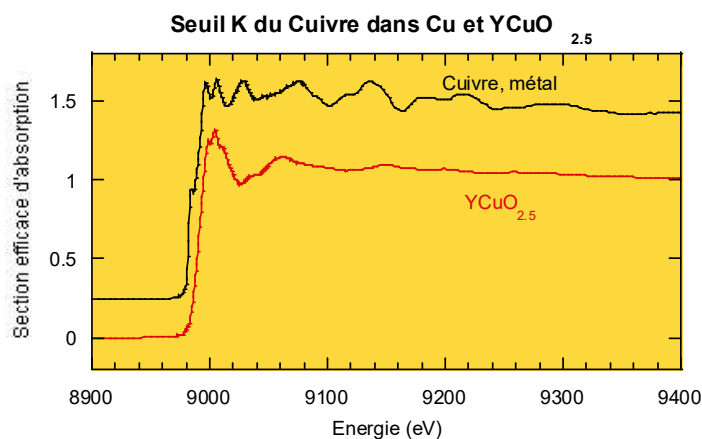


Fig. 1 – Les différents seuils d'absorption

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

	Z	K	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	L <sub>3</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>	M <sub>4</sub>	M <sub>5</sub>
H	1	13.6								
C	6	284.2	37.3							
O	8	543.1	41.6							
V	23	5465	626.7	519.8	512.1					
Fe	26	7112	844.6	719.9	706.8	91.3	52.7	52.7		
Cu	29	8979	1096.7	952.3	932.7	122.5	77.3	75.1		
Ag	47	25514	3806	3524	3351	719.0	603.8	573.0	374.0	368.3
U	92	115606	21757	20948	17166	5548	5182	4303	3728	3552

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



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

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

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

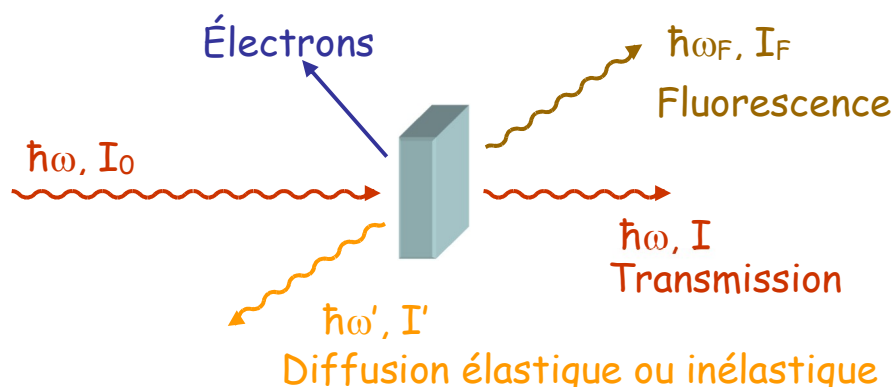


Fig. 3 – Quand un faisceau de rayons X d'énergie  $\hbar\omega$  frappe une cible, de nombreux processus entrent en jeu. On peut détecter les photons transmis de même énergie, les photons issus de la fluorescence, les électrons secondaires ou les photons diffusés élastiquement ou inélastiquement.

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

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

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

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

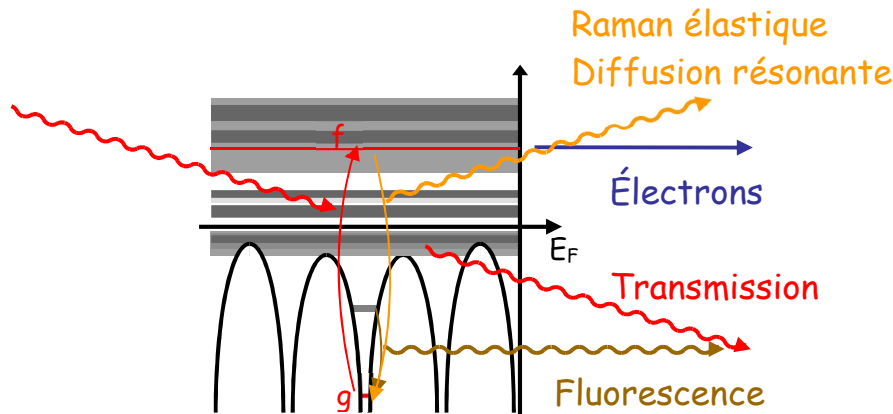


Fig. 4 – Le photon incident est absorbé, provoquant une transition depuis un niveau initial (ou état initial  $g$ ) vers un état final  $f$ . La probabilité du phénomène dépend de la densité d'état  $f$ . Les différents modes de détection, transmission, fluorescence, où on détecte un photon issu d'une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

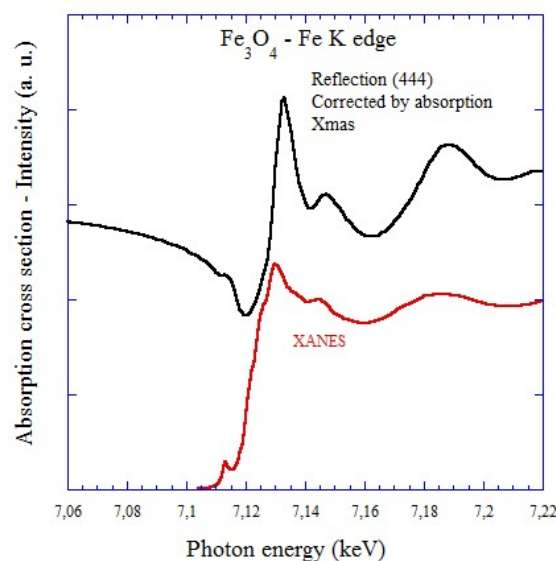
Enfin, il convient de souligner que le photoélectron sonde un milieu excité. En effet, il laisse derrière lui un trou dans l'orbitale de cœur qui fait que la structure électronique explorée est perturbée. Des phénomènes d'écrantage intra-atomique mais aussi venant des atomes voisins interviennent. De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

## A-2) Les différentes spectroscopies

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

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

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



*Fig. 5 Spectre d'absorption X autour du seuil K du Fer dans la magnétite comparé à l'intensité de la réflexion (444). Expérience réalisée sur la ligne CRG XMas à l'ESRF.*

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

### A-3) EXAFS et XANES

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

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

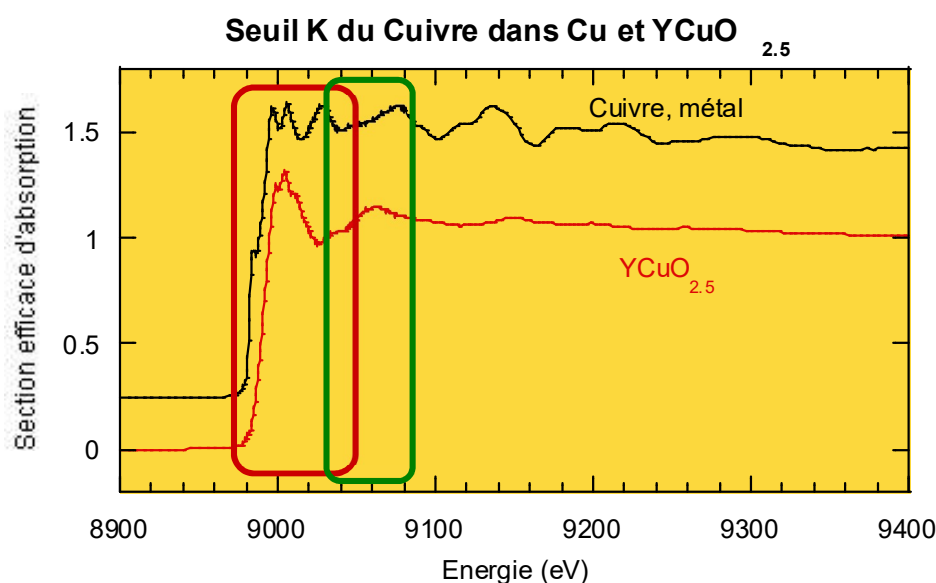


Fig. 6 – La différence entre XANES et EXAFS réside dans la gamme d'énergie exploitée. Le XANES se concentre sur les 50 ou 100 premiers électronvolts.

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

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



## A-4) Les temps caractéristiques

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

---

<sup>1</sup> On trouve un tableau de ces largeurs pour les niveaux K, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> et L<sub>3</sub> dans : M. O. Krauze and J. H. Oliver, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 329 (1979).

## A-5) Approches mono et multi-électronique

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

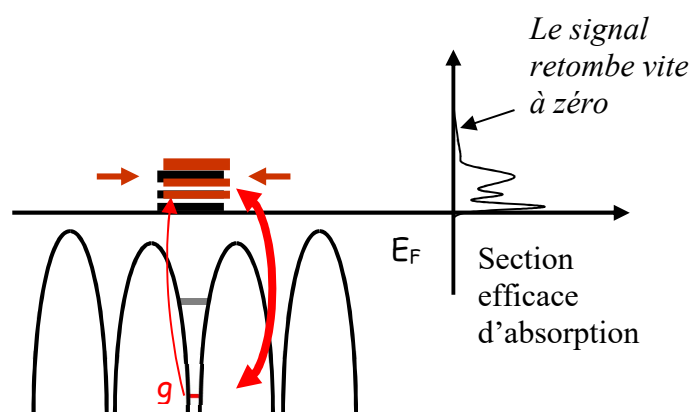


Fig. 7 – Quand les niveaux d'arrivées sont localisés l'interaction avec le trou est forte, les effets multiélectroniques sont rarement négligeables. On repère ces seuils à leur forme. Le signal retombe vite à zéro.

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

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

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

Les chapitres qui suivent traitent d'abord de l'interaction rayonnement matière en général, puis de son application aux diverses spectroscopies X. Enfin, la partie méthodes de calcul se restreint aux techniques mono-électroniques DFT et multiélectronique avec la TDDFT. Les multiplets n'y sont pas abordés.



# B- Equations générales des spectroscopies d'absorption et diffusion X

## B-1) Introduction

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

$$\varepsilon - 1 = -\frac{r_0\rho_a\lambda^2}{\pi}f = -\frac{4\pi r_0\rho_a}{k^2}f \quad n = \sqrt{\varepsilon} \cong 1 - \frac{2\pi r_0\rho_a}{k^2}f$$

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

$$b = -r_0f$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## B-2) Interaction rayonnement-matière

Dans ce chapitre on développe les expressions générales de l'absorption X et de la diffusion résonante<sup>4</sup>. La formulation la plus récente et contenant une revue historique des Hamiltoniens gouvernant l'absorption X a été faite en 2017 par Bouldi et Brouder<sup>5</sup>. A ce stade, on a intérêt à utiliser la seconde quantification. Dans la suite, on se contentera de la description classique.

### 1) Hamiltonien

Potentiel vecteur, champs électrique et magnétique sont reliés par les équations de Maxwell  $\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla V_C$  et  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$  et s'expriment à partir du vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  (avec la pulsation  $\omega = ck$ ), de la polarisation  $\boldsymbol{\varepsilon}$  et d'une amplitude à l'origine du potentiel vecteur  $A_0 = \sqrt{\hbar/2\varepsilon_0 V \omega}$ . Dans la jauge de Coulomb et dans le vide, on obtient :

$$\begin{aligned}\mathbf{A}(r, t) &= A_0 (a e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \boldsymbol{\varepsilon} + a^\dagger e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \boldsymbol{\varepsilon}^*) \\ \mathbf{E}(r, t) &= i\omega A_0 (a e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \boldsymbol{\varepsilon} - a^\dagger e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \boldsymbol{\varepsilon}^*) \\ \mathbf{B}(r, t) &= iA_0 (a e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon} - a^\dagger e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon}^*)\end{aligned}$$

où on a omis la sommation sur  $\mathbf{k}$  et où  $a$  et  $a^\dagger$  sont les opérateurs annihilation et création.  $A_0$  est ici réel pour que les 2 composantes soient complexes conjugués. On va étudier d'abord l'interaction entre cette onde incidente et un électron effectuant une transition entre deux états. L'Hamiltonien décrivant le système est donné par  $H = H_0 + H_I$  où  $H_0$  est la partie fondamentale et  $H_I$  la partie d'interaction<sup>6</sup> :

$$H_0 = mc^2 + \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - eV + H_R$$

$$H_I = \frac{e}{m} \left( \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} + \frac{i\omega}{2mc^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{p} \times \mathbf{A} \right) + \frac{e^2}{2m} A^2$$

où  $m$  et  $e$  sont la masse et la valeur absolue de la charge de l'électron. Pour une particule de spin 1/2, la quantité de mouvement est :  $\mathbf{p} = -i\hbar \nabla$  et l'opérateur de spin,  $\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}$ , s'exprime en fonction du vecteur des matrices de Pauli,  $\boldsymbol{\sigma}$ . On a aussi utilisé l'Hamiltonien du champ :

$$H_R = \hbar\omega(a^\dagger a + \frac{1}{2})$$

Le 3<sup>ème</sup> terme de l'équation est un terme de spin-orbite d'interaction d'origine relativiste, aussi appelé de spin-position. Il s'écrit aussi :

$$\frac{i\omega}{2mc^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{p} \times \mathbf{A} = \frac{\hbar}{4mc^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{E} \times \mathbf{p}$$

Ce terme pris en compte que récemment amène une contribution dipolaire visible en XMCD.

<sup>4</sup> Une démonstration détaillée se trouve dans le cours de Cohen-Tannoudji, sur le site du Collège de France.

<sup>5</sup> Nadejda Bouldi and Christian Brouder, Eur. Phys. J. B. **90**, 246 (2017)

<sup>6</sup> M. Blume, J. Appl. Phys. 57 (1) 3615 (1985). Dans Blume la charge de l'électron est "e".

Deux points à noter :

- 1) On peut relier l'Hamiltonien total à l'Hamiltonien de Foldy-Wouthuysen<sup>7</sup>,  $H_{FW}$ , par :

$$H = H_{FW} + H_R + \frac{e^2}{2m} \mathbf{A}^2$$

- 2) Dans Blum,  $H_{so}$  est différent. On trouve un terme supplémentaire dans  $H_0$  dit de spin-orbit de l'électron :

$$H_{so,e} = -\frac{e}{2mc^2} \mathbf{S} \cdot \nabla V_c \times \mathbf{p}$$

ainsi qu'un terme de spin-orbite d'interaction d'origine relativiste :

$$H_{so} = \frac{e^3 \hbar}{2mc^2} \mathbf{S} \cdot \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \times \mathbf{A}$$

## 2) Transition électronique

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

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

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

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

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

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

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

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

$$T_1 = \frac{e}{m} \left( \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} + \frac{i\omega}{2mc^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{p} \times \mathbf{A} \right)$$

$$T_2 = \left( \frac{e}{m} \right)^2 \left( \frac{m}{2} \mathbf{A} \cdot \mathbf{A} + T_1 G_0(\mathcal{E}_i) T_1 \right)$$

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

<sup>7</sup> C. Itzykson and J. B. Zuber, *Quantum Field Theory* (McGraw-Hill, New York, 1980).



**a) Cas de l'absorption**

La probabilité ou taux de transition (en s<sup>-1</sup>) entre deux états  $f$  et  $g$  est donnée par :

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

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

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

Enfin l'intensité radiative (en Wm<sup>-2</sup>) d'une onde plane est reliée à son amplitude  $E$  par :

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

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

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

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

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

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

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

$$\hat{O} = \left( \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + i \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{i\omega\hbar}{4mc^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \times \boldsymbol{\varepsilon} \right) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

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

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

**b) Cas de la diffusion**

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

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

où  $C_s = -\frac{1}{r_0} \frac{-1}{4\pi\epsilon_0 c^2 A_0^2} = \frac{m}{e^2 A_0^2}$ . Le facteur  $\frac{-1}{4\pi\epsilon_0 c^2 A_0^2}$  permet de normaliser par le flux incident et la normalisation supplémentaire par  $-\frac{1}{r_0}$  est pour avoir le résultat en nombre d'électron (et donc le facteur de forme et non l'amplitude de diffusion  $b$  vue dans le chapitre précédent). Le changement de signe est conventionnel.

### b.1) Thomson

$T_2$  contient lui-même deux parties. La première :

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

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

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

Soit, après simplification :

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

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

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

### b.2) Processus résonant

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

$$T_2 = \left(\frac{e}{m}\right)^2 \left(T_1^{(+)} G_0(\mathcal{E}_i) T_1^{(-)}\right)$$

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

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

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_i &= E_g + \hbar\omega \\ \mathcal{E}_n &= E_n \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

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

$$T_2 = \left( \frac{e}{m} \right)^2 \left( T_1^{(-)} G_0(\mathcal{E}_i) T_1^{(+)} \right)$$

et les énergies sont telles que :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_i &= E_g \\ \mathcal{E}_n &= E_n + \hbar\omega \end{aligned}$$

et donc :

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

Ce qui donne :

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

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

### c) Termes en jeu

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

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

où on s'est placé en coordonnées sphériques ( $\Omega$  désigne  $(\theta, \phi)$ ). La fonction d'onde initiale étant localisée (rayon de  $1s < 0.2 \text{ \AA}$ ), l'intégrale n'est à effectuer qu'à l'intérieur de l'atome

absorbeur. Voyons dans les trois sections suivantes comment s'écrivent les trois termes qui la composent,  $\varphi_g$ ,  $\varphi_n$  et  $\hat{O}$ .

## B-3) Opérateur de transition

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

$$\hat{O} = \left( \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + i \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{i\omega\hbar}{4mc^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \times \boldsymbol{\varepsilon} \right) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

### 1) 1<sup>er</sup> terme

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

$$\begin{aligned} \langle f | \hat{O}_E | g \rangle &= \left\langle f \left| \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \left( 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \frac{1}{2} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2 + \dots \right) \right| g \right\rangle \\ \langle f | \hat{O}_B | g \rangle &= \left\langle f \left| i \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon} \left( 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \frac{1}{2} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2 + \dots \right) \right| g \right\rangle \end{aligned}$$

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

$$\langle f | \hat{O}_{E1} | g \rangle = \langle f | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | g \rangle = i \frac{m}{\hbar} (E_f - E_g) \langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} | g \rangle$$

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

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

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

on a donc :

$$\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = \frac{m}{2i\hbar} [\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}, H_0] + \frac{1}{2} \mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{L}$$

En omettant la partie reliée au moment cinétique que l'on regroupera avec la partie magnétique, on obtient l'élément de matrice quadrupolaire électrique (E2) :

$$\langle f | \hat{O}_{E2} | g \rangle = C \frac{i}{2} \langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} | g \rangle$$

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

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

$$\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{k}, \mathbf{r})^2 = \frac{m}{3i\hbar} [\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}(\mathbf{k}, \mathbf{r})^2, H_0] + \frac{2}{3} \mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{L} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$$

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

$$\langle f | \hat{O}_{E3} | g \rangle = C \langle f | -\frac{1}{6} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}(\mathbf{k}, \mathbf{r})^2 | g \rangle + \frac{\hbar^2 k^2}{6m(E_f - E_g)} C \langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} | g \rangle$$

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

## 2) 2<sup>ème</sup> terme

Le deuxième terme dépendant du spin nous donne :

$$\left\langle f \left| i \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \right| g \right\rangle = C c_m \langle f | \mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon} \cdot 2\mathbf{S} (1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \dots) | g \rangle$$

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

La contribution magnétique vient de la somme de ce terme dépendant du spin et des termes dérivant du moment orbitalaire rencontrés en développant le premier terme, on a finalement :

$$\langle f | \hat{O}_{M1} | g \rangle = C c_m \langle f | \mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon} \cdot (2\mathbf{S} + \mathbf{L}) | g \rangle$$

$$\langle f | \hat{O}_{M2} | g \rangle = C c_m i \langle f | \mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon} \cdot (2\mathbf{S} + \frac{2}{3}\mathbf{L}) \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} | g \rangle$$

## 3) 3<sup>ème</sup> terme

Le troisième terme, d'habitude négligé, a été introduit récemment par N. Bouldi et collaborateurs<sup>8</sup>. Il est petit mais visible en XMCD au seuil K, typiquement du même ordre de grandeur que la composante quadrupolaire électrique. Elle est nulle dans un matériau non magnétique.

On note  $\Omega = \frac{\hbar\omega}{4mc^2}$ . On calcule alors le terme dipolaire électrique de spin-position au premier ordre :

$$\langle f | \hat{O}_{SP} | g \rangle = i\Omega \langle f | \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \times \boldsymbol{\varepsilon} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} | g \rangle \cong i\Omega \langle f | \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \times \boldsymbol{\varepsilon} | g \rangle = Ci\Omega \langle f | \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \times \mathbf{r} | g \rangle$$

<sup>8</sup> N. Bouldi *et al.* Phys. Rev. B **96**, 085123 (2017).

#### 4) Total

On a finalement :

$$\begin{aligned} \left\langle f \left| \left( \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + i \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{i\omega\hbar}{4mc^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \times \boldsymbol{\varepsilon} \right) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \right| g \right\rangle \\ = i \frac{m}{\hbar} (E_f - E_g) \langle f | o_{E1} + o_{E2} + o_{E3} + o_{M1} + o_{M2} + o_{SP} \dots | g \rangle \end{aligned}$$

avec les opérateurs électriques :

- dipolaire ou E1 :  $o_{E1} = \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}$
- quadripolaire ou E2 :  $o_{E2} = \frac{i}{2} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$
- octupolaire ou E3 :  $o_{E3} = -\frac{1}{6} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2$

les opérateurs magnétiques :

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

et le terme dipolaire de spin-position :  $o_{SP} = i\Omega \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \times \mathbf{r}$

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

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

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

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

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

Quand le seuil d'ionisation se situe à basse énergie, la variation du champ électrique de l'onde incidente est petite dans la zone d'absorption. Autrement dit,  $kr = 2\pi r/\lambda$  est petit devant 1, c'est-à-dire que la longueur d'onde du photon,  $\lambda$ , est grande devant le rayon de l'orbitale localisée contenant l'électron avant absorption. Le terme quadripolaire, ainsi que les termes d'ordre supérieur peuvent être négligés. Ceci est toujours vrai pour des énergies de photon inférieures à 4500 eV. Au-delà, l'effet quadripolaire reste petit mais n'est plus toujours

négligeable. En effet si le rayon de l'orbitale diminue (l'orbitale est encore plus localisée quand  $Z$  est plus grand),  $\lambda$  diminue encore davantage et donc  $kr$  augmente. Le terme quadripolaire contient des informations qui sont souvent très intéressantes à exploiter. Typiquement, il faudra tenir compte des effets quadripolaire pour les seuils K pour tous les éléments à partir du titane ( $Z = 22$ ,  $E_{1s} = 4966$  eV). Pour les seuils L, les effets quadripolaires ne peuvent se voir que pour les éléments vraiment lourds.



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

### 1) Absorption X

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

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

devient :

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

On obtient alors en considérant toutes les transitions possibles :

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

L'expression ci-dessus correspond à l'absorption par un atome. Pour un matériau réel, il faut naturellement calculer ces termes pour tous les sites absorbeurs. On somme alors sur chacun d'eux pour obtenir le signal total. Souvent dans les études cristallographiques, les atomes sont équivalents entre eux après certaines opérations de symétrie. Le signal d'un site particulier reflétera la symétrie de ce site. Après sommation sur tous les sites, la dépendance angulaire du signal est en fait reliée au groupe d'espace du matériau<sup>9</sup>.

### 2) Diffraction résonante élastique

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

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

on obtient :

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

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

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

<sup>9</sup> Ch. Brouder, « Angular dependance of x-ray absorption spectra », J. Phys. : Condens. Matter 2, 701-738 (1990)

De même pour le terme non résonant, on a :

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

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

## B-5) Développements atomiques

Les états que l'on considère sont en général délocalisés. Il est cependant particulièrement commode à l'intérieur des atomes d'utiliser leur expression sous forme de développements en harmoniques sphériques. Ces développements contiennent des termes d'amplitudes dépendant de l'environnement ainsi que des fonctions d'onde radiales. Leur calcul dépend de la méthode générale de résolution de la structure électronique qui est traitée dans le chapitre sur le calcul des états finaux.

Ici, on ne donne que les expressions que l'on obtient suivant les cas où on considère un potentiel atomique à symétrie sphérique ou non sphérique, magnétique ou non-magnétique et avec ou sans spin-orbite.

### Potentiel non magnétique à symétrie sphérique

La fonction d'onde pour un état  $f$ , peut s'exprimer à l'intérieur de l'atome par :

$$\varphi_f = \sum_{\ell m} a_{\ell m}^f(E) b_{\ell}(r, E) Y_{\ell}^m$$

où les amplitudes  $a_{\ell m}^f(E)$  dépendent fortement de l'énergie  $E$ . Ces amplitudes sont obtenues par continuité avec la fonction d'onde à l'extérieur de l'atome quand on considère des états du « continuum », c'est-à-dire de valence ou de conduction. Pour les états de cœurs ils sont simplement choisis pour que l'état soit de norme unité. Les  $b_{\ell}(r, E)$  sont les fonctions d'onde atomiques radiales. Elles dépendent faiblement de  $E$ .

### Potentiel magnétique à symétrie sphérique sans spin-orbite

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

$$\varphi_f = \sum_{\ell m \sigma} a_{\ell m \sigma}^f(E) b_{\ell \sigma}(r, E) Y_{\ell}^m \chi_{\sigma}$$

avec l'état de spin décrit par :  $\chi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  et  $\chi_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

### Potentiel magnétique à symétrie sphérique avec spin-orbite

Si l'on considère le spin-orbite, et en suivant Wood et Boring<sup>10</sup>, on obtient :

$$\varphi_f(r) = \sum_{\ell m} a_{\ell, m, \frac{1}{2}}^f \begin{pmatrix} b_{\ell, m, \frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} Y_{\ell}^m \\ b_{\ell, m+1, -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} Y_{\ell}^{m+1} \end{pmatrix} + a_{\ell, m+1, -\frac{1}{2}}^f \begin{pmatrix} b_{\ell, m, \frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}} Y_{\ell}^m \\ b_{\ell, m+1, -\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}} Y_{\ell}^{m+1} \end{pmatrix}$$

<sup>10</sup> J. H. Wood and A. Michael Boring, Phys. Rev. B **18**, 2701 (1978)

On a donc un couple de solutions que l'on peut exprimer de façon plus synthétique à l'aide d'un indice  $s = \pm \frac{1}{2}$  :

$$\varphi_f(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m s} a_{\ell, m + \frac{1}{2} - s, s}^f \sum_{\sigma} b_{\ell, m + \frac{1}{2} - \sigma, \sigma}^s(r) Y_{\ell}^{m + \frac{1}{2} - \sigma}(\hat{r}) \chi_{\sigma}$$

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

On peut aussi utiliser l'indice  $m' = m + \frac{1}{2} - s$ , correspondant au «  $m$  » de l'amplitude. On a alors en omettant le « prime » :

$$\varphi_f(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m s} a_{\ell m s}^f \sum_{\sigma} b_{\ell, m + s - \sigma, \sigma}^s(r) Y_{\ell}^{m + s - \sigma}(\hat{r}) \chi_{\sigma}$$

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

Noter que l'absence de spin-orbite revient à écrire  $\sigma = s$ .

### Potentiel non sphérique

Le cas du potentiel non sphérique inclus aussi le cas du modèle de Hubbard. Les solutions générales s'écrivent alors sous la forme :

#### Non magnétique

$$\varphi_f(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m} a_{\ell m}^f \sum_{\ell' m'} b_{\ell' m'}^{\ell m}(r) Y_{\ell'}^{m'}(\hat{r})$$

#### Magnétique

$$\varphi_f(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m \sigma} a_{\ell m \sigma}^f \sum_{\ell' m'} b_{\ell' m' \sigma}^{\ell m}(r) Y_{\ell'}^{m'}(\hat{r}) \chi_{\sigma}$$

#### Magnétique avec spin-orbite

$$\varphi_f(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m s} a_{\ell m s}^f \sum_{\ell' m' \sigma} b_{\ell' m' \sigma}^{\ell m s}(r) Y_{\ell'}^{m'}(\hat{r}) \chi_{\sigma}$$

## B-6) Etats de cœur

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

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

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

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

Exemples pour les seuils K et L<sub>23</sub> (l'élément radial est omis):

$(n, s) : \ell = 0, J_+ = \ell + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}, \kappa = 0,$	$ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = Y_0^0 \chi_{-\frac{1}{2}}$	$s_g, m = -\frac{1}{2}, 0$
	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = Y_0^0 \chi_{\frac{1}{2}}$	$s_g, m = \frac{1}{2}, 0$
$(n, p_{\frac{1}{2}}) : \ell = 1, J_- = \ell - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}, \kappa = 1,$	$ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = -\sqrt{\frac{2}{3}} Y_1^{-1} \chi_{\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{1}{3}} Y_1^0 \chi_{-\frac{1}{2}}$	$s_g, m = -\frac{1}{2}, 0$
	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = -\sqrt{\frac{1}{3}} Y_1^0 \chi_{\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{2}{3}} Y_1^1 \chi_{-\frac{1}{2}}$	$s_g, m = -\frac{1}{2}, 1$
$(n, p_{\frac{3}{2}}) : \ell = 1, J_+ = \ell + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}, \kappa = -2,$	$ \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle = Y_1^{-1} \chi_{-\frac{1}{2}}$	$s_g, m = -\frac{1}{2}, -1$
	$ \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} Y_1^{-1} \chi_{\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{2}{3}} Y_1^0 \chi_{-\frac{1}{2}}$	$s_g, m = \frac{1}{2}, -1$
	$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} Y_1^0 \chi_{\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{1}{3}} Y_1^1 \chi_{-\frac{1}{2}}$	$s_g, m = \frac{1}{2}, 0$
	$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle = Y_1^1 \chi_{\frac{1}{2}}$	$s_g, m = \frac{1}{2}, 1$

Noter enfin, qu'on peut aussi garder la notation des états du continuum :

$$\varphi_{g=(n,\ell,m,s)}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} G_{g\sigma} b_g Y_\ell^{m+s_g-\sigma} \chi_\sigma$$

où les  $b_g = b_{n\ell, m+s_g-\sigma, \sigma}$  sont les fonctions radiales et  $G_{g\sigma} = \pm \sqrt{\frac{\ell + \frac{1}{2} \pm J_z}{2\ell + 1}}$ . On a noté aussi au-dessus à quel couple d'indice de solution  $s_g$  et  $m$ , correspond chaque état.

## B-7) Règles de sélection

### Opérateurs électriques

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

$$\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{\ell_0}^{m_0} \text{ avec } \ell_0 = 1$$

Note that we use the definition of real spherical harmonics without a factor  $(-1)^{m_0}$ . Par exemple si la polarisation est selon Oz,  $m_0 = 0$  et

$$\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} = z = r \cos \theta = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0$$

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

$$\langle f | o | g \rangle = \sum_{\ell m} a_{\ell m}^f(E) c_{m_0} R_{\ell n_0} \Gamma_{\ell \ell_0 \ell_g}^{m m_0 m_g} \quad (4)$$

avec :  $c_{m_0} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}},$

$$R_{\ell n_0} = \int_0^R b_{\ell}(r, E) b_g(r) r^{2+n_0} dr,$$

$$\Gamma_{\ell \ell_0 \ell_g}^{m m_0 m_g} = \iint_{\text{sphère}} Y_{\ell}^{m*}(\hat{r}) Y_{\ell_g}^{m_g}(\hat{r}) Y_{\ell_0}^{m_0}(\hat{r}) d\hat{r}$$

et  $n_0 = 1$ . Les structures XANES viennent des variations des amplitudes  $a_{\ell m}^f(E)$ . Dans  $M_{\ell m \ell_0 m_0}$ , la première intégrale, dite intégrale radiale dépend faiblement de l'énergie, la seconde intégrale, appelée coefficient de Gaunt est une constante. Pour les transitions quadripolaires les  $\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ , peuvent s'exprimer en fonction de  $\sqrt{\frac{4\pi}{15}} k r^2 Y_2^{m_0}$ . L'expression générale de la matrice de transition reste la même mais  $M_{\ell m \ell_0 m_0}$  est multipliée par  $\frac{ik}{2}$ ,  $\sqrt{\frac{4\pi}{3}}$  est substitué par  $\sqrt{\frac{4\pi}{15}}$ , et dans l'intégrale radiale  $n_0 = 2$ . Le coefficient de Gaunt, qui s'exprime souvent en fonction des coefficients de Clebsch-Gordon, n'est non nul que pour des valeurs très particulières de  $\ell$  et de  $m$ . Ceci forme les fameuses règles de sélection :

$$\ell \text{ a la même parité que } \ell_0 + \ell_g \text{ et } |\ell_0 - \ell_g| \leq \ell \leq \ell_0 + \ell_g$$

En base  $Y_{\ell}^m$  complexe on doit avoir :

$$m = m_0 + m_g.$$

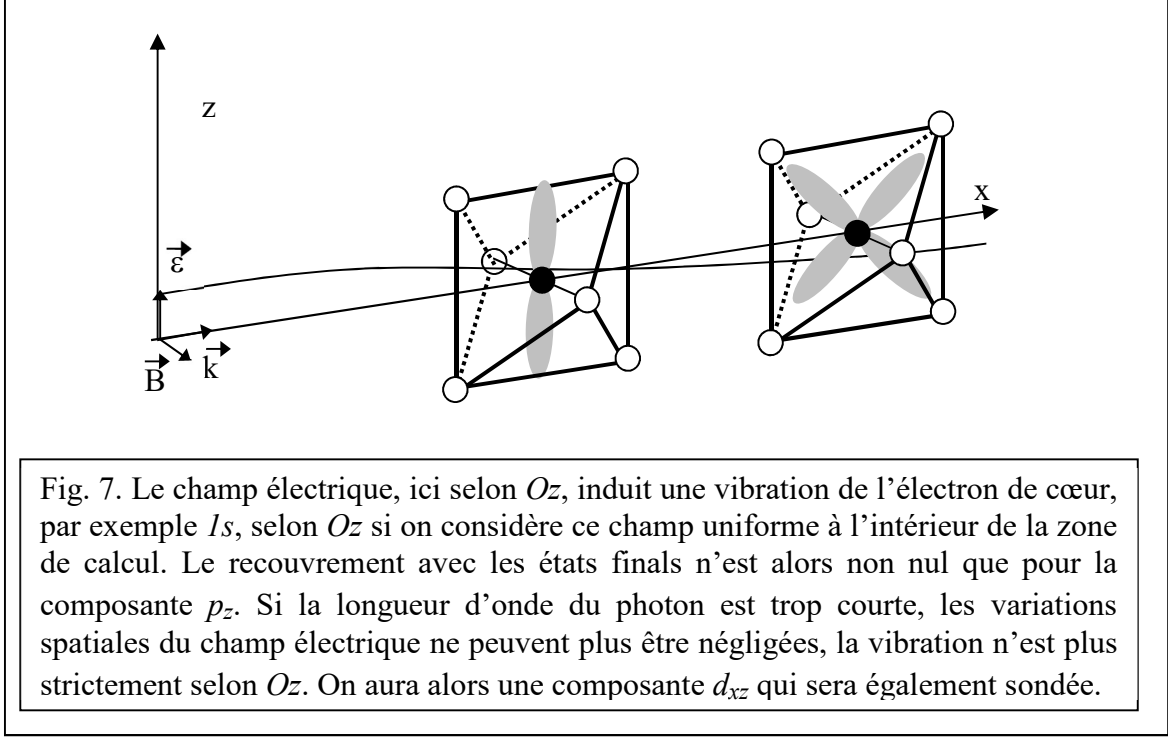
En base réelle les conditions sur  $m$  sont :

$$\text{si } m_0 = 0 \text{ ou } m_g = 0 : m = m_0 + m_g$$

$$\text{si } m_0 * m_g > 0 : m = |m_0 + m_g| \text{ et } m = |m_0 - m_g|$$

$$\text{si } m_0 * m_g < 0 : m = -|m_0| - |m_g| \text{ et } m = -|m_0 + m_g|$$

Dans le cas d'un seuil K,  $Y_{\ell_g}^{m_g} = Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$  est une constante. Le calcul des coefficients de Gaunt est évident puisqu'on a la relation d'orthogonalité des harmoniques sphériques et donc pour la composante dipolaire, la matrice est non nulle seulement pour  $\ell=1$  et  $m = m_0$ . Par exemple si la polarisation est selon  $Oz$ , on sonde la projection des états finals sur  $p_z$ . Si la polarisation est selon  $Ox$ , on sonde la projection des états finals sur  $p_x$  et de même pour  $Oy$ . De la même façon pour la composante quadripolaire si la polarisation est selon  $Oz$  et le vecteur d'onde selon  $Ox$ , on sonde la projection des états finals sur  $d_{xz}$  (voir Fig. 7).



### Opérateurs magnétiques

On a vu qu'en unités atomiques, et avec le même terme de normalisation que l'opérateur électrique, l'opérateur magnétique M1 est donné par :

$$\frac{\alpha}{2} \frac{1}{\hbar k} \langle f | \mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) | g \rangle$$

Les règles de sélections suivant l'orientation du champ magnétique de l'onde électromagnétique sont données à partir des expressions<sup>11</sup> :

$$\begin{aligned} \frac{\alpha}{2} \frac{1}{\hbar k} k \langle \ell, m, \sigma | L_x + 2S_x | \ell_g, m_g, \sigma_g \rangle &= \frac{\alpha}{2} \left( (p^- \delta_{m, m_g-1} + p^+ \delta_{m, m_g+1}) \delta_{\sigma, \sigma_g} + \delta_{m, m_g} \delta_{\sigma, -\sigma_g} \right) \delta_{\ell, \ell_g} R_{\ell n_0} \\ \frac{\alpha}{2} \frac{1}{\hbar k} k \langle \ell, m, \sigma | L_y + 2S_y | \ell_g, m_g, \sigma_g \rangle &= i \frac{\alpha}{2} \left( (p^- \delta_{m, m_g-1} - p^+ \delta_{m, m_g+1}) \delta_{\sigma, \sigma_g} + 2\sigma_g \delta_{m, m_g} \delta_{\sigma, -\sigma_g} \right) \delta_{\ell, \ell_g} R_{\ell n_0} \\ \frac{\alpha}{2} \frac{1}{\hbar k} k \langle \ell, m, \sigma | L_z + 2S_z | \ell_g, m_g, \sigma_g \rangle &= \frac{\alpha}{2} (m_g + 2\sigma_g) \delta_{\sigma, \sigma_g} \delta_{m, m_g} \delta_{\ell, \ell_g} R_{\ell n_0} \end{aligned}$$

<sup>11</sup> Obtenu à partir de  $L_{\pm} Y_{\ell}^m = (L_x \pm iL_y) Y_{\ell}^m = \sqrt{(\ell \mp m)(\ell \pm m + 1)} Y_{\ell}^{m \pm 1}$ . Voir, M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*, P. 235-237, Ed. John Wiley & sons, Inc. (1966).

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

où  $n_0 = 0$ .

Pour le terme M2 :

$$o_{M2} = ic_m \mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \left( \frac{2}{3} \mathbf{L} + 2\mathbf{S} \right) (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

avec  $c_m = \frac{\alpha}{2} \frac{1}{\hbar k}$

Comme pour le terme dipolaire électrique, on utilise :

$$(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})_\beta = kr \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{\ell_0}^{m_\beta} \text{ avec } \ell_0 = 1.$$

Pour chaque composante  $\ell, m, \sigma$ , on a :

$$\begin{aligned} M_{x\beta} &= i \frac{\alpha}{2} \frac{1}{\hbar k} \langle \ell, m, \sigma | \left( \frac{2}{3} L_x + 2S_x \right) (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})_\beta | \ell_g, m_g, \sigma_g \rangle \\ &= i \frac{\alpha}{2} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left[ \frac{2}{3} \left( p^- \Gamma_{\ell\ell_0\ell_g}^{mm_\beta m_g^{-1}} + p^+ \Gamma_{\ell\ell_0\ell_g}^{mm_\beta m_g^{+1}} \right) \delta_{\sigma, \sigma_g} + \Gamma_{\ell\ell_0\ell_g}^{mm_\beta m_g} \delta_{\sigma, -\sigma_g} \right] R_{\ell n_0} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_{y\beta} &= i \frac{\alpha}{2} \frac{1}{\hbar k} \langle \ell, m, \sigma | \left( \frac{2}{3} L_y + 2S_y \right) (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})_\beta | \ell_g, m_g, \sigma_g \rangle \\ &= -\frac{\alpha}{2} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left[ \frac{2}{3} \left( p^- \Gamma_{\ell\ell_0\ell_g}^{mm_\beta m_g^{-1}} - p^+ \Gamma_{\ell\ell_0\ell_g}^{mm_\beta m_g^{+1}} \right) \delta_{\sigma, \sigma_g} \right. \\ &\quad \left. + 2\sigma_g \Gamma_{\ell\ell_0\ell_g}^{mm_\beta m_g} \delta_{\sigma, -\sigma_g} \right] R_{\ell n_0} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_{z\beta} &= i \frac{\alpha}{2} \frac{1}{\hbar k} \langle \ell, m, \sigma | \left( \frac{2}{3} L_z + 2S_z \right) (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})_\beta | \ell_g, m_g, \sigma_g \rangle \\ &= i \frac{\alpha}{2} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left( \frac{2}{3} m_g + 2\sigma_g \right) \Gamma_{\ell\ell_0\ell_g}^{mm_\beta m_g} \delta_{\sigma, \sigma_g} R_{\ell n_0} \end{aligned}$$

avec  $n_0 = 1$ .



## B-8) Formules monoélectroniques

A partir des expressions des états de cœurs, des états de valences, des règles de sélections, on peut donner une expression précise de la section efficace d'absorption dans le cas mono-électronique. Pour cela, on va utiliser l'amplitude de diffusion multiple efficace,  $\hat{t}_{\ell ms}^{\ell' m' s'}$ , vue dans le chapitre E sur le calcul de la structure électronique :

$$\hat{t}_{\ell ms}^{\ell' m' s'} = -i \sum_f a_{\ell ms}^f a_{\ell' m' s'}^{f*}$$

Où on reconnait les amplitudes des états du continuum :

$$\varphi_f(\mathbf{r}) = \sum_{\ell ms} a_{\ell ms}^f \sum_{\sigma} b_{\ell, m+s-\sigma, \sigma}^s Y_{\ell}^{m+s-\sigma} \chi_{\sigma}$$

On verra aussi que la relation avec l'amplitude de diffusion multiple est :

$$\hat{t}_{\ell ms}^{\ell' m' s'} = \frac{1}{2} \left( \tau_{\ell ms}^{\ell' m' s'} - \tau_{\ell' m' s'}^{\ell ms *} \right)$$

Avec ceci, la section efficace s'écrit :

$$\begin{aligned} \sigma &= 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_g \sum_{\sigma_g \sigma'_g} G_{g\sigma_g} G_{g\sigma'_g} \\ &\times \sum_{\substack{\ell ms \sigma \\ \ell' m' s' \sigma'}} \left\langle b_g Y_{L_g \sigma_g} \middle| o_s^* \middle| b_{\ell, m+s-\sigma, \sigma}^s Y_{\ell}^{m+s-\sigma} \right\rangle \hat{t}_{\ell ms}^{\ell' m' s'} \left\langle b_{\ell', m'+s'-\sigma', \sigma'}^s Y_{\ell'}^{m'+s'-\sigma'} \middle| o_i \middle| b_g Y_{L_g \sigma'_g} \right\rangle \end{aligned}$$

### Décomposition de la formule

On veut calculer les éléments de tenseurs  $T_{\Delta\Delta'}$ , tel que :

$$\sigma = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_{\Delta\Delta'} T_{\Delta\Delta'}$$

### Opérateurs électriques

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

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

En notant  $m_g = m + s_g - \sigma_g$  et en substituant  $m + s - \sigma$  par  $m$ , ceci donne :

$$T_{\Delta\Delta'} = i \sum_{\substack{\ell_\Delta m_\Delta \\ \ell_{\Delta'} m_{\Delta'}}} c_{\ell_\Delta m_\Delta} c_{\ell_{\Delta'} m_{\Delta'}} \times \sum_{g\sigma_g \sigma'_g} G_{g\sigma_g} G_{g\sigma'_g} \sum_{\substack{\ell m s \sigma \\ \ell' m' s' \sigma'}} \Gamma_{\ell\ell_\Delta\ell_g}^{mm_\Delta m_g} \Gamma_{\ell\ell_\Delta\ell_g}^{m' m_{\Delta'} m_g} R_{lmsg\sigma n_\Delta} R_{l'm's'g\sigma' n_{\Delta'}} \hat{t}_{\ell m s}^{\ell' m' s'}$$

On a défini les coefficients de Gaunt :

$$\Gamma_{\ell\ell_\Delta\ell_g, \sigma\sigma_g}^{mm_\Delta m_g} = \delta_{\sigma, \sigma_g} \int Y_\ell^{m+s-\sigma*} Y_{\ell_\Delta}^{m_\Delta} Y_{\ell_g}^{m+s_g-\sigma_g} d\Omega$$

qui montrent que pour les transitions électroniques, il n'y a pas de retournement du spin ( $\sigma = \sigma_g$ ). On a aussi les intégrales radiales :

$$R_{lmsg} \quad \Delta = k^{n_\Delta-1} \int b_g(r) r^{n_\Delta+2} b_{\ell, m+s-\sigma, \sigma}^s(r) dr$$

En l'absence de spin-orbite,  $s = \sigma$ , et les sommations sur  $s$  et  $s'$  peuvent être éliminées.

### Opérateurs magnétiques M1 et M2

On peut utiliser la même formulation générale que pour les transitions électriques en substituant les opérateurs  $k^{n_\Delta-1} r_\Delta^{n_\Delta}$  par  $\frac{\alpha}{2} (L_\alpha + 2S_\alpha) \frac{1}{\hbar}$ . L'intégrale angulaire va constituer un pseudo coefficient de Gaunt,  $\Gamma_{\ell\ell_\Delta\ell_g, \sigma\sigma_g}^{mm_\Delta m_g}$ , matriciel en spin, diagonal en  $\ell$ , ( $\ell = \ell_g$ ), et où  $\ell_\Delta = 0$  tandis que  $m_\Delta$  désigne les 3 directions de l'espace. Ces valeurs ont été données dans le chapitre précédent sur les règles de sélection. L'intégrale radiale pour  $n_\Delta = 0$  (M1) ou,  $n_\Delta = 1$  (M2) contient la multiplication par la constante de structure fine :

$$R_{lm} \quad \Delta = \frac{\alpha}{2} \int b_g(r) r^{n_\Delta+2} b_{\ell, m+s-\sigma, \sigma}^s(r) dr$$

Notez que pour M1 ces termes sont très petits à cause de l'intégrale radiale. Celle-ci ne contient plus un facteur  $r$  supplémentaire ( $n_\Delta = 0$ ) et les parties radiales des fonctions initiales et finales sont orthogonales. En réalité la fonction d'onde finale correspond à un état électronique excité avec un trou dans un niveau de cœur. Elle n'est donc pas exactement solution du même Hamiltonien que la fonction d'onde initiale. Néanmoins quand l'état initial est un niveau de cœur la perte d'orthogonalité reste très faible.

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

## B-9) Approche tensorielle

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Noter que le terme E1E2 peut aussi s'écrire :

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

où la deuxième partie correspond à la contribution magnétique.

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

### *Application au cas du dichroïsme circulaire naturel*

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

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

$$\sigma_{\pm} = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_{fg} \frac{1}{2} \left| \langle f | z \pm ix + \frac{i}{2} k y (z \pm ix) | g \rangle \right|^2$$

et donc :

$$\sigma_{+} - \sigma_{-} = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_{fg} k (\langle g | x | f \rangle \langle f | y z | g \rangle - \langle g | z | f \rangle \langle f | x y | g \rangle)$$

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

### *Cas du dipôle magnétique*

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

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

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

$$P_{\alpha\alpha'} = \sum_{f,g} (M_{fg\alpha}^* D_{fg\alpha'})$$

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

$$N_{E1M1} = \sum_{\alpha\alpha'} (b_{\alpha}^{s*} \varepsilon_{\alpha'}^i + b_{\alpha}^i \varepsilon_{\alpha'}^{s*}) \Re(P_{\alpha\alpha'}) + i \sum_{\alpha\alpha'} (b_{\alpha}^{s*} \varepsilon_{\alpha'}^i - b_{\alpha}^i \varepsilon_{\alpha'}^{s*}) \Im(P_{\alpha\alpha'})$$

### *Cas du quadripôle magnétique*

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

$$\begin{aligned} N = & i \sum_{\alpha\alpha'\alpha''} \varepsilon_{\alpha}^{s*} b_{\alpha'}^i (k_{\alpha''}^i S_{\alpha\alpha'\alpha''} - k_{\alpha''}^s S_{\alpha'\alpha\alpha''}^*) \\ & + i \sum_{\alpha\alpha'\alpha''} b_{\alpha}^{s*} b_{\alpha'}^i (k_{\alpha''}^i T_{\alpha\alpha'\alpha''} - k_{\alpha''}^s T_{\alpha'\alpha\alpha''}^*) \\ & + \sum_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''} b_{\alpha}^{s*} b_{\alpha'}^i k_{\alpha''}^s k_{\alpha'''}^i R_{\alpha\alpha''\alpha'\alpha'''} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} S_{\alpha\alpha'\alpha''} &= \sum_{f,g} (D_{fg\alpha}^* M_{fg\alpha'\alpha''}^2) \\ T_{\alpha\alpha'\alpha''} &= \sum_{f,g} (M_{fg\alpha}^{1*} M_{fg\alpha'\alpha''}^2) \\ R_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''} &= \sum_{f,g} (M_{fg\alpha\alpha'}^{2*} M_{fg\alpha''\alpha'''}^2) \end{aligned}$$

## B-10) Tenseurs sphériques

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

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

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

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

$$\hat{T}_{\ell}^m \hat{M}_{\ell}^m = T_{\ell}^m M_{\ell}^m - T_{\ell}^{-m} M_{\ell}^{-m}$$

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

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

Pour E1E1, E2E2 et M1M1, les composantes des tenseurs sphériques de rang impair sont magnétiques, et ceux de rang pairs sont électriques. Les tenseurs E1E2 et E1M1 ont des contributions électriques et magnétiques pour toutes les composantes comme résumé dans le tableau ci-dessous, voir aussi<sup>12</sup> :

$\ell$		E1E1	E1M1		E1E2		E2E2
0	Monopole	++ <i>c</i>	-+	--			++ <i>c</i>
1	Dipole	+ - <i>I</i>	-+ <i>d<sub>e</sub></i>	-- <i>Ω</i>	-+ <i>d<sub>e</sub></i>	-- <i>Ω</i>	+ - <i>I</i>
2	quadrupole	++	-+	--	-+	--	++
3	Octupole				-+	--	+ -
4	Hexadécapole						++

Les signes ++, -+, +- et ++ représentent les changements de signes par inversion et renversement du temps. En fond vert sont représentées les composantes qui mesurent le magnétisme et en fond blanc les composantes qui mesurent la charge électrique. Par exemple, les composantes monopolaires de E1E1 et E2E2 mesurent la charge par unité d'énergie, *c*, tandis que les composantes dipolaires de E1E1 et E2E2 mesurent le moment magnétique par unité d'énergie, *I*. Les composantes dipolaires en E1E2 et E1M1 mesurent l'anapole ou moment

<sup>12</sup> S. Di Matteo, Y. Joly, and C. R. Natoli, Phys. Rev. B **72**, 144406 2005

toroïdal magnétique (polaire) par unité d'énergie,  $\Omega$ , pour la partie magnétique et le moment électrique par unité d'énergie,  $d_e$ , pour la partie électrique. Naturellement, suivant le canal, il ne s'agit pas de la même projection : la charge  $c$  en E1E1, à un seuil K correspond à celle des états  $p$ , tandis que celle en E2E2 à une partie de la charge des états  $d$ .

### Canal E1E1

Monopole non magnétique (tenseur scalaire isotrope) :

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

Dipôle magnétique (tenseur de rang 1):

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

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

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

Remarquer que la multiplication par «  $-i$  » revient à prendre la partie imaginaire.

Quadrupole non magnétique (tenseur de rang 2) :

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

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

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

$$D_2^{-2} = \frac{1}{2}(D_{xy} + D_{yx})$$

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

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

$$N = \epsilon_s^* \cdot \epsilon_i D_0^0 + i \mathbf{L} \cdot \epsilon_s^* \times \epsilon_i + \sum_m T_2^m M_2^m$$

avec  $\mathbf{L} = (L_x, L_y, L_z)$ .

### Canal E1E2

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

Dipôles magnétique et non magnétique :

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

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

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

Pour la partie magnétique, chacun des termes correspond aux trois composantes ( $\Omega_z$ ,  $\Omega_x$  et  $\Omega_y$ ) du moment toroïdal, aussi appelé anapole.

Quadrupole magnétique et non magnétique :

$$\begin{aligned} I_2^0 &= (I_{xyz} - I_{yxz}) \\ I_2^1 &= \frac{1}{3} (I_{yxx} - I_{yzz} - I_{xxy} + I_{zyz}) \\ I_2^{-1} &= \frac{1}{3} (I_{xyy} - I_{xzz} - I_{yyx} + I_{zxx}) \\ I_2^2 &= \frac{1}{3} (I_{xxz} - I_{yyz} - I_{zxx} + I_{zyy}) \\ I_2^{-2} &= \frac{1}{3} (I_{yxz} + I_{xyx} - I_{zxy} - I_{zyx}) \end{aligned}$$

Il existe encore le terme octupolaire avec  $\ell = 3$  :

$$\begin{aligned} I_3^0 &= \frac{1}{\sqrt{10}} (2I_{zzz} - 2I_{xxz} - I_{zzx} - 2I_{yyz} - I_{zyy}) \\ I_3^1 &= \frac{1}{\sqrt{60}} (3I_{xxz} + I_{xyy} + 2I_{yxy} - 4I_{xzz} - 8I_{zxx}) \\ I_3^{-1} &= \frac{1}{\sqrt{60}} (3I_{yyy} + I_{yxx} + 2I_{xyx} - 4I_{zzz} - 8I_{zyz}) \\ I_3^2 &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2I_{xyz} + 2I_{yxz} + 2I_{zyx}) \\ I_3^{-2} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2I_{xxz} - 2I_{yyz} + I_{zxx} - I_{zyy}) \\ I_3^3 &= \frac{1}{2} (I_{xyy} + 2I_{yxy} - I_{xxz}) \\ I_3^{-3} &= \frac{1}{2} (-I_{yxx} + 2I_{xyx} - I_{yyy}) \end{aligned}$$

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

$$T_{\alpha\beta\gamma}^{\pm} = \varepsilon_{s\alpha}^* \varepsilon_{i\beta} v_{i\gamma} \pm \varepsilon_{s\beta}^* \varepsilon_{i\alpha} v_{s\gamma}$$

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

## Canal E2E2

Comme pour le canal E1E1, le terme  $\ell = 0$  correspond à la diffusion isotrope non magnétique, puis on a :

$\ell = 1$  : dipôle magnétique

$\ell = 2$  : quadrupole non magnétique

$\ell = 3$  : octupole magnétique

$\ell = 4$  : hexadécapole non magnétique.

## Canal E1M1

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



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

$$T_{\alpha\beta}^{\pm} = \varepsilon_{s\alpha}^* b_{i\beta} \mp \varepsilon_{i\alpha} b_{s\beta}^*$$

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

## **B-11) Conclusion**

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

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

# C – La diffraction résonante

## C-1) Introduction

Pour un volume diffractant petit, l'intensité diffractée est à intégrer autour des conditions de Bragg et sur les 2 angles du détecteur. On obtient alors une grandeur qui est dimensionnellement une énergie, mais que l'on appelle  $I_Q$ . Pour un faisceau polarisé, elle est donnée par la relation<sup>13</sup> :

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

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

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

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

$$F_{Q,crist} = \sum_a e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_a} \left( f_{0a} + if_{ma} + f'_a(\omega) + if''_a(\omega) + i(f'_{ma}(\omega) + if''_{ma}(\omega)) \right)$$

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

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

<sup>13</sup> B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, p. 44 (Dover, New York, 1990)

## C-2) Contributions non résonantes

### a) Diffusion de Thomson

La diffusion totale contient en plus des termes résonants, les termes non résonants. Ceux-ci sont responsables des signaux mesurés en diffraction classique. Le terme magnétique, de l'ordre du millièème par rapport au terme de charge (ou de Thomson) aux énergies correspondant aux seuils des  $3d$ , a été mis en évidence par de Bergevin et Brunel<sup>14</sup>.

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

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

où  $Q = k_s - k_i$  est le transfert de moment. Pour une réflexion donnée, le transfert de moment est une constante puisque :

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

$$|k_s - k_i| = Q = 2k \sin \theta_B = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta_B = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

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

$$f_0 = \epsilon_s^* \cdot \epsilon_i F(Q)$$

Il est donc maximal en polarisation  $\sigma$ - $\sigma$  et nul en  $\sigma$ - $\pi$ .

### b) Diffusion magnétique

Le terme magnétique (voir Blume et Gibbs<sup>15</sup>) est relié de façon différente au moment de spin et au moment d'orbitale. Il est également indépendant de l'énergie pour une réflexion donnée mais dépend de l'orientation des vecteurs polarisations et des vecteurs d'onde par rapport à l'axe magnétique.

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

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

<sup>14</sup> F. de Bergevin et M. Brunel, Acta Cryst. **A37**, 314-324 (1981).

<sup>15</sup> M. Blume et Doon Gibbs, Phys. Rev. B **37**, 1779-1789 (1988).

$$\begin{aligned}\vec{A} &= -2(1 - \hat{k}_e \cdot \hat{k}_s) \hat{\varepsilon}_s \times \hat{\varepsilon}_e - ((\hat{k}_s - \hat{k}_e) \hat{\varepsilon}_s \times \hat{\varepsilon}_e) (\hat{k}_s - \hat{k}_e) \\ \vec{B} &= \hat{\varepsilon}_s \times \hat{\varepsilon}_e + (\hat{k}_s \cdot \hat{\varepsilon}_e) \hat{k}_s \times \hat{\varepsilon}_s - (\hat{k}_e \cdot \hat{\varepsilon}_s) \hat{k}_e \times \hat{\varepsilon}_e - (\hat{k}_s \times \hat{\varepsilon}_s) \times (\hat{k}_e \times \hat{\varepsilon}_e)\end{aligned}$$

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

### C-3) Contribution anormale

#### a) Expression de l'amplitude de diffusion résonante

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

La figure 8 donne un exemple de structures XANES et DAFS au seuil K du vanadium dans  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . Le prépic à 5467 eV se retrouve bien dans les deux spectroscopies.

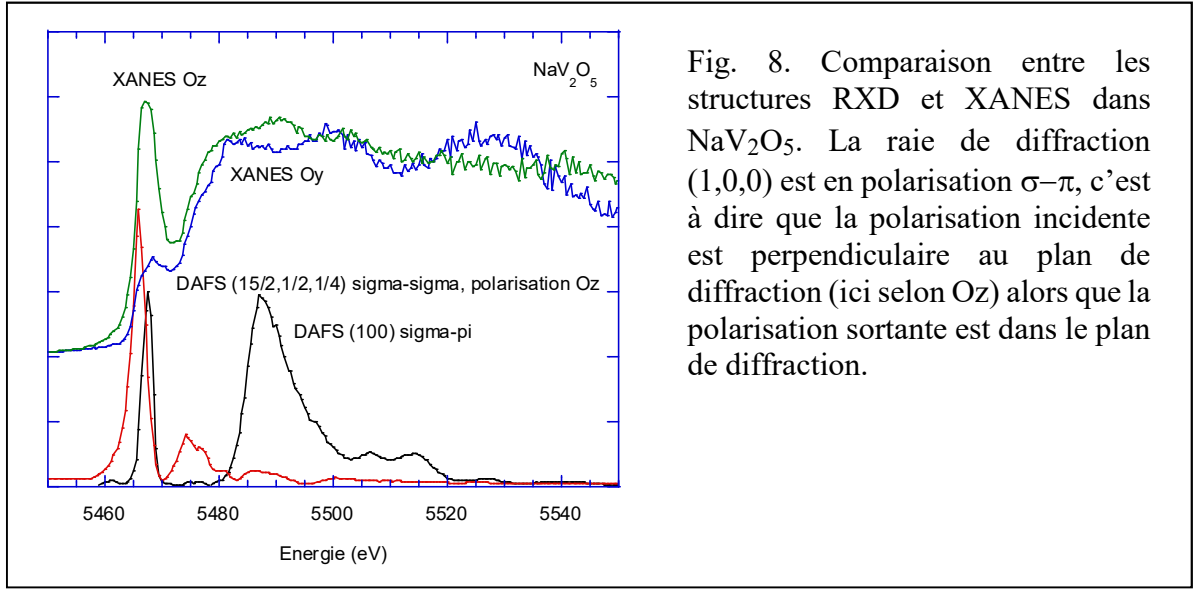
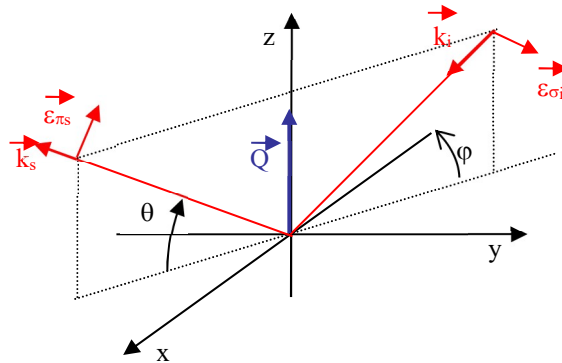


Fig. 8. Comparaison entre les structures RXD et XANES dans  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . La raie de diffraction (1,0,0) est en polarisation  $\sigma-\pi$ , c'est à dire que la polarisation incidente est perpendiculaire au plan de diffraction (ici selon Oz) alors que la polarisation sortante est dans le plan de diffraction.

### b) Analyse matricielle

En coordonnées cartésiennes et en prenant le vecteur diffraction selon z, si  $\varphi$  désigne l'angle azimutal et  $\theta$ , l'angle de Bragg, les polarisations  $\pi$  et  $\sigma$  sont définis avec l'échantillon tournant positivement selon le sens trigonométrique, autour du vecteur diffraction :



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

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

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

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

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

et les polarisations  $\sigma$  ou  $\pi$  :

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

L'anisotropie de la diffusion peut alors être décrite sous forme matricielle dans la base  $(\sigma, \pi)$ :

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

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

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

Pour la composante magnétique en  $E_i E_i$ :

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

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

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



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

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

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

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

En fonction de la matrice polarisation, l'intensité diffractée est donnée par<sup>16</sup> :

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

Et donc :

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

On a alors, en fonction de la polarisation incidente :

$$\begin{aligned} I_\sigma &\propto |F_{\sigma\sigma}|^2 + |F_{\pi\sigma}|^2 \\ I_\pi &\propto |F_{\sigma\pi}|^2 + |F_{\pi\pi}|^2 \\ I_\pm &\propto \frac{1}{2}(|F_{\sigma\sigma}|^2 + |F_{\sigma\pi}|^2 + |F_{\pi\sigma}|^2 + |F_{\pi\pi}|^2) \pm \text{Im}(F_{\sigma\sigma}F_{\sigma\pi}^* - F_{\pi\sigma}F_{\pi\pi}^*) \end{aligned}$$

La matrice de polarisation du faisceau diffracté est alors :

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

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

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

où  $\eta$  et  $\phi$  sont l'angle de rotation de l'analyseur autour du faisceau diffusé et l'angle de Bragg de l'analyseur. Dans ce cas :

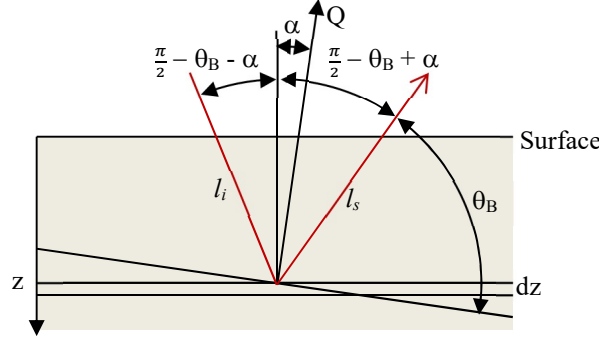
$$I \propto \text{Tr}(A F P F^+ A^+).$$

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

<sup>16</sup> S. P. Collins and A. Bombardi, *Resonant X-ray Scattering and Absorption in Magnetism and Synchrotron Radiation*, chap. 8, Ed. E Beaupaire *et al.*, Springer, Proceedings in Physics 133 (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 2010).

### c) Correction absorption

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



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

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

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

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

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

Si on prend une énergie rayonnée référence avant le seuil et où l'absorption  $\mu_0$  est faible et isotrope :

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

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

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

### d) Mesure sur pic et mesure intégrée

Lors de la mesure, le détecteur a une surface qui généralement effectue automatiquement l'intégrale sur les deux angles de détection. Par contre l'intégrale n'est souvent pas faite autour de l'angle de Bragg. Dans ce cas, la profondeur sondée varie en fonction de l'énergie incidente avec la variation du coefficient d'absorption linéaire. Dans ce cas, la mesure ne tient pas compte de l'élargissement correspondant de faisceau diffracté qui s'accompagne d'une baisse en amplitude au pic, c'est-à-dire à l'angle de Bragg. Si on considère que la largeur du pic correspond à la profondeur sondée et que celle-ci est inversement proportionnelle au coefficient d'absorption, enfin si on considère que les autres paramètres participant à l'élargissement sont négligeables, on obtient une nouvelle correction en  $\mu_0/\mu$  à effectuer sur le calcul où  $\mu_0$  est une absorption référence par exemple avant le seuil.

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

### e) Biréfringence

L'équation au-dessus a été obtenue en négligeant la biréfringence, c'est-à-dire que la polarisation, dans un milieu anisotrope tourne en fonction de la pénétration. D'après Lovesey et Collins<sup>17</sup>, au bout d'une distance parcourue  $l$ , la matrice transmittance est donnée par :

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

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

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

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

Après un parcours  $l = l_i$ , quand le faisceau incident a la polarisation définie par la matrice  $P$ , la matrice polarisation  $P'$  vaut :

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

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

<sup>17</sup> S. W. Lovesey and S. P. Collins, J. Synchrotron Rad., **8**, 1065 (2001).

$$dI \propto \text{Tr}(T_s F T_i P T_i^\dagger F^\dagger T_s^\dagger) dz$$

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \text{Polarisation } \sigma: & \quad p = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \text{Polarisation } \pi: & \quad p = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ \text{Polarisation circulaire droite :} & \quad p = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \end{aligned}$$

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

### Cas des matrices transmittances diagonales

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

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

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

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

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

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

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

$$I = \frac{KS\lambda^3}{v^2 \sin 2\theta_B} a\mu_0 \sum_{\alpha\beta'\gamma\delta'} a_{\alpha'}^* a_{\gamma'} F_{\alpha\beta} F_{\gamma\delta}^* p_\beta p_\delta^* \int_0^\infty t_{\alpha'} t_\beta t_{\gamma'}^* t_\delta^* dz$$

où  $\alpha, \beta, \gamma, \delta = \sigma$  ou  $\pi$ .

$$a\mu_0 \int_0^\infty t_{\alpha'} t_\beta t_{\gamma'}^* t_\delta^* dz = \frac{4 \sin \theta_B \cos \alpha_s \mu_0}{\sin(\theta_B + \alpha_s) (\mu_{\alpha'\alpha'} + \mu_{\gamma'\gamma'}^*) + \sin(\theta_B - \alpha_s) (\mu_{\beta\beta} + \mu_{\delta\delta}^*)}$$

En particulier, pour un faisceau incident polarisé  $\sigma, \pi$ , droite (+) ou gauche (−) et une mesure selon  $\sigma'$  ou  $\pi'$  :

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

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

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

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

Les matrices transmittances se réduisent à :

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

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

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

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

Si on a  $S_1 = 1$ , on obtient :

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

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

$$S'_1 = \frac{1 + \tan^2(\frac{1}{2}\mu'_{\sigma\pi}l) \tanh^2(\frac{1}{2}\mu''_{\sigma\pi}l) - \tan^2(\frac{1}{2}\mu'_{\sigma\pi}l) - \tanh^2(\frac{1}{2}\mu''_{\sigma\pi}l)}{1 + \tan^2(\frac{1}{2}\mu'_{\sigma\pi}l) \tanh^2(\frac{1}{2}\mu''_{\sigma\pi}l) + \tan^2(\frac{1}{2}\mu'_{\sigma\pi}l) + \tanh^2(\frac{1}{2}\mu''_{\sigma\pi}l)}$$

$$S'_2 = -2 \frac{\tan(\frac{1}{2}\mu'_{\sigma\pi}l)}{\cosh^2(\frac{1}{2}\mu''_{\sigma\pi}l)} \frac{1}{1 + \tan^2(\frac{1}{2}\mu'_{\sigma\pi}l) \tanh^2(\frac{1}{2}\mu''_{\sigma\pi}l) + \tan^2(\frac{1}{2}\mu'_{\sigma\pi}l) + \tanh^2(\frac{1}{2}\mu''_{\sigma\pi}l)}$$

$$S'_3 = 2 \frac{\tanh(\frac{1}{2}\mu''_{\sigma\pi}l)}{\cos^2(\frac{1}{2}\mu'_{\sigma\pi}l)} \frac{1}{1 + \tan^2(\frac{1}{2}\mu'_{\sigma\pi}l) \tanh^2(\frac{1}{2}\mu''_{\sigma\pi}l) + \tan^2(\frac{1}{2}\mu'_{\sigma\pi}l) + \tanh^2(\frac{1}{2}\mu''_{\sigma\pi}l)}$$

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

$$\begin{aligned} S'_1 &= \cos(\mu'_{\sigma\pi}l) \\ S'_2 &= -\sin(\mu'_{\sigma\pi}l) \\ S'_3 &= 0 \end{aligned}$$

### f) Dichroïsme circulaire

De nombreuses expériences cherchent à tirer des informations venant du dichroïsme circulaire. D'une façon Générale, on peut écrire que l'amplitude du signal diffracté est donné par :

$$A_{L\sigma} = \sum_{L,n} P_{L,n}^{L\sigma} X_{L,n}$$

où n indice les types de transition E1E1, E1E2 and E2E2, et  $L = (\ell, m)$  sont les composantes du tenseur sphérique de diffusion. On peut tout aussi bien utiliser les tenseurs cartésiens avec des indices  $\alpha\beta$ ,  $\alpha\beta\gamma$  or  $\alpha\beta\gamma\delta$  où  $\alpha, \beta, \gamma, \delta = x, y, z$ , pour respectivement les tenseurs de rang 2, 3 et 4 de respectivement E1E1, E1E2, et E2E2.

$\mathcal{L}(\mathcal{R})$ : désigne la polarisation incidente circulaire gauche (droite), et  $\sigma(\pi)$  la polarisation linéaire du rayonnement émis.

$P_{L,n}^{L\sigma}$  est le tenseur de la polarisation.

$X_{L,n}$  est le tenseur de diffusion du cristal.

Il est calculé en sommant sur les atomes équivalents, par l'opération de symétrie les reliant. Avec le facteur de Bragg et l'amplitude de diffusion atomique de l'atome prototypique, on a  $F_{L,n}$

$$X_{L,n} = \sum_S S(e^{iQ \cdot R_a} F_{L,n})$$

Les  $F_{L,n}$  sont calculés à partir du tenseur atomique d'absorption  $T_{L,n}$  par:

$$F_{L,n}(\omega) = F'_{L,n} + iF''_{L,n} \cong m\omega^2 \int \frac{de}{\hbar\omega - (e - E_{1s}) + i\frac{\Gamma}{2}} T_{L,n}(e)$$

Le signal dichroïque est donné par:

$$I_{\mathcal{L}} - I_{\mathcal{R}} = |A_{\mathcal{L}\sigma}|^2 - |A_{\mathcal{R}\sigma}|^2 + |A_{\mathcal{L}\pi}|^2 - |A_{\mathcal{R}\pi}|^2$$

$$I_{\mathcal{L}} - I_{\mathcal{R}} = \left| \sum_{L,n} P_{L,n}^{\mathcal{L}\sigma} X_{L,n} \right|^2 - \left| \sum_{L,n} P_{L,n}^{\mathcal{R}\sigma} X_{L,n} \right|^2 + \left| \sum_{L,n} P_{L,n}^{\mathcal{L}\pi} X_{L,n} \right|^2 - \left| \sum_{L,n} P_{L,n}^{\mathcal{R}\pi} X_{L,n} \right|^2$$

On a:  $P_{L,n}^{\mathcal{L}\sigma} = P_{L,n}^{\mathcal{R}\sigma*}$  and  $P_{L,n}^{\mathcal{L}\pi} = P_{L,n}^{\mathcal{R}\pi*}$ . Pour simplifier, on omet l'indice sur les transitions:

$$I_{\mathcal{L}} - I_{\mathcal{R}} = \left| \sum_L P_L^{\mathcal{L}\sigma} X_L \right|^2 - \left| \sum_L P_L^{\mathcal{L}\sigma*} X_L \right|^2 + \left| \sum_L P_L^{\mathcal{L}\pi} X_L \right|^2 - \left| \sum_L P_L^{\mathcal{L}\pi*} X_L \right|^2$$

$$I_{\mathcal{L}} - I_{\mathcal{R}} = \sum_{LL'} (P_L^{\mathcal{L}\sigma} P_{L'}^{\mathcal{L}\sigma*} + P_L^{\mathcal{L}\pi} P_{L'}^{\mathcal{L}\pi*} - P_L^{\mathcal{L}\sigma*} P_{L'}^{\mathcal{L}\sigma} - P_L^{\mathcal{L}\pi*} P_{L'}^{\mathcal{L}\pi}) X_L X_{L'}^*$$

$$I_{\mathcal{L}} - I_{\mathcal{R}} = 2i \sum_{L \neq L'} \text{Im}(P_L^{\mathcal{L}\sigma} P_{L'}^{\mathcal{L}\sigma*} + P_L^{\mathcal{L}\pi} P_{L'}^{\mathcal{L}\pi*}) X_L X_{L'}^*$$

On remarque que le terme diagonal est toujours nul car  $\text{Im}(P_L^{\mathcal{L}\sigma} P_L^{\mathcal{L}\sigma*} + P_L^{\mathcal{L}\pi} P_L^{\mathcal{L}\pi*}) = 0$ .

Pour le cas diagonal en type de transition, on a :

$$I_{\mathcal{L}} - I_{\mathcal{R}} = 4 \sum_{L < L'} \text{Im}(P_L^{\mathcal{L}\sigma} P_{L'}^{\mathcal{L}\sigma*} + P_L^{\mathcal{L}\pi} P_{L'}^{\mathcal{L}\pi*}) \text{Im}(X_L X_{L'}^*)$$

Dans un système chiral  $I_{\mathcal{L}} - I_{\mathcal{R}}$ , change de signe quand on change d'énantiomère. Cela implique que  $\text{Im}(X_L X_{L'}^*)$  change de signe. Il faut remarquer que la somme sur les atomes équivalents, avec les opérations de symétrie associées peut amener des termes diagonaux si on exprime l'équation en fonction des tenseurs atomiques de l'atome prototypique. Dans le cas du quartz  $\alpha$ , les termes diagonaux induisent à une valeur non nulle isotrope, alors que les termes non diagonaux sont responsables de l'anisotropie azimutale de la diffusion autour du vecteur diffraction.



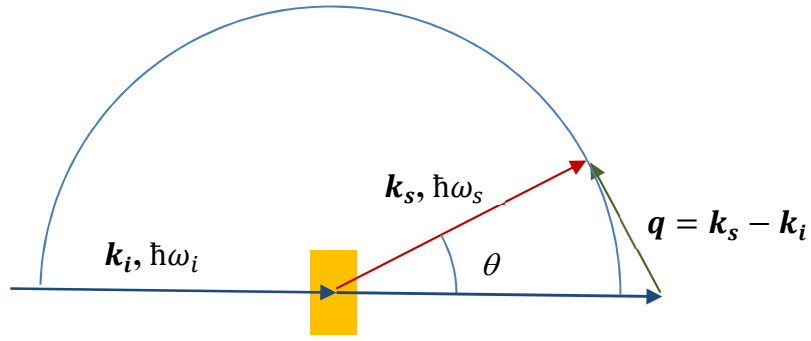


## D – Raman X

### 1) Introduction

Le Raman X ou diffusion inélastique non résonante des rayons X (non resonant x-ray inelastic scattering - NRIXS) est une technique de diffusion inélastique où la perte d'énergie correspond à un seuil d'absorption. Cette technique permet d'accéder à des seuils de basse énergie avec des rayons X durs.

Un faisceau incident d'énergie  $\hbar\omega_i$  et moment  $\mathbf{k}_i$  est diffusé inélastiquement donnant un rayonnement d'énergie  $\hbar\omega_s$  et moment  $\mathbf{k}_s$  sous un angle de diffusion  $\theta$ .



On a les relations de conservation :

$$E = E_i - E_s = (k_i - k_s)\hbar c$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i$$

### 2) Formules

On peut obtenir l'intervalle des valeurs du moment de transfert possible :

$$q^2 = k_s^2 + k_i^2 - 2 \cos \theta k_s k_i$$

$$(\hbar c q)^2 = (E_i - E)^2 + E_i^2 - 2 \cos \theta (E_i - E) E_i$$

$$E^2 \leq (\hbar c q)^2 \leq 4E_i^2 - 4EE_i + E^2$$

$$E \leq \hbar c q \leq \sqrt{4E_i^2 - 4EE_i + E^2} \cong 2E_i$$

Avec  $q$  en  $\text{\AA}^{-1}$  et  $E$  en électronvolt :  $q \geq \frac{\alpha}{2a_0 R} E_{eV} = 5.07 \cdot 10^{-4} E_{eV}$

La différentielle de la section efficace de diffusion est donnée par dérivation au premier ordre de la théorie des perturbations par :

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\hbar\omega_s} = r_0^2 \frac{\omega_s}{\omega_i} |\epsilon_s \cdot \epsilon_i| S(\mathbf{q}, \omega)$$

Où le facteur de structure dynamique,  $S(\mathbf{q}, \omega)$ , est donné par :

$$S(\omega) = \sum_{f,g} |\langle f | e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | g \rangle|^2 \delta(E - (E_f - E_g))$$

Au premier ordre on a  $|\langle f | e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | g \rangle|^2 \approx |\langle f | 1 - i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} | g \rangle|^2 \approx |\langle f | \mathbf{q}\cdot\mathbf{r} | g \rangle|^2$ , et donc le moment  $\mathbf{q}$  joue le même rôle que la polarisation en XANES.

On peut faire un développement plus précis en utilisant la relation :

$$e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{\ell m} (-i)^\ell j_\ell(qr) Y_\ell^{m*}(\hat{r}) Y_\ell^m(\hat{q})$$

Ceci donne

$$S(\omega) = \sum_{f,g} |\langle f | j_0(qr) + 4\pi i j_1(qr) \sum_{-1 \leq m \leq 1} Y_1^{m*}(\hat{r}) Y_1^m(-\hat{q}) + \dots | g \rangle|^2 \delta(E - (E_f - E_g))$$

et en omettant la densité d'état :

$$S(\omega) = \sum_{f,g} \left| \langle f | j_0(qr) | g \rangle - 4\pi i \sum_{-1 \leq m \leq 1} Y_1^m(\hat{q}) \langle f | j_1(qr) Y_1^{m*}(\hat{r}) | g \rangle + \dots \right|^2$$

Par ailleurs :

$$j_0(qr) = \frac{\sin qr}{qr} \cong 1 - \frac{1}{6}(qr)^2 + \dots,$$

$$j_1(qr) = -\frac{\cos qr}{qr} + \frac{\sin qr}{(qr)^2} \cong \frac{1}{3}qr$$

Pour  $\ell=0$ , on aura donc une composante monopolaire avec  $\Delta\ell = 0$ , dont l'amplitude croît avec la valeur de  $q$ . En utilisant le développement en harmoniques sphériques dans l'atome absorbeur, on peut écrire :

$$S(\omega) = \sum_{iL_i\sigma} (4\pi a_{L_i\sigma}^i)^2 \sum_{\ell m \ell' m'} i^{\ell-\ell'+1} Y_\ell^{m*}(\hat{q}) Y_{\ell'}^{m'}(\hat{q})$$

$$\times \sum_{L_f L_f'} R_{L_i L_f}^{\ell\sigma} R_{L_i L_f'}^{\ell'\sigma'} \Gamma_{L_i L_f}^{\ell m} \Gamma_{L_i L_f'}^{\ell' m'} \hat{t}_{L_f L_f' \sigma} \times \delta(\hbar\omega - E_f + E_i)$$

avec les coefficients de Gaunt :

$$\Gamma_{L_i L_f}^{\ell m} = \int Y_{\ell_i}^{m_i*} Y_\ell^m Y_{\ell_f}^{m_f} d\hat{r}$$

et les intégrales radiales :

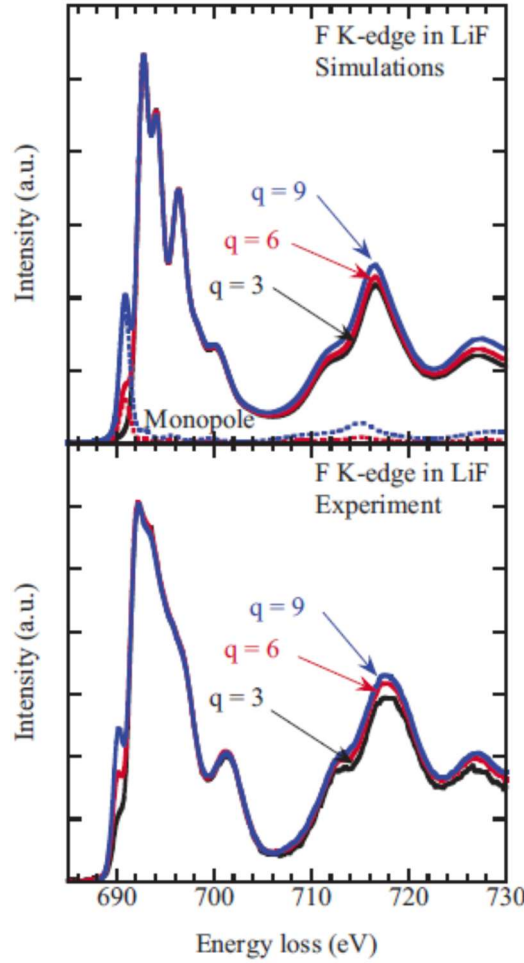
$$R_{L_i L_f}^{\ell\sigma} = \int b_{L_f\sigma}(r) b_{L_i\sigma}(r) j_\ell(qr) dr$$

Les  $a_{L_i\sigma}^i$  sont les amplitudes des fonctions de cœurs non nulles pour une valeur particulière  $\ell_i$  et telles que la norme de l'état soit égale à 1. De même pour l'état final, on utilise :

$$\hat{t}_{LL'\sigma} = -i \sum_f a_{L\sigma}^f a_{L'\sigma}^{f*}$$

Sur poudre, la valeur moyenne et l'orthogonalité des harmoniques sphériques, font que la sommation sur  $\ell m \ell' m'$  devient diagonale et les  $i^{\ell-\ell'} Y_{\ell}^{m*}(\hat{q}) Y_{\ell'}^{m'}(\hat{q})$  peuvent être omis.

On peut en voir un exemple dans la figure ci-dessous avec les expériences réalisées par C. Sahle (ESRF) comparées aux simulations faites avec FDMNES.





## **Partie II**

# **Simulation des spectroscopies X**



## E- Calcul de la structure électronique

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

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

Pour calculer les états finals, il faut un potentiel. Ceci est traité dans le chapitre suivant. Enfin les deux derniers chapitres de cette section montreront comment trouver les solutions pour un agrégat d'atomes, d'abord en utilisant la théorie de la diffusion multiple puis par différences finies.

## E-1) Le Potentiel

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

$$V(\mathbf{r}, E) = V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}, E)$$

### 1) Potentiel de Hartree

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

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

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

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

où le dernier terme est la contribution du noyau.

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

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

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

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

On a la relation :

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

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

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

En posant  $U_L = r V_L$ , on obtient :



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

## 2) Potentiel d'échange-corrélation

L'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$  est la somme des énergies d'échange et de corrélation :  $E_{xc} = E_x + E_c$ . Les indices  $x$  et  $c$  désignent l'échange et la corrélation. Dans cette partie, on désigne par  $n(\mathbf{r}) = n_\uparrow(\mathbf{r}) + n_\downarrow(\mathbf{r})$  la densité d'états, appelé ailleurs  $\rho$ . On note  $r_s$ , le rayon de Seitz, défini par  $\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{n}$ , et la polarisation magnétique est caractérisée par :

$$\zeta = \frac{n_\uparrow - n_\downarrow}{n_\uparrow + n_\downarrow}$$

ou bien par  $x = \frac{n_\uparrow}{n_\uparrow + n_\downarrow}$ , ce qui donne  $2x = 1 + \zeta$  et  $2 - 2x = 1 - \zeta$ . Le cas non magnétique correspond à  $\zeta = 0$  ou  $x = 1/2$ .

Dans l'approximation de la densité locale, chacun des termes d'énergie est relié à l'énergie par particule,  $\varepsilon_{xc}$  :

$$E_{xc} = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n_\uparrow, n_\downarrow) d\mathbf{r}$$

Les énergies par particules sont reliées au potentiel d'échange corrélation,  $V_{xc}$ , par la relation :

$$V_{xc}^\sigma = \frac{\partial(n\varepsilon_{xc})}{\partial n_\sigma}$$

Noter que  $V_{xc}^\sigma$  est souvent noté  $\mu_{xc}^\sigma(r_s, \zeta)$ . Le vecteur d'onde au niveau de Fermi est donné par :

$$k_F = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{r_s} = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$$

## Potentiel X $\alpha$

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

$$V_{xc}(n) = -\left(\frac{81}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \alpha n^{\frac{1}{3}} = -\frac{3}{2} \left(\frac{18}{\pi^2}\right)^{\frac{1}{3}} \alpha \frac{1}{r_s}$$

$V_{xc}$  est en Rydberg et  $r_s$  en rayon de Bohr.  $\alpha$  est le facteur ajustable. Remarquer que ce potentiel est attractif puisqu'il traduit la réponse du nuage d'électron qui s'écarte de l'électron considéré. Le milieu environnant est donc moins répulsif.

## Energie et potentiel d'échange et de corrélation en LSDA

En LSDA l'énergie d'échange par électron est donnée en Hartree par :

$$\varepsilon_x(r_s, \zeta) = -\frac{1}{2} \left[ (1 + \zeta)^{\frac{4}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{4}{3}} \right] \frac{3}{8} \left( \frac{18}{\pi^2} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{r_s}$$

Par ailleurs, pour la partie non magnétique, on a :

$$V_x = \varepsilon_x(r_s, \zeta) - \frac{r_s}{3} \frac{\partial(\varepsilon_x)}{\partial r_s}$$

Dans le cas non magnétique, on a en Hartree :

$$\varepsilon_x(r_s) = -\frac{3}{8} \left( \frac{18}{\pi^2} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{r_s}$$

$$V_x = \frac{4}{3} \varepsilon_x(r_s) = -\frac{1}{2} \left( \frac{18}{\pi^2} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{r_s}$$

La dépendance en fonction de  $\zeta$  ou  $x$ , semble être introduite de façon ad hoc à la suite de Slater avec :

$$V_x^\uparrow = (2x)^{\frac{1}{3}} V_x$$

$$V_x^\downarrow = (2 - 2x)^{\frac{1}{3}} V_x$$

Pour la corrélation, Perdew et Wang<sup>18</sup> donnent la relation :

$$V_c^\sigma = \varepsilon_c(r_s, \zeta) - \frac{r_s}{3} \frac{\partial(\varepsilon_c)}{\partial r_s} - \left( \zeta - \frac{\sigma}{|\sigma|} \right) \frac{\partial(\varepsilon_c)}{\partial \zeta}$$

Noter que cette relation ne peut pas s'appliquer à l'échange. L'effet magnétique sur la corrélation va à l'opposé de l'effet sur l'échange.

### Potentiel d'Hedin, Lundqvist et Von Barth

Hedin, Lundqvist<sup>19</sup> ont proposé en 1971 un potentiel meilleur que  $X_\alpha$ , dépendant de l'énergie cinétique de électrons et avec Von Barth<sup>20</sup> en 1972 de l'état magnétique. On a alors en Rydberg :

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

où les indices  $P$  et  $F$  désignent les situations paramagnétiques et ferromagnétiques. Les paramètres correspondants ont été optimisés par Moruzzi, Janak et Williams :

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

<sup>18</sup> Perdew et Wang, Phys. Rev. B, **45**, 13244 (1992-I)

<sup>19</sup> Hedin and Lundqvist, J. Phys. C: Solid State Phys., **4**, 2064 (1971)

<sup>20</sup> Von Barth and Hedin, J. Phys. C: Solid State Phys., **5**, 1629 (1972)

La fonction suivante a aussi été introduite :

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

On définit également :

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

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

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

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

Dans le cas non-magnétique, on retrouve bien :  $V_{xc}^{\uparrow} = V_{xc}^{\downarrow} = \mu_x^P + \mu_c^P$ .

La dépendance en fonction de l'énergie cinétique est tabulée dans l'article d'Hedin et Lundqvist. Elle est exprimée en fonction de  $r_s$  et  $p/k_F$ , où  $p(\mathbf{r})$  est la quantité de mouvement. Le facteur est à appliquer sur le potentiel d'échange-corrélation calculé au niveau de Fermi

### Potentiel de Perdew et Wang

Perdew et Wang<sup>21</sup> ont proposé un potentiel de corrélation un peu meilleur en 1992.

$$\varepsilon_c(r_s, \zeta) = \varepsilon_c(r_s, 0) + \alpha_c(r_s) \frac{f(\zeta)}{f''(0)} (1 - \zeta^4) + [\varepsilon_c(r_s, 1) - \varepsilon_c(r_s, 0)] f(\zeta) \zeta^4$$

avec :

$$f(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2}{(2^{4/3} - 2)}$$

$$\alpha_c(r_s) = f''(0) [\varepsilon_c(r_s, 1) - \varepsilon_c(r_s, 0)]$$

$$f''(0) = 1.709921, f(0) = 0, f(1) = 1$$

Ils utilisent alors une expression paramétrisée donnée par :

$$G(r_s, A, \alpha_1, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, p) = -2A(1 + \alpha_1 r_s) \ln \left[ 1 + \frac{1}{2A \left( \beta_1 r_s^{\frac{1}{2}} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{\frac{3}{2}} + \beta_4 r_s^{p+1} \right)} \right]$$

et où 3 jeux de paramètres permettent de calculer respectivement  $\varepsilon_c(r_s, 0)$ ,  $\varepsilon_c(r_s, 1)$  et  $-\alpha_c(r_s)$ .

<sup>21</sup> Perdew et Wang, Phys. Rev. B, **45**, 13244 (1992-I)

Pour calculer le potentiel, qui nécessite les dérivées de  $\varepsilon_c$ , les auteurs donnent aussi :

$$\frac{\partial G}{\partial r_s} = -2A\alpha_1 \ln\left(1 + \frac{1}{Q_1}\right) - \frac{Q_0 Q'_1}{Q_1^2 + Q_1}$$

avec :  $Q_0 = -2A(1 + \alpha_1 r_s)$ ,

$$Q_1 = 2A(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^{p+1}),$$

$$Q'_1 = 2A(\beta_1 r_s^{-1/2} + 2\beta_2 + 3\beta_3 r_s^{1/2} + 2(p+1)\beta_4 r_s^p).$$

### Potentiel GGA de Perdew, Burke et Ernzerhof

Ce potentiel, appelé PBE96<sup>22</sup> est de type GGA, puisqu'il prend en compte également le gradient de la densité électronique. Les auteurs l'ont paramétrisé en partant des expressions de Perdew et Wang de 1992. En GGA, l'énergie d'échange-corrélation peut s'écrire :

$$E_{xc} = \int f(n_\uparrow, n_\downarrow, \nabla n_\uparrow, \nabla n_\downarrow) d\mathbf{r}$$

Pour la partie corrélation, PBE96 s'exprime par :

$$E_c = \int n(\mathbf{r}) [\varepsilon_c^{unif}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)] d\mathbf{r}$$

où  $\varepsilon_c^{unif}(r_s, \zeta)$  est l'expression de 1992 et avec le gradient de la densité normalisée :

$$t = \frac{|\nabla n|}{2\phi k_s n}$$

$$\phi(\zeta) = \frac{1}{2} \left[ (1 + \zeta)^{\frac{2}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{2}{3}} \right],$$

$k_s = \sqrt{4k_F/\pi a_0}$  est le nombre d'onde d'écrantage de Thomas-Fermi,

$a_0 = \hbar^2/me^2$ , ( $\hbar = m = e = a_0 = 1$  en Hartree et u.a)

$$H(r_s, \zeta, t) = \frac{e^2}{a_0} \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right\}$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[ \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_c^{unif}}{\gamma \phi^3 \frac{e^2}{a_0}} \right\} - 1 \right]^{-1}$$

$$\beta \cong 0.066725,$$

$$\gamma = (1 - \ln 2)/\pi^2 \cong 0.031091$$

Pour la partie échange (en Hartree) :

$$E_x = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{unif}(n) F_x(s) d\mathbf{r}$$

$$\varepsilon_x^{unif} = -3k_F/4\pi = -\frac{3}{8} \left( \frac{18}{\pi^2} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s} = -\frac{3}{4} \left( \frac{3n}{\pi} \right)^{1/3}$$

<sup>22</sup> John P. Perdew, Kieron Burke, Matthias Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)

$$s = \frac{|\nabla n|}{2k_F n} = \frac{|\nabla n|}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}}}$$

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa}$$

$$\kappa = 0.804,$$

$$\mu = \beta \pi^2 / 3 \cong 0.21951$$

### Potentiel d'échange

En utilisant :  $\frac{\partial(\varepsilon_x)}{\partial r_s} = \frac{\partial(\varepsilon_x^{unif} F_x)}{\partial r_s} = \frac{\partial \varepsilon_x^{unif}}{\partial r_s} F_x + \varepsilon_x^{unif} \frac{\partial F_x}{\partial r_s}$

$$\frac{\partial \varepsilon_x^{unif}}{\partial r_s} = -\varepsilon_x^{unif} \frac{1}{r_s} \quad \frac{\partial F_x}{\partial s} = \frac{2\mu}{(1 + \mu s^2 / \kappa)^2} \quad \frac{\partial n}{\partial r_s} = -\frac{3n}{r_s}$$

$$\frac{\partial |\nabla n|}{\partial n} = \frac{\partial}{\partial n} \left( \sqrt{\left( \frac{\partial n}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial n}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial n}{\partial z} \right)^2} \right) = \frac{1}{|\nabla n|} \left( \frac{\partial n}{\partial x} \frac{\partial^2 n}{\partial n \partial x} + \frac{\partial n}{\partial y} \frac{\partial^2 n}{\partial n \partial y} + \frac{\partial n}{\partial z} \frac{\partial^2 n}{\partial n \partial z} \right) = \frac{\Delta n + \nabla n \cdot \mathbf{U}}{|\nabla n|}$$

avec  $\mathbf{U} = \left( \frac{\partial y}{\partial n} \frac{\partial^2 n}{\partial y \partial x} + \frac{\partial z}{\partial n} \frac{\partial^2 n}{\partial z \partial x}, \frac{\partial x}{\partial n} \frac{\partial^2 n}{\partial x \partial y} + \frac{\partial z}{\partial n} \frac{\partial^2 n}{\partial z \partial y}, \frac{\partial x}{\partial n} \frac{\partial^2 n}{\partial x \partial z} + \frac{\partial y}{\partial n} \frac{\partial^2 n}{\partial z \partial y} \right)$

En symétrie sphérique :  $\frac{\partial |\nabla n|}{\partial n} = \frac{\partial \left| \frac{\partial n}{\partial r} \right|}{\partial n} \frac{\partial r}{\partial n} = \frac{\partial^2 n}{\partial r^2} \left| \frac{\partial r}{\partial n} \right|$ , donc  $\Delta n + \nabla n \cdot \mathbf{U} = \frac{\partial^2 n}{\partial r^2}$

$$\frac{\partial s}{\partial n} = \frac{\partial |\nabla n|}{\partial n} \frac{s}{|\nabla n|} - \frac{4s}{3n} = s \frac{\Delta n + \nabla n \cdot \mathbf{U}}{|\nabla n|^2} - \frac{4s}{3n} = \frac{\Delta n + \nabla n \cdot \mathbf{U}}{4k_F^2 n^2 s} - \frac{4s}{3n}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial F_x}{\partial r_s} = \frac{\partial F_x}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial r_s} = \frac{2\mu}{(1 + \mu s^2 / \kappa)^2} \left( \frac{\Delta n + \nabla n \cdot \mathbf{U}}{4k_F^2 n^2 s} - \frac{4s}{3n} \right) \left( -\frac{3n}{r_s} \right)$$

$$\frac{\partial(\varepsilon_x)}{\partial r_s} = \frac{\partial(\varepsilon_x^{unif} F_x)}{\partial r_s} = \frac{\partial \varepsilon_x^{unif}}{\partial r_s} F_x + \varepsilon_x^{unif} \frac{\partial F_x}{\partial r_s} = \varepsilon_x^{unif} \left( -\frac{1}{r_s} F_x + \frac{2\mu}{(1 + \mu s^2 / \kappa)^2} \left( \frac{\Delta n + \nabla n \cdot \mathbf{U}}{4k_F^2 n^2 s} - \frac{4s}{3n} \right) \left( -\frac{3n}{r_s} \right) \right)$$

$$V_x = \varepsilon_x - \frac{r_s}{3} \frac{\partial(\varepsilon_x)}{\partial r_s} = \varepsilon_x^{unif} \left( \frac{4}{3} F_x + \frac{2\mu}{(1 + \mu s^2 / \kappa)^2} \left( \frac{\Delta n + \nabla n \cdot \mathbf{U}}{4k_F^2 n} - \frac{4s^2}{3} \right) \right)$$

### Potentiel de corrélation

$$\begin{aligned} \frac{\partial(H)}{\partial r_s} &= \frac{1}{L} \gamma \phi^3 \frac{\beta}{\gamma} \frac{\partial}{\partial r_s} \left( t^2 - \frac{A^2 t^6}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \\ &= \frac{1}{L} \gamma \phi^3 \frac{\beta}{\gamma} \left( 2tt' - \frac{(2AA't^6 + 6A^2 t^5 t')(1 + At^2 + A^2 t^4) - A^2 t^6 (A't^2 + 2AA't^4 + 2Att' + 4A^2 t^3 t')}{(1 + At^2 + A^2 t^4)^2} \right) \\ &= \frac{1}{1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4}} \gamma \phi^3 \frac{\beta}{\gamma} \left( 2tt' - \frac{2At^5 (A't + 3At')}{1 + At^2 + A^2 t^4} + \frac{A^2 t^6 (1 + 2At^2) (A't^2 + 2Att')}{(1 + At^2 + A^2 t^4)^2} \right) \\ &= \gamma \phi^3 \frac{\beta}{\gamma} \frac{2tt' (1 + At^2 + A^2 t^4) - 2At^5 (A't + 3At') + \frac{A^2 t^6 (1 + 2At^2) (A't^2 + 2Att')}{1 + At^2 + A^2 t^4}}{1 + At^2 + A^2 t^4 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 (1 + At^2)} \end{aligned}$$

$$t = \frac{|\nabla n|}{2\phi k_s n} = \frac{|\nabla n|}{2\phi \sqrt{4(3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} / \pi n}} = \frac{|\nabla n|}{4\phi (3/\pi)^{\frac{1}{6}} n^{\frac{7}{6}}}$$

$$t' = \frac{\partial t}{\partial r_s} = \frac{\partial t}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial r_s} = \left( \frac{\Delta n + \nabla n \cdot \mathbf{U}}{|\nabla n|^2} t - \frac{7t}{6n} \right) \left( -\frac{3n}{r_s} \right) = \left( -3n \frac{\Delta n + \nabla n \cdot \mathbf{U}}{|\nabla n|^2} + \frac{7}{2} \right) \frac{t}{r_s}$$

$$A' = \frac{\partial A}{\partial r_s} = \frac{\beta}{\gamma} \left[ \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_c}{\gamma \phi^3} \right\} - 1 \right]^{-1} = \frac{1}{\gamma \phi^3} A \left( \frac{\gamma}{\beta} A + 1 \right) \frac{\partial \varepsilon_c}{\partial r_s}$$

$$V_c^\sigma = V_c^\sigma(PW92) + H - \frac{r_s}{3} \frac{\partial(H)}{\partial r_s} - \left( \zeta - \frac{\sigma}{|\sigma|} \right) \frac{\partial(H)}{\partial \zeta}$$

$$\frac{\partial(H)}{\partial\zeta} = \frac{3}{\phi} H \frac{\partial\phi}{\partial\zeta} = \frac{3}{\phi} H \frac{1}{3} \left[ (1+\zeta)^{-\frac{1}{3}} - (1-\zeta)^{-\frac{1}{3}} \right]$$

$$V_c^\sigma = V_c^\sigma(PW92) + H - \frac{r_s}{3} \frac{\partial(H)}{\partial r_s} - \left( \zeta - \frac{\sigma}{|\sigma|} \right) \frac{1}{\phi} \left[ (1+\zeta)^{-\frac{1}{3}} - (1-\zeta)^{-\frac{1}{3}} \right] H$$

### 3) Correction de Hubbard

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

$$\Delta U_{mnl} = -U_{eff} (n_{mnl} - \frac{1}{2} \delta_{mnl})$$

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

$$\Delta U_{mnl\sigma\sigma'} = -U_{eff} (n_{mnl\sigma\sigma'} - \frac{1}{2} \delta_{mnl} \delta_{\sigma\sigma'})$$

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

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

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

### 4) Auto-cohérence

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Avec la relation  $T = \sum_{i=1,N} \varepsilon_i - \int \rho(r) (V_e(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)) d^3r$ , Kohn et Sham<sup>23</sup> ont montré que

l'on peut réécrire l'énergie totale sous la forme :

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

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

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

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

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

## 5) Calcul de la densité électronique polarisée en spin après rotation

Soit une fonction d'onde radiale normalisée,  $\varphi(r)$ , ne dépendant pas du spin, et appelons  $p_\sigma$  la population de chaque spin. Soit  $D_{\sigma\sigma'}^{\frac{1}{2}}(\alpha, \beta, \gamma)$ , la matrice de Wigner pour la rotation des spins :

$$D_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(\alpha, \beta, \gamma) = \begin{pmatrix} e^{-\frac{1}{2}(\alpha+\gamma)i} \cos \frac{\beta}{2} & -e^{-\frac{1}{2}(\alpha-\gamma)i} \sin \frac{\beta}{2} \\ e^{-\frac{1}{2}(-\alpha+\gamma)i} \sin \frac{\beta}{2} & e^{\frac{1}{2}(\alpha+\gamma)i} \cos \frac{\beta}{2} \end{pmatrix}$$

Après rotation, la nouvelle population est donnée par :

$$p'_\sigma = p_\sigma \left| D_{\sigma\sigma}^{\frac{1}{2}} \right|^2 + 2\sqrt{p_\sigma p_{\sigma'}} R \left( D_{\sigma\sigma}^{\frac{1}{2}} D_{\sigma,-\sigma}^{\frac{1}{2}} \right) + p_{-\sigma} \left| D_{\sigma,-\sigma}^{\frac{1}{2}} \right|^2$$

<sup>23</sup> W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).

## E-2) Développements atomiques

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

Dans les atomes et en particulier celui qui absorbe, le développement des fonctions d'onde en harmoniques sphériques est particulièrement commode. On traite ici le cas où potentiel et énergie sont réels. Le cas des énergies complexes, est vu dans la chapitre sur la diffusion multiple.

### 1) Equations radiales

#### a) Potentiel sphérique sans spin-orbite

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

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

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

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

La solution générale, pour un état  $f$  particulier, dans l'atome est alors donnée par :

$$\varphi_f = \sum_{\ell m} a_{\ell m}^f(E) b_\ell(r, E) Y_\ell^m$$

où les  $a_{\ell m}^f(E)$  sont des amplitudes obtenues par continuité avec le reste du système se trouvant à l'extérieur de l'atome pour les états de valence ou de façon à ce que l'état soit de norme unité s'il s'agit d'un état de cœur.

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

$$\varphi_f = \sum_{\ell m \sigma} a_{\ell m \sigma}^f(E) b_{\ell \sigma}(r, E) Y_\ell^m \chi_\sigma$$

avec l'état de spin décrit par :  $\chi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  et  $\chi_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$



### b) Potentiel sphérique avec spin-orbite

Dans le cas d'un calcul polarisé en spin, avec spin-orbite, on part de l'équation de Dirac. En éliminant les petites composantes, et en suivant Wood et Boring<sup>24</sup>, on obtient une équation de « type » Schrödinger, proche de l'équation de Pauli, mais au premier ordre au lieu d'ordre zéro sur le développement en  $(E - V)/c^2$ , suivante :

$$\left( -\nabla^2 + V(\mathbf{r}) - E - \frac{\alpha^2}{4}(V(\mathbf{r}) - E)^2 - \frac{\alpha^2}{4}B(\mathbf{r})(\nabla V(\mathbf{r}) \cdot \nabla + i\mathbf{S} \cdot (\nabla V(\mathbf{r}) \times \nabla)) \right) \psi(\mathbf{r}) = 0$$

avec :

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

Noter que pour Pauli  $B = 1$ .  $\mathbf{S}$  est un vecteur contenant les matrices de Pauli. Tout ceci donne pour son expression radiale :

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

En posant :

$$G_{0\ell\sigma} = V_\sigma(r) - E + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - \frac{\alpha^2}{4}(V_\sigma(r) - E)^2 - \frac{\alpha^2}{4}B_\sigma(r) \frac{\partial V_\sigma}{\partial r} \left( \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \right)$$

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

on obtient :

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

ce qui amène aux deux équations :

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

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

Dans les cas particuliers où  $m = \ell$ , ou  $m = -\ell$ , les équations se découpent :

$$\left( -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + G_{0\ell\uparrow} + \ell G_{so\uparrow} \right) u_{\ell\ell\uparrow}(r) = 0$$

$$\left( -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + G_{0\ell\downarrow} + \ell G_{so\downarrow} \right) u_{\ell\ell\downarrow}(r) = 0$$

où on voit que seul le spin change. On identifie chacune de ces solutions indicées par  $s = \sigma = \pm 1/2$  à des spineurs mono-spin ayant pour comportement à l'origine :

<sup>24</sup> J. H. Wood and A. Michael Boring, Phys. Rev. B **18**, 2701 (1978)

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

$$\begin{pmatrix} u_{\ell\ell,\uparrow}^{\frac{1}{2}} = r^p \\ 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 \\ u_{\ell,-\ell,\downarrow}^{\frac{1}{2}} = r^p \end{pmatrix}$$

Dans les autres cas, on aura 2 solutions  $s = \pm \frac{1}{2}$ , qui sont des spineurs non diagonaux en spin. En substituant  $m$  par  $m + 1$  dans la deuxième équation, on obtient les 2 équations couplées :

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

En les indiquant  $u_{\ell m, \sigma}^s$ , et avec l'exposant  $p_s$ , elles ont pour comportement à l'origine  $u_{\ell m, \sigma}^s$  :

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

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

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

$$\varphi_f(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m} a_{\ell m, \frac{1}{2}}^f \begin{pmatrix} b_{\ell m, \frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} Y_{\ell}^m \\ b_{\ell m+1, -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} Y_{\ell}^{m+1} \end{pmatrix} + a_{\ell m+1, -\frac{1}{2}}^f \begin{pmatrix} b_{\ell m, \frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}} Y_{\ell}^m \\ b_{\ell m+1, -\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}} Y_{\ell}^{m+1} \end{pmatrix}$$

Soit de façon plus synthétique :

$$\varphi_f(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m s} a_{\ell m + \frac{1}{2} - s, s}^f \sum_{\sigma} b_{\ell m + \frac{1}{2} - \sigma, \sigma}^s(r) Y_{\ell}^{m + \frac{1}{2} - \sigma}(\hat{r}) \chi_{\sigma}$$

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

En effectuant le changement de variable  $m' = m + \frac{1}{2} - s$  et en omettant le « prime », on a :

$$\varphi_f(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m s} a_{\ell m s}^f \sum_{\sigma} b_{\ell m + s - \sigma, \sigma}^s(r) Y_{\ell}^{m + s - \sigma}(\hat{r}) \chi_{\sigma}$$

avec  $-\ell \leq m \leq \ell$  et  $-\ell \leq m + s - \sigma \leq \ell$ . Ceci revient à écrire que les 2 solutions de la même équation, mais avec des comportements à l'origine différents, correspondent à 2 spineurs :  $(m, s = \frac{1}{2})$  et  $(m + 1, s = -\frac{1}{2})$ .

Avec ce changement de variable, les équations couplées deviennent :

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

### Comparaison avec la base $(\ell, J, J_z)$

Dans cette base, les spineurs s'écrivent :

$$\begin{aligned} |J_-, J_z\rangle &= \left( -\sqrt{\frac{\ell + \frac{1}{2} - J_z}{2\ell + 1}} Y_\ell^{J_z - \frac{1}{2}} \chi_{\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{\ell + \frac{1}{2} + J_z}{2\ell + 1}} Y_\ell^{J_z + \frac{1}{2}} \chi_{-\frac{1}{2}} \right) b_{\ell J_-}(r) \\ |J_+, J_z\rangle &= \left( \sqrt{\frac{\ell + \frac{1}{2} + J_z}{2\ell + 1}} Y_\ell^{J_z - \frac{1}{2}} \chi_{\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{\ell + \frac{1}{2} - J_z}{2\ell + 1}} Y_\ell^{J_z + \frac{1}{2}} \chi_{-\frac{1}{2}} \right) b_{\ell J_+}(r) \end{aligned}$$

Sur l'indice des harmoniques sphériques, on voit qu'on a :  $J_z - \sigma = m + s - \sigma$ , et donc :  
 $J_z = m + s$

Par ailleurs, à l'intérieur d'un même spineur, les facteurs de signes opposés ont :

$$\left( m > -\ell, s = -\frac{1}{2} \right) \quad \text{correspond à} \quad J_- = \ell - \frac{1}{2}$$

sinon :

$$\left( m = -\ell, s = -\frac{1}{2} \right) \text{ ou } s = \frac{1}{2} \text{ correspond à } J_+ = \ell + \frac{1}{2}$$

On remarque aussi que les états de même  $J_z$  sont l'un dans  $J_-$  et l'autre dans  $J_+$ . Ils ont les mêmes harmoniques sphériques. Dans notre base  $(m, s)$ , ils sont reliés par :

$$\left( m, \frac{1}{2} \right) \leftrightarrow \left( m + 1, -\frac{1}{2} \right)$$

### c) Potentiel non sphérique

Quand le potentiel est non sphérique où quand une correction de Hubbard est présente, on utilise le développement en harmoniques sphériques de ce potentiel :

$$V = \sum_L V_L Y_L$$

avec  $L = (\ell, m)$ . Chaque solution, caractérisée par le comportement à l'origine de l'harmonique non nulle  $L_s$ , s'expriment également par un développement :

$$\varphi_{L_s}(\mathbf{r}) = \sum_{L'} b_{L_s L'}(r) Y_L(\hat{r})$$

On obtient alors un ensemble d'équations de Schrödinger (ou de Dirac) radiales couplées :

$$\left( -\frac{\partial^2}{\partial r^2} - E - \frac{\Delta_\Omega}{r^2} + \sum_{L''} V_{L''}(r) Y_{L''} \right) \sum_{L'} u_{L_s L'}(r) Y_{L'} = 0$$

En multipliant par un  $Y_L^*(\hat{r})$  particulier et en intégrant sur la sphère, on obtient :

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

avec le coefficient de Gaunt :

$$G(L, L', L'') = \int Y_L^* Y_{L'} Y_{L''} d\Omega$$

Si on pose :

$$V_{LL'} = \sum_{L''} V_{L''} G(L, L', L'')$$

on obtient finalement :

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

Dans le cas de la correction de Hubbard l'équation est diagonale en  $\ell$  et les parties non diagonales du potentiel sont indépendantes de  $r$ .

En cas de spin-orbite, on a en plus l'indice de solution, ainsi que le spin et donc les termes non diagonaux concernent tous les spineurs :

$$\varphi_{L_s}(\mathbf{r}) = \sum_{L'} \sum_{\sigma} b_{L_s L' \sigma}(r) Y_{L'}(\hat{r}) \chi_{\sigma}$$

où  $L_s = (\ell_s, m_s, s_s)$ , est le spineur particulier non nul à l'origine et  $L' = (\ell', m' + s' - \sigma, s')$ . Le potentiel est développé selon :

$$V(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_L V_L(r, \sigma) S_{L\sigma} Y_L^{m+s-\sigma}(\hat{r})$$

avec  $S_{L\sigma} = \sqrt{\frac{\ell+m+1}{2\ell+1}}, \pm \sqrt{\frac{\ell-m}{2\ell+1}}$ , ce qui amène aux éléments non diagonaux en spineurs :

$$V_{LL'}(r, \sigma) = \sum_{L''} V_{L''}(r, \sigma) S_{L''\sigma} G(L, L', L'')$$

En restant dans la même base, cela donne pour les équations couplées :

$$\begin{aligned}
 & \left( -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + G_{0\ell\uparrow} + \left( m + s - \frac{1}{2} \right) G_{so\uparrow} \right) u_{Ls,\ell,m+s-\frac{1}{2},s,\uparrow}(r) + \sum_{L'} V_{L,L',\uparrow}(r) u_{Ls,\ell',m'+s'-\frac{1}{2},s,\uparrow}(r) \\
 & + \sqrt{\left( \ell - m - s + \frac{1}{2} \right) \left( \ell + m + s - \frac{1}{2} \right)} G_{so\uparrow} u_{Ls,\ell,m+s+\frac{1}{2},s,\downarrow}(r) = 0 \\
 & \sqrt{\left( \ell - m - s + \frac{1}{2} \right) \left( \ell + m + s - \frac{1}{2} \right)} G_{so\downarrow} u_{Ls,\ell,m+s-\frac{1}{2},s,\uparrow}(r) + \sum_{L'} V_{L,L',\downarrow}(r) u_{Ls,\ell',m'+s'+\frac{1}{2},s',\downarrow}(r) \\
 & + \left( -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + G_{0\ell\downarrow} - \left( m + s + \frac{1}{2} \right) G_{so\downarrow} \right) u_{Ls,\ell,m+s+\frac{1}{2},s,\downarrow}(r) = 0
 \end{aligned}$$

## 2) Normalisation des solutions atomiques

On a déjà vu qu'on peut obtenir les solutions atomiques par développement en harmoniques sphériques avec prise en compte éventuelle du spin-orbite où de la non-sphéricité du potentiel. On a vu qu'avec spin orbite et potentiel sphérique cette solution s'écrit :

$$\varphi_f(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m s} a_{\ell m s}^f \sum_{\sigma} b_{\ell, m+s-\sigma, \sigma}^s(r) Y_{\ell}^{m+s-\sigma}(\hat{r}) \chi_{\sigma}$$

En l'absence de spin-orbite  $\sigma = s$  et la fonction radiale ne dépend pas de  $m$ . De façon plus synthétique, on pourra écrire :

$$\varphi_f(\vec{r}) = \sum_L a_L^f b_L(r) Y_L(\hat{r}) \chi_{\sigma}$$

où  $L = (\ell, m), (\ell, m, \sigma), (\ell, m, s), (\ell, m, s, \sigma)$  ou  $(\ell, m + s - \sigma)$  suivant les situations.

En pratique, les solutions radiales sont normalisées de façon à assurer la continuité avec les solutions de l'équation de Schrödinger dans le vide, elles-mêmes normalisées par  $\sqrt{2\pi\delta_V} = \sqrt{k/\pi}$  (en Rydberg<sup>-1</sup>u.a.<sup>3</sup>) où  $\delta_V = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$  (en SI) est la densité d'état du vide. Le  $2\pi$  vient du  $4\pi$  de l'intégrale angulaire divisé par 2 car la fonction d'onde est par spin. Noter que le vecteur d'onde de l'électron est donné en unité atomique par  $k = \sqrt{V_m - E}$  où  $V_m$  est le potentiel moyen dans la zone inter-atomique. Formellement  $V_m$  pourrait dépendre du spin. On néglige cette dépendance, impliquant des contradictions dans la théorie.  $V_m$  est donc le potentiel moyen à la fois dans l'espace et pour les spins.

### a) Cas sphérique sans spin-orbite

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

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

où  $j_\ell$  et  $h_\ell^+$  sont les fonctions de Ricatti-Bessel et Ricatti-Hankel sortant, divisées par  $kr^{25}$ , que l'on appelle par abus de langage par la suite simplement fonction de Bessel et Hankel (voir annexe). Le  $t_\ell$  ainsi défini est équivalent au «  $kt_\ell$  » parfois utilisé. Les continuités de la fonction radiale et de sa dérivée au rayon muffin-tin  $R$  permettent d'obtenir  $a_\ell$  et  $t_\ell$ . On utilise pour cela le Wronskien,  $W(f,g) = fg' - gf'$  qui est calculé au rayon « muffin-tin »  $R$ . On a la relation :

$$W(j_\ell, -ih_\ell^+) = W(j_\ell, n_\ell) = \frac{1}{kR^2}$$

Pour la suite, on note  $\bar{j}_\ell = \sqrt{\frac{k}{\pi}} j_\ell$  et  $\bar{h}_\ell^+ = -i \sqrt{\frac{k}{\pi}} h_\ell^+$ . Ceci donne  $W(\bar{j}_\ell, \bar{h}_\ell^+) = \frac{1}{\pi R^2}$  et finalement :

$$a_\ell = \frac{1}{\pi R^2 W(b_\ell, \bar{h}_\ell^+)} \quad t_\ell = -\frac{W(b_\ell, \bar{j}_\ell)}{W(b_\ell, \bar{h}_\ell^+)}$$

La fonction radiale normalisée utilisée par la suite est multipliée par  $\frac{a_\ell}{t_\ell}$  :

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

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

$$\bar{\varphi}_f = \sum_{\ell m \sigma} a_{\ell m \sigma}^f(E) \bar{b}_{\ell \sigma}(r, E) Y_\ell^m \chi_\sigma$$

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

$$\rho_{\ell' m' \sigma}^{\ell' m' \sigma} = \bar{b}_{\ell \sigma} \bar{b}_{\ell' \sigma} Y_\ell^m Y_{\ell'}^{m'} \sum_f a_{\ell m \sigma}^f a_{\ell' m' \sigma}^{f*}$$

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

$$-\mathcal{J}(\tau_{\ell' m' \sigma}^{\ell' m' \sigma}) = \sum_f a_{\ell m \sigma}^f a_{\ell' m' \sigma}^{f*}$$

## b) Cas avec spin-orbite

### Méthode « spin »

On considère ici que la fonction d'onde d'attaque est la fonction de Bessel purement up ou purement down. Les ondes diffusées sont aussi purement up ou down. Les amplitudes de diffusions vont donc avoir des composantes up-down et down-up. La continuité est alors du type :

<sup>25</sup> Par exemple :  $j_0(z) = \sin z/z$ , et la fonction de Neumann avec la même convention vaut  $n_0(z) = -\cos z/z$ .

$$a_{\ell,m,\frac{1}{2}}^s \begin{pmatrix} b_{\ell m, \frac{1}{2}}(r, \frac{1}{2}) \\ b_{\ell m+1, \frac{1}{2}}(r, -\frac{1}{2}) \end{pmatrix} + a_{\ell, m+1, -\frac{1}{2}}^s \begin{pmatrix} b_{\ell m, -\frac{1}{2}}(r, \frac{1}{2}) \\ b_{\ell m+1, -\frac{1}{2}}(r, -\frac{1}{2}) \end{pmatrix} = \bar{J}_\ell \begin{pmatrix} \delta(s, \frac{1}{2}) \\ \delta(s, -\frac{1}{2}) \end{pmatrix} + t_{\ell, m, \frac{1}{2}}^{\ell, s} \bar{h}_\ell^+ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + t_{\ell, m+1, -\frac{1}{2}}^{\ell, s} \bar{h}_\ell^+ \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Pour l'amplitude :

$$\begin{aligned} a_{++} W_{h,+u} + a_{+-} W_{h,-u} &= \frac{1}{\pi R^2} \\ a_{++} W_{h,+d} + a_{+-} W_{h,-d} &= 0 \end{aligned}$$

avec le déterminant :

$$\Delta = W_{h,+u} W_{h,-d} - W_{h,+d} W_{h,-u}$$

$$a_{++} = \frac{W_{h,-d}}{\pi R^2 \Delta}$$

$$a_{+-} = -\frac{W_{h,+d}}{\pi R^2 \Delta}$$

De même :

$$\begin{aligned} a_{-+} W_{h,+u} + a_{--} W_{h,-u} &= 0 \\ a_{-+} W_{h,+d} + a_{--} W_{h,-d} &= \frac{1}{\pi R^2} \end{aligned}$$

$$a_{-+} = -\frac{W_{h,-u}}{\pi R^2 \Delta}$$

$$a_{--} = \frac{W_{h,+u}}{\pi R^2 \Delta}$$

Pour les amplitudes de diffusion :

$$\begin{aligned} t_{++} &= -\pi R^2 (a_{++} W_{j,+u} + a_{+-} W_{j,-u}) \\ t_{+-} &= -\pi R^2 (a_{++} W_{j,+d} + a_{+-} W_{j,-d}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} t_{-+} &= -\pi R^2 (a_{-+} W_{j,+u} + a_{--} W_{j,-u}) \\ t_{--} &= -\pi R^2 (a_{-+} W_{j,+d} + a_{--} W_{j,-d}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} t_{++} &= (-W_{h,-d} W_{j,+u} + W_{h,+d} W_{j,-u}) / \Delta \\ t_{+-} &= (-W_{h,-d} W_{j,+d} + W_{h,+d} W_{j,-d}) / \Delta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} t_{-+} &= (W_{h,-u} W_{j,+u} - W_{h,+u} W_{j,-u}) / \Delta \\ t_{--} &= (W_{h,-u} W_{j,+d} - W_{h,+u} W_{j,-d}) / \Delta \end{aligned}$$

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

$$t_{++} \begin{pmatrix} \bar{b}_{+u} \\ \bar{b}_{+d} \end{pmatrix} + t_{+-} \begin{pmatrix} \bar{b}_{-u} \\ \bar{b}_{-d} \end{pmatrix} = a_{++} \begin{pmatrix} b_{+u} \\ b_{+d} \end{pmatrix} + a_{+-} \begin{pmatrix} b_{-u} \\ b_{-d} \end{pmatrix}$$

$$t_{-+} \begin{pmatrix} \bar{b}_{+u} \\ \bar{b}_{+d} \end{pmatrix} + t_{--} \begin{pmatrix} \bar{b}_{-u} \\ \bar{b}_{-d} \end{pmatrix} = a_{-+} \begin{pmatrix} b_{+u} \\ b_{+d} \end{pmatrix} + a_{--} \begin{pmatrix} b_{-u} \\ b_{-d} \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} t_{++}\bar{b}_{+u} + t_{+-}\bar{b}_{-u} &= a_{++}b_{+u} + a_{+-}b_{-u} \\ t_{-+}\bar{b}_{+u} + t_{--}\bar{b}_{-u} &= a_{-+}b_{+u} + a_{--}b_{-u} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{b}_{+u} &= \frac{(a_{++}b_{+u} + a_{+-}b_{-u})t_{--} - (a_{-+}b_{+u} + a_{--}b_{-u})t_{+-}}{t_{++}t_{--} - t_{-+}t_{+-}} \\ \bar{b}_{-u} &= \frac{-(a_{++}b_{+u} + a_{+-}b_{-u})t_{-+} + (a_{-+}b_{+u} + a_{--}b_{-u})t_{++}}{t_{++}t_{--} - t_{-+}t_{+-}} \\ \bar{b}_{+u} &= \frac{(a_{++}t_{--} - a_{-+}t_{+-})b_{+u} + (a_{+-}t_{--} - a_{--}t_{+-})b_{-u}}{t_{++}t_{--} - t_{-+}t_{+-}} \\ \bar{b}_{-u} &= \frac{(-a_{++}t_{-+} + a_{-+}t_{++})b_{+u} + (-a_{+-}t_{-+} + a_{--}t_{++})b_{-u}}{t_{++}t_{--} - t_{-+}t_{+-}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} t_{++}\bar{b}_{+d} + t_{+-}\bar{b}_{-d} &= a_{++}b_{+d} + a_{+-}b_{-d} \\ t_{-+}\bar{b}_{+d} + t_{--}\bar{b}_{-d} &= a_{-+}b_{+d} + a_{--}b_{-d} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{b}_{+d} &= \frac{(a_{++}t_{--} - a_{-+}t_{+-})b_{+d} + (a_{+-}t_{--} - a_{--}t_{+-})b_{-d}}{t_{++}t_{--} - t_{-+}t_{+-}} \\ \bar{b}_{-d} &= \frac{(-a_{++}t_{-+} + a_{-+}t_{++})b_{+d} + (-a_{+-}t_{-+} + a_{--}t_{++})b_{-d}}{t_{++}t_{--} - t_{-+}t_{+-}} \end{aligned}$$

On a donc :

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \bar{b}_{+u} \\ \bar{b}_{-u} \end{pmatrix} &= \frac{(a_{++}t_{--} - a_{-+}t_{+-})}{t_{++}t_{--} - t_{-+}t_{+-}} \begin{pmatrix} b_{+u} \\ b_{+d} \end{pmatrix} + \frac{(a_{+-}t_{--} - a_{--}t_{+-})}{t_{++}t_{--} - t_{-+}t_{+-}} \begin{pmatrix} b_{-u} \\ b_{-d} \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} \bar{b}_{+d} \\ \bar{b}_{-d} \end{pmatrix} &= \frac{(a_{-+}t_{++} - a_{++}t_{-+})}{t_{++}t_{--} - t_{-+}t_{+-}} \begin{pmatrix} b_{+u} \\ b_{+d} \end{pmatrix} + \frac{(a_{--}t_{++} - a_{+-}t_{-+})}{t_{++}t_{--} - t_{-+}t_{+-}} \begin{pmatrix} b_{-u} \\ b_{-d} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

On peut simplifier l'équation en utilisant :

$$\begin{aligned} t_{++}t_{--} - t_{-+}t_{+-} &= \pi^2 R^4 \left( (a_{++}W_{j,+u} + a_{+-}W_{j,-u})(a_{-+}W_{j,+d} + a_{--}W_{j,-d}) \right. \\ &\quad \left. - (a_{++}W_{j,+d} + a_{+-}W_{j,-d})(a_{-+}W_{j,+u} + a_{--}W_{j,-u}) \right) \\ &= \pi^2 R^4 \left( a_{++}a_{-+}(W_{j,+u}W_{j,+d} - W_{j,+d}W_{j,+u}) \right. \\ &\quad \left. + a_{++}a_{--}(W_{j,+u}W_{j,-d} - W_{j,+d}W_{j,-u}) + a_{+-}a_{-+}(W_{j,-u}W_{j,+d} - W_{j,-d}W_{j,+u}) \right. \\ &\quad \left. + a_{+-}a_{--}(W_{j,-u}W_{j,-d} - W_{j,-d}W_{j,-u}) \right) \\ &= \pi^2 R^4 (a_{++}a_{--} - a_{+-}a_{-+})(W_{j,+u}W_{j,-d} - W_{j,+d}W_{j,-u}) \\ (a_{++}t_{--} - a_{-+}t_{+-}) &= -\pi R^2 \left( a_{++}(a_{-+}W_{j,+d} + a_{--}W_{j,-d}) - a_{-+}(a_{++}W_{j,+d} + a_{+-}W_{j,-d}) \right) \\ &= -\pi R^2 (a_{++}a_{--} - a_{-+}a_{+-})W_{j,-d} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 (a_{+-}t_{--} - a_{--}t_{+-}) &= \\
 &= -\pi R^2 (a_{+-}(a_{-+}W_{j,+d} + a_{--}W_{j,-d}) - a_{--}(a_{++}W_{j,+d} + a_{+-}W_{j,-d})) \\
 &= \pi R^2 (a_{++}a_{--} - a_{-+}a_{+-})W_{j,+d}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (-a_{++}t_{-+} + a_{-+}t_{++}) &= \\
 &= -\pi R^2 (-a_{++}(a_{-+}W_{j,+u} + a_{--}W_{j,-u}) + a_{-+}(a_{++}W_{j,+u} + a_{+-}W_{j,-u})) \\
 &= \pi R^2 (a_{++}a_{--} - a_{-+}a_{+-})W_{j,-u}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (-a_{+-}t_{-+} + a_{--}t_{++}) &= \\
 &= -\pi R^2 (-a_{+-}(a_{-+}W_{j,+u} + a_{--}W_{j,-u}) + a_{--}(a_{++}W_{j,+u} + a_{+-}W_{j,-u})) \\
 &= -\pi R^2 (a_{++}a_{--} - a_{-+}a_{+-})W_{j,+u}
 \end{aligned}$$

On obtient ainsi :

$$\begin{aligned}
 \begin{pmatrix} \bar{b}_{+u} \\ \bar{b}_{+d} \end{pmatrix} &= \frac{1}{\pi R^2 (W_{j,+u}W_{j,-d} - W_{j,+d}W_{j,-u})} \begin{pmatrix} -W_{j,-d} \begin{pmatrix} b_{+u} \\ b_{+d} \end{pmatrix} + W_{j,+d} \begin{pmatrix} b_{-u} \\ b_{-d} \end{pmatrix} \end{pmatrix} \\
 \begin{pmatrix} \bar{b}_{-u} \\ \bar{b}_{-d} \end{pmatrix} &= \frac{1}{\pi R^2 (W_{j,+u}W_{j,-d} - W_{j,+d}W_{j,-u})} \begin{pmatrix} W_{j,-u} \begin{pmatrix} b_{+u} \\ b_{+d} \end{pmatrix} + -W_{j,+u} \begin{pmatrix} b_{-u} \\ b_{-d} \end{pmatrix} \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Noter que les fonctions renormalisées, combinaison linéaire des 2 spineurs ne sont elles-mêmes plus réellement des spineurs.

### Méthode « spineur »

On considère maintenant que l'attaque par la fonction de Bessel est de type spineur avec donc des composantes up et down affectées des coefficients des orbitales des spineurs. Il en est de même pour la diffusion. On a donc des amplitudes de diffusion croisées en spineur. La continuité alors est assurée par les couples d'équations :

$$\begin{aligned}
 a_{\ell,m,\frac{1}{2}}^s \begin{pmatrix} b_{\ell m, \frac{1}{2}}(r, \frac{1}{2}) \\ b_{\ell m+1, \frac{1}{2}}(r, -\frac{1}{2}) \end{pmatrix} + a_{\ell, m+1, -\frac{1}{2}}^s \begin{pmatrix} b_{\ell m, -\frac{1}{2}}(r, \frac{1}{2}) \\ b_{\ell m+1, -\frac{1}{2}}(r, -\frac{1}{2}) \end{pmatrix} \\
 = \bar{J}_\ell \begin{pmatrix} S_{\ell j_z, s, u} \\ S_{\ell j_z, s, d} \end{pmatrix} + t_{\ell, m, \frac{1}{2}}^{\ell, s} \bar{h}_\ell^+ \begin{pmatrix} S_{\ell j_z, \frac{1}{2}, u} \\ S_{\ell j_z, \frac{1}{2}, d} \end{pmatrix} + t_{\ell, m+1, -\frac{1}{2}}^{\ell, s} \bar{h}_\ell^+ \begin{pmatrix} S_{\ell j_z, -\frac{1}{2}, u} \\ S_{\ell j_z, -\frac{1}{2}, d} \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 S_{\ell j_z, \frac{1}{2}, u} = S_u = \sqrt{\frac{\ell+m+1}{2\ell+1}} & \quad S_{\ell j_z, -\frac{1}{2}, u} = -S_d \\
 S_{\ell j_z, \frac{1}{2}, d} = S_d = \sqrt{\frac{\ell-m}{2\ell+1}} & \quad S_{\ell j_z, -\frac{1}{2}, d} = S_u
 \end{aligned}$$

Les amplitudes atomiques et de diffusion s'obtiennent grâce aux continuités des fonctions et de leur dérivé au rayon R. En multipliant chacun des équations par les fonctions de Bessel ou Hankel, ou de leur dérivé, on fait apparaître les Wronskiens calculés au rayon R :

$$W_{h,+u} = W \left( b_{\ell m, \frac{1}{2}}, \bar{h}_\ell^+ \right) \quad W_{h,-u} = W \left( b_{\ell m, -\frac{1}{2}}, \bar{h}_\ell^+ \right),$$

$$W_{h,+d} = W\left(b_{\ell m+1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}, \bar{h}_\ell^+\right) \quad W_{h,-d} = W\left(b_{\ell m+1, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}, \bar{h}_\ell^+\right)$$

Pour l'amplitude :

$$\begin{aligned} a_{++}W_{h,+u} + a_{+-}W_{h,-u} &= \frac{1}{\pi R^2} S_u \\ a_{++}W_{h,+d} + a_{+-}W_{h,-d} &= \frac{1}{\pi R^2} S_d \end{aligned}$$

avec le déterminant :

$$\Delta = W_{h,+u}W_{h,-d} - W_{h,+d}W_{h,-u}$$

$$a_{++} = \frac{S_u W_{h,-d} - S_d W_{h,-u}}{\pi R^2 \Delta}$$

$$a_{+-} = \frac{-S_u W_{h,+d} + S_d W_{h,+u}}{\pi R^2 \Delta}$$

De même :

$$\begin{aligned} a_{-+}W_{h,+u} + a_{--}W_{h,-u} &= -\frac{1}{\pi R^2} S_d \\ a_{-+}W_{h,+d} + a_{--}W_{h,-d} &= \frac{1}{\pi R^2} S_u \end{aligned}$$

et donc :

$$a_{-+} = -\frac{S_d W_{h,-d} + S_u W_{h,-u}}{\pi R^2 \Delta}$$

$$a_{--} = \frac{S_d W_{h,+d} + S_u W_{h,+u}}{\pi R^2 \Delta}$$

Pour les amplitudes de diffusion :

$$\begin{aligned} S_u t_{++} - S_d t_{+-} &= -\pi R^2 (a_{++}W_{j,+u} + a_{+-}W_{j,-u}) \\ S_d t_{++} + S_u t_{+-} &= -\pi R^2 (a_{++}W_{j,+d} + a_{+-}W_{j,-d}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} t_{++} &= -\pi R^2 \left( S_u (a_{++}W_{j,+u} + a_{+-}W_{j,-u}) + S_d (a_{++}W_{j,+d} + a_{+-}W_{j,-d}) \right) \\ t_{+-} &= \pi R^2 \left( S_d (a_{++}W_{j,+u} + a_{+-}W_{j,-u}) - S_u (a_{++}W_{j,+d} + a_{+-}W_{j,-d}) \right) \end{aligned}$$

Il n'y a pas de dénominateur car :

$$S_u^2 + S_d^2 = S_{\ell m, \frac{1}{2}, u} S_{\ell m, -\frac{1}{2}, d} - S_{\ell m, -\frac{1}{2}, u} S_{\ell m, \frac{1}{2}, d} = \sqrt{\frac{\ell+m+1}{2\ell+1}} \sqrt{\frac{\ell+m+1}{2\ell+1}} + \sqrt{\frac{\ell-m}{2\ell+1}} \sqrt{\frac{\ell-m}{2\ell+1}} = 1$$

$$\begin{aligned} t_{++} &= -\pi R^2 \left( a_{++} (S_u W_{j,+u} + S_d W_{j,+d}) + a_{+-} (S_u W_{j,-u} + S_d W_{j,-d}) \right) \\ t_{+-} &= \pi R^2 \left( a_{++} (S_d W_{j,+u} - S_u W_{j,+d}) + a_{+-} (S_d W_{j,-u} - S_u W_{j,-d}) \right) \end{aligned}$$

De même :

$$\begin{aligned} S_u t_{-+} - S_d t_{--} &= -\pi R^2 (a_{-+}W_{j,+u} + a_{--}W_{j,-u}) \\ S_d t_{-+} + S_u t_{--} &= -\pi R^2 (a_{-+}W_{j,+d} + a_{--}W_{j,-d}) \end{aligned}$$

et donc :

$$\begin{aligned} t_{-+} &= -\pi R^2 \left( a_{-+} (S_u W_{j,+u} + S_d W_{j,+d}) + a_{--} (S_u W_{j,-u} + S_d W_{j,-d}) \right) \\ t_{--} &= k\pi \left( a_{-+} (S_d W_{j,+u} - S_u W_{j,+d}) + a_{--} (S_d W_{j,-u} - S_u W_{j,-d}) \right) \end{aligned}$$

En éliminant les amplitudes :

$$\begin{aligned} t_{++} &= -\frac{1}{\Delta} \left( (S_u W_{h,-d} - S_d W_{h,-u}) (S_u W_{j,+u} + S_d W_{j,+d}) \right. \\ &\quad \left. + (-S_u W_{h,+d} + S_d W_{h,+u}) (S_u W_{j,-u} + S_d W_{j,-d}) \right) \\ t_{+-} &= \frac{1}{\Delta} \left( (S_u W_{h,-d} - S_d W_{h,-u}) (S_d W_{j,+u} - S_u W_{j,+d}) \right. \\ &\quad \left. + (-S_u W_{h,+d} + S_d W_{h,+u}) (S_d W_{j,-u} - S_u W_{j,-d}) \right) \\ t_{-+} &= \frac{1}{\Delta} \left( (S_d W_{h,-d} + S_u W_{h,-u}) (S_u W_{j,+u} + S_d W_{j,+d}) \right. \\ &\quad \left. - (S_d W_{h,+d} + S_u W_{h,+u}) (S_u W_{j,-u} + S_d W_{j,-d}) \right) \\ t_{--} &= \frac{1}{\Delta} \left( -(S_d W_{h,-d} + S_u W_{h,-u}) (S_d W_{j,+u} - S_u W_{j,+d}) \right. \\ &\quad \left. + (S_d W_{h,+d} + S_u W_{h,+u}) (S_d W_{j,-u} - S_u W_{j,-d}) \right) \end{aligned}$$

Les normalisations à apporter aux 2 spineurs ont la même expression que pour la méthode spin, mais avec les amplitudes atomiques et de diffusions calculées pour les spineurs :

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \bar{b}_{+u} \\ \bar{b}_{+d} \end{pmatrix} &= \frac{(a_{++} t_{--} - a_{-+} t_{+-})}{t_{++} t_{--} - t_{-+} t_{+-}} \begin{pmatrix} b_{+u} \\ b_{+d} \end{pmatrix} + \frac{(a_{+-} t_{--} - a_{--} t_{+-})}{t_{++} t_{--} - t_{-+} t_{+-}} \begin{pmatrix} b_{-u} \\ b_{-d} \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} \bar{b}_{-u} \\ \bar{b}_{-d} \end{pmatrix} &= \frac{(a_{-+} t_{++} - a_{++} t_{-+})}{t_{++} t_{--} - t_{-+} t_{+-}} \begin{pmatrix} b_{+u} \\ b_{+d} \end{pmatrix} + \frac{(a_{--} t_{++} - a_{+-} t_{-+})}{t_{++} t_{--} - t_{-+} t_{+-}} \begin{pmatrix} b_{-u} \\ b_{-d} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

On n'effectue pas la même « simplification » de l'équation...

**Relations entre les amplitudes de diffusions « spineur »,  $t_{\pm\pm}$ , et les amplitudes de diffusion « spin »  $\tau_{\pm\pm}$**

On utilise les relations :

$$\begin{aligned} \tau_{++} &= (-W_{h,-d} W_{j,+u} + W_{h,+d} W_{j,-u}) / \Delta \\ \tau_{+-} &= (-W_{h,-d} W_{j,+d} + W_{h,+d} W_{j,-d}) / \Delta \\ \tau_{-+} &= (W_{h,-u} W_{j,+u} - W_{h,+u} W_{j,-u}) / \Delta \\ \tau_{--} &= (W_{h,-u} W_{j,+d} - W_{h,+u} W_{j,-d}) / \Delta \end{aligned}$$

dans les expressions des  $t_{\pm\pm}$  :

$$\begin{aligned} t_{++} &= -\frac{1}{\Delta} \left( (S_u W_{h,-d} - S_d W_{h,-u}) (S_u W_{j,+u} + S_d W_{j,+d}) + (-S_u W_{h,+d} + S_d W_{h,+u}) (S_u W_{j,-u} + S_d W_{j,-d}) \right) \\ &= -\frac{1}{\Delta} \left( S_u^2 (W_{h,-d} W_{j,+u} - W_{h,+d} W_{j,-u}) + S_d^2 (-W_{h,-u} W_{j,+d} + W_{h,+u} W_{j,-d}) + \right. \\ &\quad \left. S_u S_d (W_{h,-d} W_{j,+d} - W_{h,-u} W_{j,+u} - W_{h,+d} W_{j,-d} + W_{h,+u} W_{j,-u}) \right) \end{aligned}$$

$$t_{++} = S_u^2 \tau_{++} + S_d^2 \tau_{--} + S_u S_d (\tau_{+-} + \tau_{-+})$$

$$\begin{aligned} t_{+-} &= \frac{1}{\Delta} \left( (S_u W_{h,-d} - S_d W_{h,-u})(S_d W_{j,+u} - S_u W_{j,+d}) \right. \\ &\quad \left. + (-S_u W_{h,+d} + S_d W_{h,+u})(S_d W_{j,-u} - S_u W_{j,-d}) \right) \\ &= \frac{1}{\Delta} \left( S_d^2 (W_{h,+u} W_{j,-u} - W_{h,-u} W_{j,+u}) + S_u^2 (W_{h,+d} W_{j,-d} - W_{h,-d} W_{j,+d}) \right. \\ &\quad \left. + S_u S_d (W_{h,-d} W_{j,+u} + W_{h,-u} W_{j,+d} - W_{h,+d} W_{j,-u} - W_{h,+u} W_{j,-d}) \right) \end{aligned}$$

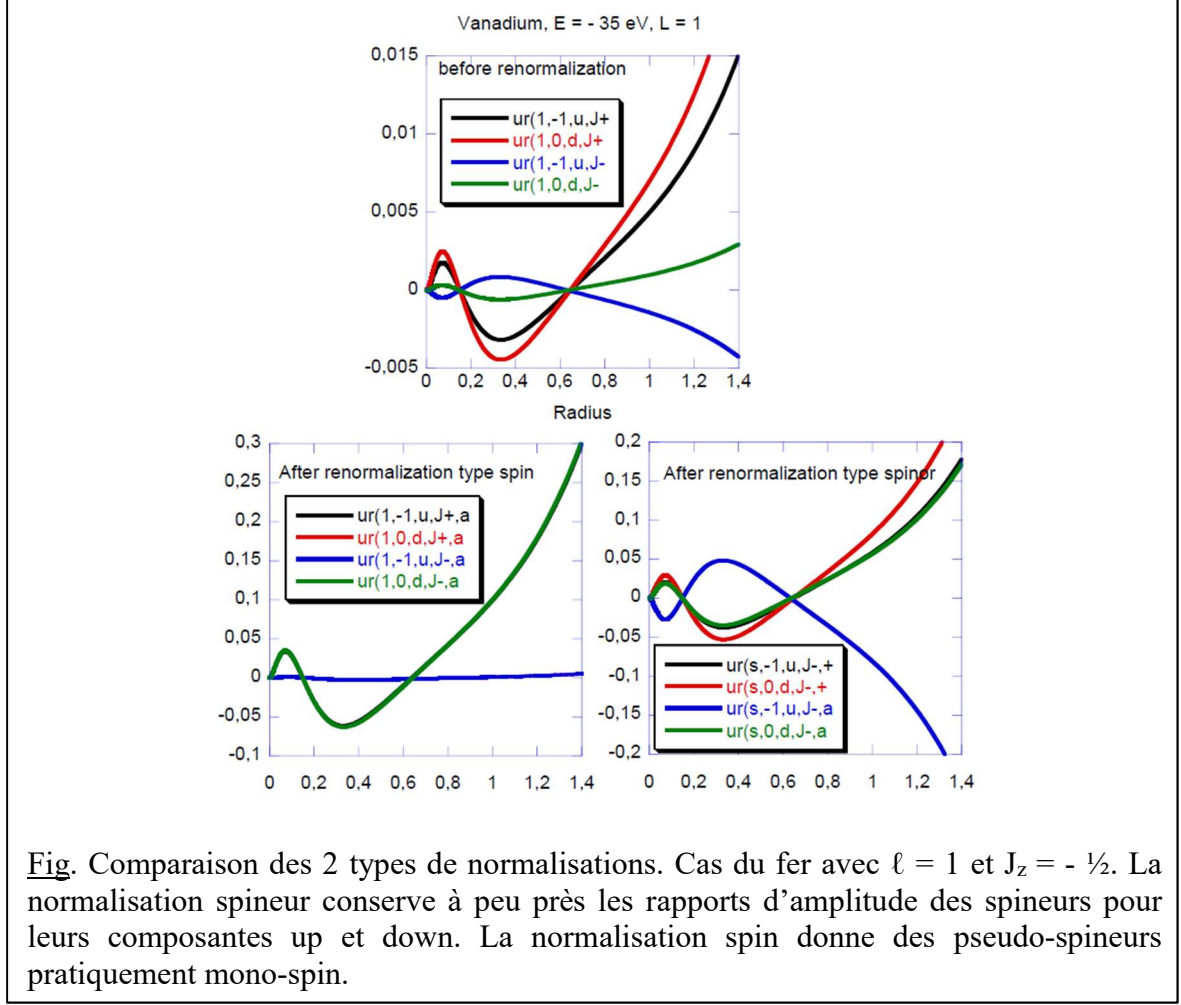
$$t_{+-} = S_u^2 \tau_{+-} - S_d^2 \tau_{-+} + S_u S_d (\tau_{--} - \tau_{++})$$

$$\begin{aligned} t_{-+} &= \frac{1}{\Delta} \left( (S_d W_{h,-d} + S_u W_{h,-u})(S_u W_{j,+u} + S_d W_{j,+d}) \right. \\ &\quad \left. - (S_d W_{h,+d} + S_u W_{h,+u})(S_u W_{j,-u} + S_d W_{j,-d}) \right) \\ &= \frac{1}{\Delta} \left( S_d^2 (W_{h,-d} W_{j,+d} - W_{h,+d} W_{j,-d}) + S_u^2 (W_{h,-u} W_{j,+u} - W_{h,+u} W_{j,-u}) \right. \\ &\quad \left. + S_u S_d (W_{h,-u} W_{j,+d} + W_{h,-d} W_{j,+u} - W_{h,+d} W_{j,-u} - W_{h,+u} W_{j,-d}) \right) \end{aligned}$$

$$t_{-+} = S_u^2 \tau_{-+} - S_d^2 \tau_{+-} + S_u S_d (\tau_{--} - \tau_{++})$$

$$\begin{aligned} t_{--} &= \frac{1}{\Delta} \left( -(S_d W_{h,-d} + S_u W_{h,-u})(S_d W_{j,+u} - S_u W_{j,+d}) \right. \\ &\quad \left. + (S_d W_{h,+d} + S_u W_{h,+u})(S_d W_{j,-u} - S_u W_{j,-d}) \right) \\ &= \frac{1}{\Delta} \left( S_d^2 (W_{h,+d} W_{j,-u} - W_{h,-d} W_{j,+u}) + S_u^2 (W_{h,-u} W_{j,+d} - W_{h,+u} W_{j,-d}) \right. \\ &\quad \left. + S_u S_d (W_{h,-d} W_{j,+d} - W_{h,-u} W_{j,-u} + W_{h,+u} W_{j,-u} - W_{h,+d} W_{j,-d}) \right) \end{aligned}$$

$$t_{--} = -S_d^2 \tau_{++} + S_u^2 \tau_{-+} - S_u S_d (\tau_{+-} + \tau_{-+})$$



Dans le cas d'un matériau non magnétique, avec la normalisation spin, la diffusion entre pseudo-spineurs  $J+$  et  $J-$ , de même  $J_z$ , est non nulle, alors qu'avec la normalisation spineur, elle est pratiquement nulle. Quand le matériau est magnétique, la diffusion entre  $J+$  et  $J-$  devient non-nulle également en normalisation spineur.

### c) Cas du potentiel non sphérique

Les solutions dans l'atome sont du type :

$$\varphi_f(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m} a_{\ell m}^f \sum_{\ell' m' s' \sigma} b_{\ell', m' + s' - \sigma, s', \sigma}^{\ell m} (r) Y_{\ell'}^{m' + s' - \sigma}(\hat{r}) \chi_{\sigma}$$

On voit que les deux solutions  $s'$ , de même harmonique d'indice  $m_o = m' + s' - \sigma$ , c'est-à-dire  $(m', s' = \frac{1}{2})$  et  $(m' + 1, s' = -\frac{1}{2})$  peuvent être sommées. On note donc :

$$\tilde{b}_{\ell' m_o \sigma}^{\ell m s} = b_{\ell', m_o, \frac{1}{2}, \sigma}^{\ell m s} + b_{\ell', m_o, -\frac{1}{2}, \sigma}^{\ell m s}$$

En substituant maintenant  $m_o$  par  $m'$ , on a ainsi plus simplement :

$$\varphi_f(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m \sigma} a_{\ell m \sigma}^f \sum_{\ell' m' \sigma} \tilde{b}_{\ell' m' \sigma}^{\ell m \sigma}(r) Y_{\ell'}^{m'}(\hat{r}) \chi_{\sigma}$$

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

$$\sum_{\sigma} \varphi_{\ell m \sigma}(\mathbf{r}) \chi_{\sigma} = \sum_{\ell' m' \sigma} \bar{b}_{\ell' m' \sigma}^{\ell m \sigma}(r) Y_{\ell'}^{m'}(\hat{r}) \chi_{\sigma}$$

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

$$\bar{J}_{\ell s} Y_{\ell}^m \chi_s = \sqrt{\frac{k_s}{\pi}} j_{\ell}(k_s r) Y_{\ell}^m \chi_s$$

On pose :

$$L = (\ell, m, s), \quad L' = (\ell', m', \sigma) \text{ et } L'' = (\ell'', m'', s'').$$

La continuité au rayon muffin-tin donne pour chaque spin  $\sigma$ :

$$\sum_{L'} \bar{b}_{LL'} Y_{L'} = \sum_{L''} a_{LL''} \sum_{L'} \tilde{b}_{L''L'} Y_{L'} = \bar{J}_{\ell s} Y_L \delta_{s\sigma} - i \sum_{L'} t_{LL'} \bar{h}_{\ell' \sigma}^+ Y_{L'}$$

En multipliant par un  $Y_{L'}^*$  particulier et en intégrant sur la sphère, on obtient pour chaque  $\sigma$ :

$$\bar{b}_{LL'} = \sum_{L''} a_{LL''} \tilde{b}_{L''L'} = \bar{J}_{\ell' \sigma} \delta_{LL'} \delta_{s\sigma} - i t_{LL'} \bar{h}_{\ell' \sigma}^+$$

En utilisant la continuité des dérivées et en multipliant soit par  $\bar{J}_{\ell' \sigma}$  soit par  $-i \bar{h}_{\ell' \sigma}^+$ , et en utilisant les Wronskiens, on obtient pour chaque  $\sigma$ :

$$\sum_{L''} a_{LL''} W(\tilde{b}_{L''L'}, -i \bar{h}_{\ell' \sigma}^+) = \frac{1}{\pi R^2} \delta_{LL'} \delta_{s\sigma}$$

$$\sum_{L''} a_{LL''} W(\tilde{b}_{L''L'}, \bar{J}_{\ell' \sigma}) = -\frac{1}{\pi R^2} t_{LL'}$$

Soit, sous forme matricielle :  $AW_s = \frac{1}{\pi R^2} I$  and  $AW_e = -\frac{1}{\pi R^2} T$

$$A = \frac{1}{\pi R^2} W_s^{-1} \quad T = -W_s^{-1} W_e$$

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

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

et donc :

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

## E-3 La théorie de la diffusion multiple

### 1) La fonction de Green

Il existe deux approches pour présenter la diffusion multiple (MST pour *Multiple Scattering Theory*) : l'approche *fonction d'onde diffusée* et l'approche *fonction de Green*, toutes deux développées dans la thèse de Christian Brouder<sup>26</sup>. Ces deux approches sont équivalentes. Claire Levelut<sup>27</sup> a fait une description détaillée de la première dans sa thèse. Ici, en suivant la thèse de Delphine Cabaret<sup>28</sup>, on exposera brièvement la deuxième approche.

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

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

où  $H = -\nabla^2 + V$  (en u.a et Rydberg) et  $\epsilon$  est un nombre infinitésimal positif. La partie imaginaire de la fonction de Green est reliée à la densité d'état  $\delta(E_f - E_g - \hbar\omega)$ .

La fonction de Green peut être développée dans une base en harmoniques sphériques :

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

Pour éliminer la partie principale et ne garder que la densité d'états, on utilise :

$$\frac{1}{2} \left( G_{LL'}^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - G_{L'L}^{+\times}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right) = -i\pi\delta_{LL'}(E_f - E_g - \hbar\omega)$$

Noter que dans le cas sans spin-orbite :

$$\frac{1}{2} \left( G_{LL'}^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - G_{L'L}^{+\times}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right) = iIm \left( G_{LL'}^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right)$$

La substitution dans la formule de la section efficace, où  $f$  sont les états normalisés à 1,  $(\sum_f |f\rangle\langle f| = 1)$  :

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

donne en négligeant les états occupés:

$$\sigma(\omega) = -4\pi\alpha\hbar\omega \sum_g \left\langle g \left| o^* \frac{1}{2} \sum_{LL'} \left( G_{LL'}^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - G_{L'L}^{+\times}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right) o \right| g \right\rangle$$

<sup>26</sup> Ch. Brouder, Contribution à l'étude des structures d'absorption X dans les solides. Application à l'amorphisation par réaction à l'état solide, thèse, Université de Nancy I (1987).

<sup>27</sup> C. Levelut, Organisation structurale dans les composés  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  massifs ou inclus dans une matrice vitreuse, thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6 (1991).

<sup>28</sup> D. Cabaret, Théorie de la diffusion multiple comme modèle de l'absorption X. Application aux seuils K de l'aluminium et du magnésium dans les géomatériaux, thèse, Université Paris 6 (1997).

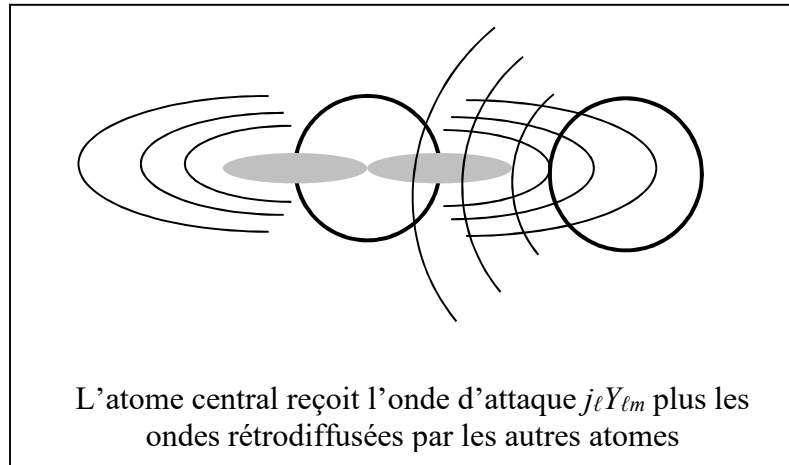
## 2) Application à la diffusion multiple pour un potentiel muffin-tin

Dans l'approche diffusion multiple<sup>29</sup>, on préfère poser le problème en terme de diffusion. Partout dans l'espace les solutions de l'équation de Schrödinger s'expriment comme la somme d'une onde d'attaque correspondant à une solution générale pour un milieu à potentiel nul et d'une onde diffusée. Cette formulation revient à résoudre, plutôt que l'équation de Schrödinger elle-même, sa formulation intégrale appelée équation de Lippman-Schwinger :

$$\varphi_f(\mathbf{r}) = J_f(\mathbf{r}) + \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \varphi_f(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

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

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



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

<sup>29</sup> On se doit aussi de citer Rino Natoli qui a beaucoup apporté à cette technique avec son programme CONTINUUM et qui est à la base de nombreux développements effectués par d'autres :

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

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

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



$$-i \sum_{\substack{\ell m s \\ \ell' m' s'}} \tau_{\ell m s}^{\ell' m' s'} \sum_{\sigma} \sqrt{\frac{k}{\pi}} h_{\ell'}^+ Y_{\ell'}^{m'+s'-\sigma} \chi_{\sigma}$$

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

$$-\mathcal{J}(\tau_{\ell m s}^{\ell' m' s'}) = \sum_f a_{\ell m s}^f a_{\ell' m' s'}^{f*}$$

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

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

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

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

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

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

Notez qu'en base harmonique réelle :

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

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

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

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

$$t_{\ell ms}^{\ell' m' s'} = (-1)^{m+s-m'-s'} t_{\ell',-m',-s'}^{\ell,-m,-s}$$

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

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

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

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

Si on écrit  $R_L(\mathbf{r}, \sigma) = b_{\ell, m+s-\sigma, s, \sigma}(r) Y_{\ell}^{m+s-\sigma}(\hat{r})$  une composante de la solution régulière de l'équation radiale et non sphérique de Schrödinger, le lien avec la fonction de Green est le suivant :

$$\frac{1}{\pi} G_{LL'}^+(\mathbf{r}, \sigma, \mathbf{r}', \sigma') = -\tau_{L,L'} R_L(\mathbf{r}, \sigma) R_{L'}^{\times}(\mathbf{r}', \sigma')$$

avec  $L = (\ell, m, s)$ ,  $L' = (\ell', m', s')$ . Sans spin-orbite  $s = \sigma$ , et  $\tau_{L,L'}$  et  $G_{LL'}^+$  sont diagonaux en spin.

### 3) Cas des potentiels complexes et solutions irrégulières

En cas de potentiel (ou énergie) complexe, les équations précédentes restent valables, la différence étant simplement que les fonctions radiales sont maintenant complexes. Par contre, il faut maintenant aussi tenir compte de l'autre solution dite irrégulière qui ne diverge plus au centre de l'atome. On voit par exemple apparaître cette deuxième solution dans l'expression de la fonction de Green<sup>30</sup>.

$$\begin{aligned} \frac{1}{\pi} G_{LL'}^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= -R_L(\mathbf{r}) \tau_{L,L'} R_{L'}^{\times}(\mathbf{r}') + \delta_{LL'} R_L(\mathbf{r}_{<}) S_{L'}^{\times}(\mathbf{r}_{>}) \\ &= -R_L(\mathbf{r}) (\tau_{L,L'} - t_{L,L'}) R_{L'}^{\times}(\mathbf{r}') - R_L(\mathbf{r}_{<}) t_{L,L'} U_{L'}^{\times}(\mathbf{r}_{>}) \end{aligned}$$

où  $r_{<}$  et  $r_{>}$  sont respectivement le plus petit et le plus grand entre  $r$  et  $r'$ . Les termes à droite ont l'harmonique sphérique complexe conjuguée mais pas la fonction d'onde radiale. C'est noté par le symbole «  $\times$  ».

<sup>30</sup> T. A. Tyson, K. O. Hodgson, C. R. Natoli et M. Benfatto, Phys. Rev B **46**, 5997 (1992)  
Ch. Brouder, M. Alouani, K. H. Bennemann, Phys. Rev. B **54**, 7334 (1996).

$R_L(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} b_{m+s-\sigma}(r) Y_{\ell}^{m+s-\sigma}(\hat{r}) \chi_{\sigma}$  sont les solutions régulières, tandis que  $S(\mathbf{r}, \sigma)$  et  $U_L(\mathbf{r}, \sigma)$  sont les solutions irrégulières. Elles sont obtenues en résolvant l'équation radiale non plus depuis le centre vers le rayon de l'atome, mais depuis ce rayon vers le centre. Dans le cas sans spin orbite, la solution irrégulière  $\bar{s}_{\ell\sigma}$  au rayon muffin-tin est prise égale à  $\bar{j}_{\ell\sigma}$  avec :  $\bar{j}_{\ell\sigma} = \sqrt{\frac{k_{\sigma}}{\pi}} j_{\ell}(k_{\sigma}r)$ . Celle de  $\bar{u}_{\ell\sigma}$  est prise égale à  $\bar{h}_{\ell\sigma}^+$  avec :  $\bar{h}_{\ell\sigma}^+ = -i \sqrt{\frac{k_{\sigma}}{\pi}} h_{\ell}^+(k_{\sigma}r)$ .

Dans le cas avec spin-orbite, la solution irrégulière au rayon muffin-tin est elle-même un spineur, on l'écrit :

$$U_L(r \geq R_{mt}) = \sum_{\sigma} \bar{h}_{\ell\sigma}^+ Y_{\ell}^{m+s-\sigma}(\hat{r}) \chi_{\sigma}$$

Il en résulte qu'elles sont reliées par la relation :

$$R_L = S_L t_{LL}^{-1} + U_L$$

En pratique, on utilise la formule reliant la fonction de Green à  $U$ , qui s'avère plus stable. Son expression générale est la même que pour la solution régulière :

$$U_L(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} u_{m+s-\sigma, s, \sigma}(r) Y_{\ell}^{m+s-\sigma}(\hat{r}) \chi_{\sigma}$$

#### 4) Application aux équations du XANES et de la diffraction résonante

En remplaçant la fonction de Green dans la formule du XANES, on voit que l'on trouve :

$$\sigma(\omega) = -4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_g \left\langle g \left| o^* \text{Im} \left( \sum_{LL'SS'} R_{LS}(\mathbf{r}) \tau_{\ell m s, \ell' m' s'} R_{L'S'}^{\times}(\mathbf{r}') \right) o \right| g \right\rangle$$

En reprenant les expressions des fonctions radiales dans le cas avec spin-orbite,  $b_{\ell, m+s-\sigma, \sigma}^s$ , et avec la possibilité de transitions magnétiques, (M1, M2...), nous obtenons alors :

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &= -4\pi^2 \alpha \hbar \omega \\ &\times \sum_{\substack{g\sigma' \\ \sigma''\sigma'''}} \sum_{\substack{\ell m s \\ \ell' m' s'}} \mathcal{J} \left( \langle g_{\sigma} | o^* | b_{\ell, m+s-\sigma'', \sigma''}^s Y_{\ell}^{m+s-\sigma''} \rangle \tau_{\ell m s}^{\ell' m' s'} \left\langle b_{\ell', m'+s'-\sigma''', \sigma'''}^{s'} Y_{\ell'}^{m'+s'-\sigma'''} \right| o | g_{\sigma'} \right) \end{aligned}$$

De même pour la diffusion résonante :

$$\begin{aligned} f' - if'' &= m_e \omega^2 \pi \\ &\times \sum_{\substack{g\sigma' \\ \sigma''\sigma'''}} \sum_{\substack{\ell m s \\ \ell' m' s'}} \langle g_{\sigma} | o_s^* | b_{\ell, m+s-\sigma'', \sigma''}^s Y_{\ell}^{m+s-\sigma''} \rangle \tau_{\ell m s}^{\ell' m' s'} \left\langle b_{\ell', m'+s'-\sigma''', \sigma'''}^{s'} Y_{\ell'}^{m'+s'-\sigma'''} \right| o_i | g_{\sigma'} \rangle \end{aligned}$$

Les transitions magnétiques autorisent un retournement du spin lors de la transition. En l'absence de telles transitions, les sommations sur  $\sigma''$  et  $\sigma'''$  tombent ( $\sigma''' = \sigma'$  et  $\sigma'' = \sigma$ ).

Par ailleurs, on utilise :

$$G_{LL'}^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rightarrow \frac{1}{2} \left( G_{LL'}^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - G_{L'L}^{+\times}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right)$$

Comme il est démontré dans le chapitre suivant, ceci revient à introduire une amplitude de diffusion multiple, qu'on appelle ici « efficace » :

$$\hat{\tau}_{\ell ms}^{\ell' m' s'} = \frac{1}{2} \left( \tau_{\ell ms}^{\ell' m' s'} - \tau_{\ell' m' s'}^{\ell ms} \right) = -i \sum_f a_{\ell ms}^f a_{\ell' m' s'}^{f*}$$

En l'absence de spin-orbite  $s = \sigma$ , et  $\tau$  est symétrique. On retrouve :  $\hat{\tau} = i\mathcal{J}(\tau)$ , et on obtient alors :

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_{g\sigma\sigma'} \sum_{\ell ms \ell' m' s'} \langle g_\sigma | o^* | b_\ell Y_\ell^m \rangle i \hat{\tau}_{\ell ms}^{\ell' m' s'} \langle b_{\ell'} Y_{\ell'}^{m'} | o | g_{\sigma'} \rangle$$

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

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

### 5) Lien avec la densité d'état

En effectuant le changement de variable  $m \rightarrow m - s + \sigma$ , les éléments de la matrice de densité d'état pour un atome sont donnés par :

$$\rho_{\ell m \sigma}^{\ell' m'} = \sum_{ss'} \bar{b}_{\ell ms \sigma} \bar{b}_{\ell' m' \sigma} Y_\ell^m(\hat{r}) Y_{\ell'}^{m'}(\hat{r}) \sum_f a_{\ell, m-s+\sigma, s}^f a_{\ell' m' -s+\sigma, s'}^{f*}$$

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

$$\rho_{LL'}(\mathbf{r}) = -Im \left( R_L(\mathbf{r}) (\tau_{L,L'} - t_{L,L'}) R_{L'}^\times(\mathbf{r}) + R_L(\mathbf{r}) t_{L,L'} U_{L'}^\times(\mathbf{r}) \right)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

et donc :

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

Par ailleurs on a :

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

ce qui donne :

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

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

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

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

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

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

On définit l'amplitude de diffusion multiple efficace :

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

qui amène à la relation :

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

On note alors :

$$M_{\alpha\beta} = \sum_{\substack{g\sigma\sigma' \ell ms \\ \ell' m' s'}} \langle g_\sigma | r_\alpha | b_{\ell, m+s-\sigma, \sigma}^s Y_\ell^{m+s-\sigma} \rangle \hat{\tau}_{\ell ms}^{\ell' m' s'} \left\langle b_{\ell', m'+s'-\sigma', \sigma'}^{s'} Y_{\ell'}^{m'+s'-\sigma'} | r_\beta | g_{\sigma'} \right\rangle$$

on obtient :

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

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

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

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

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

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

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

$$\sigma = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_{\substack{g\sigma\sigma' \\ \sigma_g \sigma'_g}} \sum_{LL'} \left\langle g_{\sigma_g} | o_s^* | b_{\ell, m+s-\sigma, \sigma}^s Y_\ell^{m+s-\sigma} \right\rangle i \hat{\tau}_{\ell ms}^{\ell' m' s'} \left\langle b_{\ell', m'+s'-\sigma', \sigma'}^{s'} Y_{\ell'}^{m'+s'-\sigma'} | o_i | g_{\sigma'_g} \right\rangle$$

Avec cette notation les opérateurs électriques doivent contenir explicitement la conservation du spin :

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

Aux seuils K ou L<sub>1</sub> :  $\sigma_g = \sigma'_g$ . Sans spin-orbite :  $\sigma = \sigma'$ .

## 7) Approche tensorielle avec énergie complexe

Quand l'énergie est complexe, les fonctions radiales le sont aussi. La notation  $\langle g_{\sigma_g} | o_s^* | \bar{b}_{L\sigma} Y_L \rangle$  est alors impropre, puisque  $\langle a | r | b \rangle \neq \langle b | r | a \rangle^*$ . En effet le complexe conjugué s'applique à l'harmonique sphérique, mais pas à la fonction d'onde radiale. Par ailleurs, on a aussi la solution singulière à considérer. On rappelle que la fonction de Green est alors donnée par<sup>31</sup> :

$$\frac{1}{\pi} G_{LL'}^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -R_L(\mathbf{r})(\tau_{L,L'} - t_{L,L'})R_{L'}^\times(\mathbf{r}') - R_L(\mathbf{r}_<)t_{L,L'}U_{L'}^\times(\mathbf{r}_>)$$

La notation tensorielle doit donc être modifiée par

$$\begin{aligned} M_{\alpha\beta} = & \frac{1}{2} \sum_{g\sigma\sigma'LL'} \langle g_{\sigma} | r_{\alpha} | \bar{b}_{L\sigma} Y_{\ell}^{m+s-\sigma} \rangle (\hat{t}_{\ell ms}^{\ell' m' s'} - t_{\ell ms}^{\ell' m' s'}) \langle \bar{b}_{L'\sigma'} Y_{\ell'}^{m'+s'-\sigma'} | r_{\beta} | g_{\sigma'} \rangle \\ & - \langle g_{\sigma} | r_{\alpha} | \bar{b}_{L\sigma}^* Y_{\ell}^{m+s-\sigma} \rangle (\hat{t}_{\ell' m' s'}^{\ell ms} - t_{\ell' m' s'}^{\ell ms}) \langle \bar{b}_{L'\sigma'}^* Y_{\ell'}^{m'+s'-\sigma'} | r_{\beta} | g_{\sigma'} \rangle \\ & + \sum_{g\sigma\sigma'L} \langle g_{\sigma} | r_{\alpha} | \bar{b}_{L\sigma} Y_{\ell}^{m+s-\sigma} \rangle \mathcal{J}(\bar{b}_{L\sigma}(r_<)) t_{\ell ms}^{\ell ms} \langle \bar{u}_{L\sigma}(r_>) Y_{\ell}^{m+s-\sigma'} | r_{\beta} | g_{\sigma'} \rangle \end{aligned}$$

On peut donc écrire qu'au lieu de prendre  $\hat{t}_{\ell ms}^{\ell' m' s'} = \frac{1}{2}(\tau_{\ell ms}^{\ell' m' s'} - \tau_{\ell' m' s'}^{\ell ms})$ , il faut considérer les intégrales radiales  $R_{L\sigma g}^n$  :

$$\begin{aligned} M_{\alpha\beta} = & \sum_{g\sigma\sigma'LL'} \Gamma_{g\sigma\alpha L} \Gamma_{g\sigma'\beta L'}^* \frac{1}{2} (R_{L\sigma g}^n (\tau_{\ell ms}^{\ell' m' s'} - t_{\ell ms}^{\ell' m' s'}) R_{L'\sigma'g}^{n'} \\ & - R_{L\sigma g}^{n*} (\tau_{\ell ms}^{\ell' m' s'} - t_{\ell' m' s'}^{\ell ms})^* R_{L'\sigma'g}^{n'}) + \sum_{g\sigma\sigma'L} \Gamma_{g\sigma\alpha L} \Gamma_{g\sigma\beta L}^* \mathcal{J}(\tau_{\ell ms}^{\ell ms} I_{nn'g_{\sigma'L}}) \end{aligned}$$

où :

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

La suite est identique :

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

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

et donc :

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

<sup>31</sup> C. Brouder, M. Alouani, K. H. Benemann, Phys. Rev. B **54**, 7334 (1996).

T. A. Tyson, K. O. Hodgson, C. R. Natoli and M. Benfatto, Phys. Rev. B, **46**, 5997 (1992).

B.L. Gyorffy and M.J. Stott, in *Band Structure Spectroscopy of Metals and Alloys*, edited by D.J. Fabian and L.M. Watson (Academic Press, London, 1973), pp. 385–403.

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

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

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

Partie non magnétique :

$$M_{\alpha\beta,nomag} = \frac{1}{2} \sum_{g\sigma'LL'} R_{L\sigma g}^n R_{L'\sigma'g}^{n'} \left( \Gamma_{g\sigma\alpha L} \Gamma_{g\sigma\beta L'}^* (\tau_{\ell ms}^{\ell'm's'} - t_{\ell ms}^{\ell'm's'}) \right. \\ \left. + \Gamma_{g\sigma\beta L}^* \Gamma_{g\sigma'\alpha L'} (\tau_{\ell'm's'}^{\ell ms} - t_{\ell'm's'}^{\ell ms}) \right) + \sum_{g\sigma L} \Gamma_{g\sigma\alpha L} \Gamma_{g\sigma\beta L}^* \mathcal{J}(\tau_{\ell ms}^{\ell ms} I_{nn'g\sigma'L})$$

Partie magnétique :

$$M_{\alpha\beta,mag} = \frac{1}{2} \sum_{g\sigma'LL'} R_{L\sigma g}^n R_{L'\sigma'g}^{n'} \left( \Gamma_{g\sigma\alpha L} \Gamma_{g\sigma'\beta L'}^* (\tau_{\ell ms}^{\ell'm's'} - t_{\ell ms}^{\ell'm's'}) \right. \\ \left. - \Gamma_{g\sigma\beta L}^* \Gamma_{g\sigma'\alpha L'} (\tau_{\ell'm's'}^{\ell ms} - t_{\ell'm's'}^{\ell ms}) \right)$$

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

Partie non magnétique :

$$M_{\alpha\beta,nomag} = \frac{1}{2} \sum_{g\sigma'LL'} R_{L\sigma g}^n R_{L'\sigma'g}^{n'} \left( \Gamma_{g\sigma\alpha L} \Gamma_{g\sigma\beta L'}^* \tau_{\ell ms}^{\ell'm's'} + \Gamma_{g\sigma\beta L}^* \Gamma_{g\sigma'\alpha L'} \tau_{\ell'm's'}^{\ell ms} \right)^*$$

Partie magnétique :

$$M'_{\alpha\beta,mag} = \frac{1}{2} \sum_{g\sigma'LL'} R_{L\sigma g}^n R_{L'\sigma'g}^{n'} \left( \Gamma_{g\sigma\alpha L} \Gamma_{g\sigma'\beta L'}^* \tau_{\ell ms}^{\ell'm's'} - \Gamma_{g\sigma\beta L}^* \Gamma_{g\sigma'\alpha L'} \tau_{\ell'm's'}^{\ell ms} \right)^*$$

La somme des deux est bien le tenseur total pour la diffusion :

$$M_{\alpha\beta,dif} = M_{\alpha\beta,nomag} + M_{\alpha\beta,mag} = \sum_{g\sigma\sigma'LL'} R_{L\sigma g}^n R_{L'\sigma'g}^{n'} \Gamma_{g\sigma\alpha L} \Gamma_{g\sigma'\beta L'}^* \tau_{\ell ms}^{\ell'm's'}$$

$$f'_{\alpha\beta} - i f''_{\alpha\beta} = \frac{2m_e (\hbar\omega)^2}{\hbar^2} \frac{\pi}{2} M_{\alpha\beta,dif}$$

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

Pour l'absorption, à la fin de la projection sur la polarisation, on prend la partie réelle :



$$\sigma = \mathcal{R} \left( \sum_{\alpha\beta} \varepsilon_{s\alpha}^* \varepsilon_{i\beta} D_{\alpha\beta, dif} \right)$$

Tout ceci est valable quel que soit le rang du tenseur.

## E-4) La méthode des différences finies

### a) Introduction

La méthode des différences finies (MDF) est une technique générale permettant de résoudre des équations différentielles. Elle est très employée, tout comme sa cousine, la méthode des éléments finis, en mécanique, en hydraulique et dans de nombreux domaines de la physique, mais relativement peu en physique du solide. Elle a pourtant été utilisée pour la première fois dès 1934 par G. E. Kimbal et G. H. Shortley<sup>32</sup> pour résoudre l'équation de Schrödinger. L'absence d'ordinateur a cependant rendu son extension à l'époque impossible. En 1983, M. J. Puska et R. M. Nieminen<sup>33</sup> ont ressorti la méthode des cartons pour l'appliquer à l'analyse d'impuretés d'hydrogène et d'Hélium dans les métaux.

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

On peut discerner plusieurs étapes :

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

### b) Discrétisation

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

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

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

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

<sup>32</sup> G. E. Kimball et G. H. Shortley, Phys. Rev. **45**, 815 (1934)

<sup>33</sup> R. M. Nieminen et M. J. Puska, Phys. Rev. Lett. **50**, 281 (1983)

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

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

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

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

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

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

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

### ***c) Equation de Schrödinger dans la MDF***

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

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

Pour un calcul relativiste avec spin-orbite, on a vu qu'il y a davantage de termes, certains reliant les 2 composantes du spin :

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

avec :

$$\Omega = -\frac{\alpha^2}{4} \left( (V_i - E)^2 - B(\mathbf{r}_i) (\nabla V(\mathbf{r}_i) \cdot \nabla + i\mathbf{S} \cdot (\nabla V(\mathbf{r}_i) \times \nabla)) \right)$$

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

et où  $\mathbf{S}$  est le vecteur formé par les 3 composantes des matrices de Pauli.

$$\begin{aligned} \mathbf{S} \cdot (\nabla V(\mathbf{r}_i) \times \nabla) &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \left( \frac{\partial V}{\partial y_i} \frac{\partial}{\partial z} - \frac{\partial V}{\partial z_i} \frac{\partial}{\partial y} \right) + \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \left( \frac{\partial V}{\partial z_i} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial V}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ &+ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial y} - \frac{\partial V}{\partial y_i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned}$$

Noter que le gradient, comme le laplacien s'exprime en fonction des points voisins :

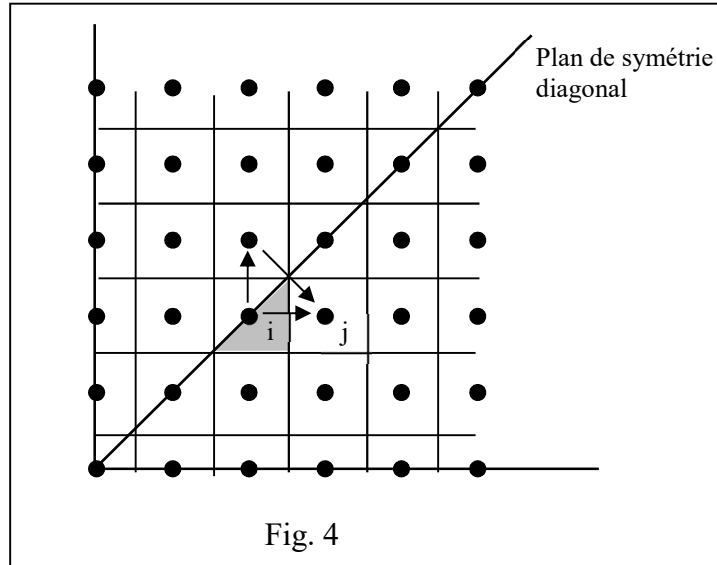
$$\frac{\partial \psi}{\partial x_i} = \sum_j \nabla_{x,ij} \psi_j \quad \frac{\partial \psi}{\partial y_i} = \sum_j \nabla_{y,ij} \psi_j \quad \frac{\partial \psi}{\partial z_i} = \sum_j \nabla_{z,ij} \psi_j$$

Donc d'une façon générale, on peut écrire :

$$\Omega \psi_i = \sum_j \begin{pmatrix} \Omega_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, ij} & \Omega_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, ij} \\ \Omega_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, ij} & \Omega_{-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, ij} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{\frac{1}{2}j} \\ \psi_{-\frac{1}{2}j} \end{pmatrix}$$

#### d) Symétries

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



A chaque opération de symétrie,  $S$ , et pour chaque représentation  $R$  d'un groupe ponctuel,  $G$ , est associé un caractère,  $c_S^G$ , tel que  $S(\psi) = c_S^G S(\psi)$ .

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

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

Naturellement, quand le point  $j$  appartient bien au réseau symétrisé, il n'y a pas d'opération de symétrie à faire, ce qui revient à prendre  $c_S^G = 1$ .

### e) Développement en harmoniques sphériques

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

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

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

Pour effectuer correctement la jonction entre la zone différences finies et la zone harmoniques sphériques il faut 2 équations : la première est la simple continuité. Ainsi les points à l'intérieur de la sphère, en cas de spin-orbite, sont développés par :

$$\varphi_f(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\ell m s} a_{\ell m s}^f \sum_{\sigma} b_{\ell, m+s-\sigma, \sigma s}(r) Y_{\ell}^{m+s-\sigma}(\hat{r}) \chi_{\sigma}$$

ou dans le cas sans spin-orbite par :

$$\varphi_f(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\ell m \sigma} a_{\ell m \sigma}^f b_{\ell \sigma}(r) Y_{\ell}^m(\hat{r}) \chi_{\sigma}$$

et enfin dans le cas non-magnétique par :

$$\varphi_f(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m} a_{\ell m}^f b_{\ell}(r) Y_{\ell}^m(\hat{r})$$

Pour la suite,  $L$  désigne soit  $(\ell, m)$ ,  $(\ell, m, \sigma)$  ou  $(\ell, m, \sigma, s)$ . Les parties radiales  $b_L(r)$  sont calculées en résolvant l'équation de Dirac type Schrödinger radiale comme vu précédemment.

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

$$-l_{ij} b_L(r_j) Y_L(\hat{r}_j)$$

En cas de spin-orbite, on a :

$$(-\Delta + \Omega)\psi_i = \sum_j \begin{pmatrix} -l_{ij} + \Omega_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, ij} & \Omega_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, ij} \\ \Omega_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, ij} & -l_{ij} + \Omega_{-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, ij} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{\frac{1}{2}j} \\ \psi_{-\frac{1}{2}j} \end{pmatrix}$$

et donc le terme factorisant  $a_{\ell ms}^f$  est :

$$\begin{pmatrix} -l_{ij} + \Omega_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, ij} & \Omega_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, ij} \\ \Omega_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, ij} & -l_{ij} + \Omega_{-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, ij} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{\ell, m+s-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, s}(r_j) Y_{\ell}^{m+s-\frac{1}{2}}(\hat{r}_j) \\ b_{\ell, m+s+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, s}(r_j) Y_{\ell}^{m+s+\frac{1}{2}}(\hat{r}_j) \end{pmatrix}$$

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

$$\iint \varphi_f Y_L^* d\Omega = \sum_{L'} a_{L'}^f \iint b_{\ell'} Y_{L'} Y_L^* d\Omega$$

En somme discrète, en prenant  $d\Omega_i = 4\pi v_i / \sum_n v_n$ , égal au volume relatif des points, cela donne :

$$\sum_i \varphi_{i\sigma}^f Y_{Li}^* d\Omega_i = \sum_{L'} a_{L'}^f \sum_i b_{\ell' i} Y_{L' i} Y_{Li}^* d\Omega_i$$

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

$$\sum_i \varphi_{i\sigma}^f Y_{\ell' i}^{m' *} d\Omega_i = \sum_{\ell ms} a_{\ell ms}^f \sum_i b_{\ell, m+s-\sigma, s, i} Y_{\ell, i}^{m+s-\sigma} Y_{\ell' i}^{m' *} d\Omega_i$$

ce qui établit le lien entre les  $a_L^f$  (ou  $a_{\ell ms}^f$ ) et les  $\varphi_{i\sigma}^f$ .

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

### Calculs en spin-orbite avec les repères atomiques différents de celui de la zone interstitielle

Quand l'orientation de la base de l'atome n'est pas la même que dans la zone interstitielle, en cas de spin-orbite, il faut effectuer la rotation à l'aide des matrices de Wigner. Si  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont les angles d'Euler, en effectuant la rotation que sur le spin :

$$D_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(\alpha, \beta, \gamma) \varphi_i^f = \begin{pmatrix} e^{-\frac{1}{2}(\alpha+\gamma)i} \cos \frac{\beta}{2} & -e^{-\frac{1}{2}(\alpha-\gamma)i} \sin \frac{\beta}{2} \\ e^{-\frac{1}{2}(-\alpha+\gamma)i} \sin \frac{\beta}{2} & e^{\frac{1}{2}(\alpha+\gamma)i} \cos \frac{\beta}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_{i, \frac{1}{2}}^f \\ \varphi_{i, -\frac{1}{2}}^f \end{pmatrix}$$

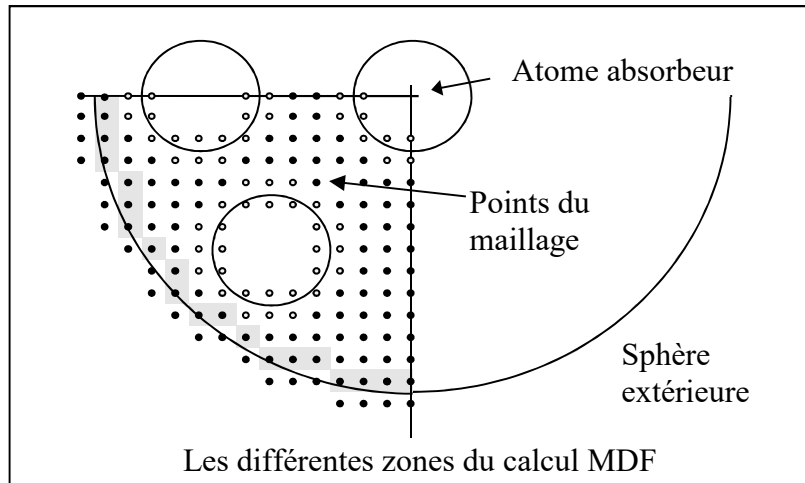
Inversement, pour la continuité de l'équation de Schrödinger sur le terme factorisant  $a_{\ell ms}^f$ :

$$\begin{aligned}
 & \begin{pmatrix} -l_{ij} + \Omega_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, ij} & \Omega_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, ij} \\ \Omega_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, ij} & -l_{ij} + \Omega_{-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, ij} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} D_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} & D_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} \\ D_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} & D_{-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} \end{pmatrix}^\dagger \begin{pmatrix} b_{\ell, m+s-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, s}(r_j) Y_\ell^{m+s-\frac{1}{2}}(\hat{r}_j) \\ b_{\ell, m+s+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, s}(r_j) Y_\ell^{m+s+\frac{1}{2}}(\hat{r}_j) \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} (-l_{ij} + \Omega_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, ij}) D_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^* + \Omega_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, ij} D_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^* & (-l_{ij} + \Omega_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, ij}) D_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^* + \Omega_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, ij} D_{-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^* \\ \Omega_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, ij} D_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^* + (-l_{ij} + \Omega_{-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, ij}) D_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^* & \Omega_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, ij} D_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^* + (-l_{ij} + \Omega_{-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, ij}) D_{-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^* \end{pmatrix} \\
 & \quad \times \begin{pmatrix} b_{\ell, m-\frac{1}{2}+s, \frac{1}{2}, s}(r_j) Y_\ell^{m-\frac{1}{2}+s}(\hat{r}_j) \\ b_{\ell, m+\frac{1}{2}+s, -\frac{1}{2}, s}(r_j) Y_\ell^{m+\frac{1}{2}+s}(\hat{r}_j) \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

### ***f) Application aux spectroscopies d'absorption X***

Les états sondés par le photoélectron s'obtiennent en résolvant l'équation de Schrödinger relativiste ou non, avec le potentiel éventuellement polarisé en spin. L'interaction spin-orbite peut être négligée quand la structure ne contient pas d'atome lourd et qu'on ne calcule pas de dichroïsme magnétique aux seuils K ou L<sub>1</sub>.

Le photo-électron va sonder une zone relativement proche de l'atome absorbeur. Les processus de diffusion inélastique ainsi que la durée de vie du trou laissé en dans le niveau de cœur fait que l'on peut limiter le calcul, même pour les structures cristallines "infinies" à une zone sphérique d'un rayon de quelques angstroms.



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

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

Pour une certaine énergie  $E$  du photoélectron tout un ensemble d'états « finals » sont possibles. Les états finals doivent être construits à partir d'une certaine base, en ondes planes, en harmoniques sphériques ou autre... Ici on se limite à la base en harmoniques sphériques qui est effectivement utilisée dans le programme FDMNES. Les états finaux sont construits à partir de la sphère extérieure entourant l'agrégat sur lequel on a fait le calcul. Dans cette sphère le potentiel est supposé constant et égal au potentiel moyen. Les solutions y sont connues et sont données de Bessel,  $\bar{J}_{\ell\sigma} = \sqrt{\frac{k_\sigma}{\pi}} j_\ell(k_\sigma r)$ , et Hankel,  $\bar{h}_{\ell\sigma}^+ = -i \sqrt{\frac{k_\sigma}{\pi}} h_\ell^+(k_\sigma r)$ , normalisées par la racine carrée de la densité d'état du vide. Par continuité entre les différentes zones de calcul cela assure la normalisation générale de la fonction d'onde. On a donc à l'extérieur, pour l'état final  $f = (\ell_f, m_f, \sigma_f)$ , ou  $\sigma_f = \pm \frac{1}{2}$ , désigne un état de spin (ou solution) particulier :

$$\varphi_f(\mathbf{r}, \sigma) = \bar{J}_{\ell_f \sigma_f} Y_{\ell_f}^{m_f} \chi_{\sigma_f} - i \sum_{L\sigma} s_{L\sigma}^f \bar{h}_{\ell\sigma}^+ Y_{\ell}^m \chi_{\sigma}$$

Dans le cas sans spin-orbite les solutions pour chacun des spins peuvent être trouvés séparément et on retrouve la simple condition :

$$\varphi_f(\mathbf{r}, \sigma) = \bar{J}_{\ell_f \sigma} Y_{\ell_f}^{m_f} - i \sum_L s_{L\sigma}^f \bar{h}_{\ell\sigma}^+ Y_{\ell}^m$$

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

$$\sum_i \varphi_{i\sigma}^f Y_{L'i}^* d\Omega_i = \delta_{\sigma\sigma_f} \delta_{L'L_f} \sum_i \bar{J}_{\ell_f \sigma_f} Y_{L_f i} Y_{L'i}^* d\Omega_i - i \sum_L s_{L\sigma}^f \sum_i \bar{h}_{\ell\sigma i}^+ Y_{L i} Y_{L'i}^* d\Omega_i$$

L'ensemble de ces équations, équations de Schrödinger discrètes sur chacun des points du maillage, et continuité entre les zones donnant les amplitudes atomiques  $a_{L\sigma}^f$  et des ondes sortantes  $s_{L'\sigma}^f$  est placé sous forme matricielle. Cette très grosse matrice (10 à 30000 points) est résolue selon les méthodes standards. On obtient en particuliers les  $a_{L\sigma}^f$  de l'atome central, sélectionnées par les règles de sélection. Ces amplitudes sont introduites dans la formule générale (4) donnant les matrices de transition, enfin les signaux XANES ou DAFS sont calculés.<sup>34</sup>

<sup>34</sup> Le programme FDMNES effectuant ces calculs peut être téléchargé à l'adresse : <https://fdmnes.neel.cnrs.fr>



Noter qu'en pratique, dans le cas où on peut utiliser une matrice réelle (potentiel réel, groupe ponctuel utilisant des harmoniques sphériques réelles et absence de spin-orbite), on prend comme fonction à l'extérieur de la sphère :

$$\varphi_f(\mathbf{r}, \sigma) = \bar{J}_{\ell_f \sigma} Y_{\ell_f}^{m_f} + \sum_L q_{L\sigma}^f n_{\ell\sigma} Y_{\ell}^m$$

où  $n_{\ell\sigma}$  sont les fonctions de Neuman. On retrouve alors les solutions par :

$$S = \frac{1}{1 + iQ} Q$$

### ***g) Orientation du moment de spin***

Sur les points du maillages, l'orientation du moment de spin est donnée par

$$\boldsymbol{\mu} = \begin{pmatrix} \langle \varphi | S_x | \varphi \rangle \\ \langle \varphi | S_y | \varphi \rangle \\ \langle \varphi | S_z | \varphi \rangle \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 2R \left( \varphi_{\frac{1}{2}}^* \varphi_{-\frac{1}{2}} \right) \\ 2Im \left( \varphi_{\frac{1}{2}}^* \varphi_{-\frac{1}{2}} \right) \\ \left| \varphi_{\frac{1}{2}} \right|^2 - \left| \varphi_{-\frac{1}{2}} \right|^2 \end{pmatrix}$$



## F – Calculs en TDDFT

### a) Introduction

Afin d'améliorer la description des seuils de basse énergie, une des piste consiste à utiliser le formalisme de la Time Dependent DFT (TDDFT) introduit par Runge et Gross en 1984<sup>35</sup> et repris par Schwitalla et Ebert<sup>36</sup> puis Ankudinov, Nesvizhskii et Rehr<sup>37</sup> dans le cadre de l'absorption X. Dire que l'on fait de la TDDFT est un terme aussi vague que dire que l'on fait de la DFT car toute la problématique est reporté sur l'évaluation d'un noyau  $K(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$  qui lui-même peut être calculé à l'aide d'approximations variées.

Dans ce formalisme, on utilise la susceptibilité  $\chi(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega)$  qui rend compte du couplage entre états. On a utilisé la variable  $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \sigma_g, \sigma)$ , où  $\sigma_g$  et  $\sigma$  sont respectivement les spins des états de cœur, g, et de valence f. Ils ne peuvent être différents qu'en présence de transition dipolaire magnétique.

Quand on néglige les phénomènes multiélectroniques, la susceptibilité s'écrit :

$$\chi_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) = \sum_{fg} (t_g - t_f) \frac{\varphi_{g\sigma_g}^*(\mathbf{r}) \varphi_{f\sigma}(\mathbf{r}) \varphi_{f\sigma'}^*(\mathbf{r}') \varphi_{g\sigma'_g}(\mathbf{r}')}{\hbar\omega - (E_f - E_g) + i\eta}$$

où les taux d'occupation à température nulle,  $t_g$  et  $t_f$ , valent respectivement 1 et 0. Ici les fonctions d'onde sont en [longueur]<sup>-3/2</sup> et normalisées à 1. La section efficace d'absorption est alors donnée par :

$$\sigma(\omega) = -4\pi\alpha\hbar\omega \sum_{\sigma\sigma'\sigma_g\sigma'_g} \iint o_s^* \mathcal{J}(\chi_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega)) o_i d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

où  $o_i$  et  $o_s$  sont les opérateurs rendant compte de la polarisation et du vecteur d'onde comme dans les chapitres précédents.

On trouve dans la littérature le pré-facteur  $4\pi\omega/c$  à la place de  $4\pi\alpha\hbar\omega$  si on utilise les unités atomiques : rayon de Bohr et Hartree. Avec cette notation les opérateurs électriques doivent contenir explicitement la conservation du spin :

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

En TDDFT, on considère tous les couplages états initiaux et finaux ensembles. Des seuils d'absorption proches en énergies doivent donc être traités ensembles et non plus indépendamment. C'est par exemple le cas des seuils  $L_2$  et  $L_3$  des éléments 3d ou des seuils  $M_{45}$ . Pour un seuil  $L_{23}$ , les états initiaux g sont donc au nombre de  $n_g = 6$ , 2 du  $p_{1/2}$  et 4 du  $p_{3/2}$ . Pour un seuil  $M_{45}$ , il y a 10 états initiaux.

<sup>35</sup> E. Runge and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. **52**, 997 (1984).

<sup>36</sup> J. Schwitalla and H. Ebert, Phys. Rev. Lett. **80**, 4586 (1998).

<sup>37</sup> A. L. Ankudinov, A. I. Nesvizhskii and J. J. Rehr, Phys. Rev. B **67**, 115120 (2003).

### b) La susceptibilité efficace monoélectronique

Pour la suite, on se contente de partir du modèle de Schwitalla et Ebert adapté à la diffusion multiple. On utilise les mêmes développements en harmoniques sphériques que dans les chapitres précédents :

$$\bar{\varphi}_f(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m \sigma} a_{\ell, m + \sigma - s, s}^f(E_f) \bar{b}_{\ell m \sigma s}(r, E_f) Y_{\ell}^m \chi_{\sigma}$$

$$\varphi_g(\mathbf{r}) = b_g(r) \sum_{\sigma_g} G_{g\sigma_g} Y_{\ell_g}^{m_g + \frac{1}{2} - \sigma_g} \chi_{\sigma_g}$$

$\bar{b}_{\ell m \sigma s}$  est maintenant en  $[\text{longueur}]^{-3/2} [\text{Energie}]^{-1/2}$  car les fonctions d'ondes radiales sont normalisées par la racine de la densité d'état du vide.

Ici et pour la suite, on note :

$L = (\ell, m, s)$  et  $(\ell, m)$  pour les harmoniques sphériques,

$L_{\sigma} = (\ell, m + \sigma - s, s)$ ,

$L_{g\sigma_g} = (\ell_g, m_g + \frac{1}{2} - \sigma_g)$ .

S'il n'y a pas de spin-orbite dans les états finaux,  $L = (\ell, m)$  et  $s = \sigma$ .

Si on utilise des potentiels réels, l'amplitude de diffusion multiple est telle que :

$$\hat{t}_{L\sigma}^{L'\sigma} = -i \sum_f a_{\ell, m + \sigma - s, s}^f a_{\ell', m' + \sigma - s', s'}^{f*}$$

On obtient :

$$\chi_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) = i \sum_g \varphi_{g\sigma_g}^+ \sum_{LL'} \int \frac{\bar{b}_{L\sigma} Y_L \hat{t}_{L\sigma}^{L'\sigma} \bar{b}_{L'\sigma} Y_{L'}^*}{E_g - E_f + \hbar\omega + i\eta} dE_f \varphi_{g\sigma_g'}$$

On définit la matrice susceptibilité mono-électronique par :

$$\hat{\chi}_{0LL'gg'}^{\sigma_g\sigma\sigma'\sigma'_g} = \delta_{gg'} G_{g\sigma_g} G_{g'\sigma'_g} \frac{i}{\pi} \int \frac{R_{L\sigma g}^0(E_f)}{R_{L\sigma g}^0(E_g + \hbar\omega)} \hat{t}_{L\sigma}^{L'\sigma} \frac{R_{L'\sigma g'}^0(E_f)}{R_{L'\sigma g'}^0(E_g + \hbar\omega)} dE_f$$

On a utilisé l'intégrale radiale mono-polaire :

$$R_{L\sigma g}^0(E_f) = \int_0^R b_g(r) \bar{b}_{L\sigma}(r, E_f) r^2 dr$$

Noter que la dépendance en  $g$  de  $R_{L\sigma g}^0$  est en fait très faible. Dans un cas non magnétique, cette dépendance est même nulle si  $g$  et  $g'$  ont le même moment  $J$ . On voit aussi que ces termes de dépendent pas du spin de l'état initial puisque  $b_g(r)$  est le même pour les 2 composantes de spin.

Ceci donne avec une bonne approximation :

$$\chi_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) = \pi \sum_{gg'} b_g(r) Y_{L_g \sigma_g}^* \sum_{LL'} \bar{b}_{L\sigma}(r) Y_{L\sigma} \hat{\chi}_{0LL'gg'}^{\sigma_g \sigma \sigma' \sigma'_g} \bar{b}_{L'\sigma'}(r') Y_{L'\sigma'}^* b_{g'}(r') Y_{L_g' \sigma_g'}$$

Pour les termes tensoriels de la section efficace d'absorption, on avait trouvé en fonction de l'amplitude de diffusion multiple efficace :

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

$\hat{\chi}_{0LL'gg'}^{\sigma_g \sigma \sigma' \sigma'_g}$  joue le même rôle que l'amplitude de diffusion multiple. On construit donc de la même façon une susceptibilité efficace :

$$\bar{\chi}_{0LL'gg'}^{\sigma_g \sigma \sigma' \sigma'_g} = \frac{1}{2} \left( \hat{\chi}_{0LL'gg'}^{\sigma_g \sigma \sigma' \sigma'_g} - \hat{\chi}_{0L'Lg'g}^{\sigma'_g \sigma' \sigma \sigma_g^*} \right)$$

Ainsi, en fonction de cette susceptibilité mono-électronique efficace, la section efficace devient :

$$\sigma = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega i \sum_{gg'} \sum_{\sigma \sigma' \sigma_g \sigma'_g} \sum_{LL'} \left\langle b_g Y_{L_g \sigma_g} | o_s^* | \bar{b}_{L\sigma} Y_{L\sigma} \right\rangle \bar{\chi}_{0LL'gg'}^{\sigma_g \sigma \sigma' \sigma'_g} \left\langle \bar{b}_{L'\sigma'} Y_{L'\sigma'} | o_i | b_g Y_{L_g' \sigma_g'} \right\rangle$$

où on a les doubles sommations et les termes  $G_{g\sigma_g} G_{g'\sigma'_g}$  qui sont intégrés dans la susceptibilité.

Dans la suite on va utiliser la même formule en substituant  $\hat{\chi}_{0LL'gg'}^{\sigma_g \sigma \sigma' \sigma'_g}$ , par un terme  $\hat{\chi}_{LL'gg'}^{\sigma_g \sigma \sigma' \sigma'_g}$  contenant les effet multiélectroniques.

### c) La susceptibilité efficace

Dans le cas de la réponse linéaire, le lien entre les fonctions de corrélation  $\chi$  et  $\chi_0$  est donné par :

$$\chi(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) = \chi_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) + \sum_{\sigma'' \sigma'''} \iint d\mathbf{r}'' d\mathbf{r}''' \chi_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}'', \omega) K(\mathbf{x}'', \mathbf{x}''', \omega) \chi(\mathbf{x}''', \mathbf{x}', \omega)$$

où  $K(\mathbf{x}'', \mathbf{x}''', \omega)$  est le noyau. Il contient donc toutes les informations sur le multi-électronique. Quelques-unes de ses expressions sont données plus loin. Si  $\chi_0$  est diagonal sur les états initiaux, le noyau  $K$  ne l'est pas. Ce dernier terme va donc entraîner un mélange entre transitions venant d'états initiaux différents. Pour que ce mélange soit quantitativement significatif il faut cependant que les valeurs de  $\chi_0$  soient non négligeables à l'énergie du photon que l'on

considère. En d'autres termes, il faut par exemple que les seuils  $L_2$  et  $L_3$  soient proches en énergie.

L'expression au-dessus ne contient pas de somme sur  $\sigma_g''$  et  $\sigma_g'''$  car on suppose que le noyau n'échange pas les spins entre états de cœur et état de valence. Donc pour  $K$  (et donc aussi  $\chi$ ), on impose

$$\sigma_g' = \frac{\sigma'}{\sigma} \sigma_g$$

Cela revient à poser que si  $\sigma_g = \sigma \rightarrow \sigma_g' = \sigma'$  et si  $\sigma_g = -\sigma \rightarrow \sigma_g' = -\sigma'$ .

Au total, on prend que  $\sigma_g''' = \frac{\sigma'''}{\sigma''} \sigma_g'' = \frac{\sigma'''}{\sigma''} \frac{\sigma''}{\sigma} \sigma_g = \frac{\sigma'''}{\sigma} \sigma_g$ . On est donc toujours compatible avec  $\sigma_g' = \frac{\sigma'}{\sigma} \sigma_g$ .

On suppose alors que l'on peut faire les mêmes développements sur  $\chi$  que sur  $\chi_0$  :

$$\chi(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) = \sum_{gg'} b_g(r) Y_{Lg\sigma_g}^* \sum_{LL'} \bar{b}_{L\sigma}(r) Y_L \hat{\chi}_{LL'gg'}^{\sigma_g \sigma \sigma' \sigma_g'} \bar{b}_{L'\sigma'}(r') Y_{L'}^* b_{g'}(r') Y_{Lg'\sigma_g'}$$

$$\begin{aligned} \chi(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) &= \chi_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) \\ &+ \sum_g b_g(r) Y_{Lg\sigma_g}^* \sum_L \bar{b}_{L\sigma}(r) Y_L \sum_{g''L''\sigma''\sigma'''} \hat{\chi}_{0LL''gg''}^{\sigma_g \sigma \sigma'' \sigma_g''} \\ &\times \iint d\mathbf{r}'' d\mathbf{r}''' \bar{b}_{L''\sigma''}(r'') Y_{L''}^* b_{g''}(r'') Y_{Lg''\sigma_g''} K(\mathbf{x}'', \mathbf{x}''', \omega) \\ &\times \sum_{g'''} b_{g'''}(r''') Y_{Lg'''\sigma_g'''}^* \sum_{L'''} \bar{b}_{L'''\sigma'''}(r''') Y_{L'''} \sum_{g'L'} \hat{\chi}_{LL'L'gg'}^{\sigma_g''' \sigma''' \sigma' \sigma_g'} \bar{b}_{L'\sigma'}(r') Y_{L'}^* b_{g'}(r') Y_{Lg'\sigma_g'} \end{aligned}$$

On va noter  $E = \hbar\omega - E_g - E_0$  et  $E' = \hbar\omega - E_{g'} - E_0$  où  $E_0$  est l'énergie du bas de la bande de conduction. On pose :

$$\hat{K}_{LL'gg'}^{\sigma_g \sigma \sigma' \sigma_g'}(\omega) = \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \bar{b}_{L\sigma}(r, E) Y_L^* b_g(r) Y_{Lg\sigma_g} K(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) b_{g'}(r') Y_{Lg'\sigma_g'}^* \bar{b}_{L'\sigma'}(r', E') Y_{L'}$$

ce qui donne :

$$\hat{\chi}_{LL'gg'}^{\sigma_g \sigma \sigma' \sigma_g'}(\omega) = \hat{\chi}_{0LL'gg'}^{\sigma_g \sigma \sigma' \sigma_g'}(\omega) + \sum_{g''L''\sigma''\sigma'''} \hat{\chi}_{0LL''gg''}^{\sigma_g \sigma \sigma'' \sigma_g''} \sum_{g'''} \hat{K}_{L''L''''gg''}^{\sigma_g'' \sigma'' \sigma''' \sigma_g'''}(\omega) \hat{\chi}_{L''''L'g''g'}^{\sigma_g''' \sigma''' \sigma' \sigma_g'}(\omega)$$

Pour toutes ces matrices le 4<sup>ème</sup> indice de spin est inutile. En l'absence de transition dipolaire magnétique, le premier est également inutile puisque :  $\sigma_g = \sigma$ .

On a donc la relation matricielle :

$$\hat{\chi}(\omega) = \hat{\chi}_0(\omega) + \hat{\chi}_0(\omega) \hat{K}(\omega) \hat{\chi}(\omega)$$

Dans la pratique, on utilise plutôt :

$$\hat{\chi}(\omega) = \frac{1}{1 - \hat{\chi}_0(\omega)\hat{K}(\omega)} \hat{\chi}_0(\omega)$$

*Dimension des matrices :*

Si on indexe les états initiaux par spin, comme il y a 2 états mono-spins pour les seuils K, L<sub>1</sub>, L<sub>3</sub>, M<sub>1</sub>, M<sub>3</sub>, M<sub>5</sub>, le nombre d'états par spin pour les seuils K, L<sub>23</sub>, M<sub>45</sub> est en fait de :

$$n_{g\sigma} = 2(2\ell_g + 1) - 1 = 4\ell_g + 1$$

Par exemple au seuil K,  $n_{g\sigma} = 1$  et au seuil L<sub>23</sub>,  $n_{g\sigma} = 5$ .

De même pour les états finaux avec spin-orbite :

$$n_{L\sigma} = \sum_{\ell=0}^{\ell_{max}} 4\ell + 1 = (\ell_{max} + 1)(2\ell_{max} + 1)$$

et sans spin-orbite :

$$n_{L\sigma} = \sum_{\ell=0}^{\ell_{max}} (2\ell + 1) = (\ell_{max} + 1)^2$$

La dimension des matrices est alors :

$$n_M = 2n_{g\sigma}n_{L\sigma}$$

En pratique, puisque le noyau ne renverse pas les spins entre états de cœur et états de valence, en cas de transition magnétique, on utilise également des matrices de dimension  $n_{gs}^2 n_{Ls}^2$ . On fait alors 2 calculs correspondant respectivement aux spins croisés et spin identiques, c'est-à-dire à  $\sigma_g = \sigma$  et  $\sigma_g \neq \sigma$ .

#### ***d) Le noyau***

Le noyau  $K$  décrivant l'interaction électron-trou est souvent indépendant du spin. Il peut être séparé entre une partie coulombienne (ou de Hartree) et une partie d'échange-corrélation :

$$K^{\sigma\sigma'}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \frac{2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + f_{xc}^{\sigma\sigma'}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$$

A ce stade, on peut utiliser une approximation locale (TD-LSDA) sur  $f_{xc}$  en prenant :

$$f_{xc}^{\sigma\sigma'}(r, r', \omega) = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \frac{\partial^2 E_{xc}}{\partial \rho^\sigma \partial \rho^{\sigma'}} = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \frac{\partial V_{xc}^{\sigma'}}{\partial \rho}$$

On peut encore plus drastiquement prendre  $f_{xc}(r, r', \omega) = 0$ . C'est l'approximation RPA-LF.

##### **1) Partie coulombienne**

Pour la partie coulombienne du noyau, on peut utiliser le développement en harmoniques sphériques<sup>38</sup> :

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2\lambda + 1} \frac{r_{<}^\lambda}{r_{>}^{\lambda+1}} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} (-1)^\mu Y_\lambda^\mu(\Omega) Y_\lambda^{-\mu}(\Omega')$$

<sup>38</sup> J. G. Angyan *et al.*, J. Phys. A : Math. Gen. **39**, 8613 (2006).

Ce qui donne :

$$\begin{aligned} \hat{K}_{LL'gg'C}^{\sigma_g\sigma\sigma'\sigma'_g}(\omega) = & \int_0^R dr \bar{b}_{L\sigma}(r) \varphi_g(r) \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{8\pi}{2\lambda+1} \\ & \times \left( r^{1-\lambda} \int_0^r r'^{2+\lambda} \varphi_{g'}(r') \bar{b}_{L'\sigma'}(r') dr' + r^{2+\lambda} \int_r^R r'^{1-\lambda} \varphi_{g'}(r') \bar{b}_{L'\sigma'}(r') dr' \right) \\ & \times \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} \int Y_L^* Y_{\lambda}^{\mu} Y_{Lg\sigma_g} d\Omega \int Y_{L'}^* Y_{\lambda}^{\mu} Y_{Lg'\sigma'_g} d\Omega \end{aligned}$$

Les intégrales radiales au-dessus ne sont rien d'autres que les intégrales de Slater utilisées dans la théorie des multiplets. A cause des conditions de non nullité des coefficients de Gaunt, les valeurs de  $\lambda$  contribuant au noyau sont telles que  $|\ell - \ell_g| \leq \lambda \leq \ell + \ell_g$ ,  $|\ell' - \ell_g| \leq \lambda \leq \ell' + \ell_g$  et  $\ell''$  de même parité que  $\ell' + \ell_g$  et  $\ell + \ell_g$ . On a pris  $\ell_g = \ell_{g'}$ . Donc seuls les éléments du noyau coulombien ayant  $\ell$  et  $\ell'$  de mêmes parités peuvent être non nuls. Les éléments diagonaux ( $g = g'$ ,  $\sigma = \sigma'$ ) non nuls ont nécessairement  $m = m'$ . On voit aussi que pour un seuil K, bien que les 2 états initiaux  $g$  sont « mono-spin » et de spins opposés,  $\hat{K}_{LL'gg}^{\sigma_g\sigma\sigma'\sigma'_g}$  n'est pas diagonal en état initial.

## 2) Partie d'échange-corrélation

Si on utilise l'approximation de la densité locale pour le noyau (TD-LDA), la fonction de corrélation  $f_{xc}(\rho)$  est obtenue par :

$$f_{xc}(\rho) = \frac{\partial V_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \quad \text{ou en spin-polarisé : } f_{xc}^{\sigma\sigma'}(\rho_{\sigma}, \rho_{\sigma'}) = \frac{\partial V_{xc}(\rho_{\sigma}, \rho_{\sigma'})}{\partial \rho}$$

où  $V_{xc}$  est le potentiel d'échange-corrélation et  $\rho(\mathbf{r})$  la densité électronique. On exprime plutôt les résultats en fonction du rayon de Seitz :  $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{\frac{1}{3}}$ . Pour l'approximation  $X_{\alpha}$ , on a donc :

$$f_{xc}(r_s) = \frac{-2\pi}{3} \alpha r_s^2$$

Selon le modèle d'Hedin et Lundqvist, en non magnétique, on obtient :

$$f_{xc}(r_s) = \frac{-4\pi}{9} \left( \frac{(18\pi)^{\frac{1}{3}}}{\pi} + c_p \frac{r_p}{r_p + r_s} \right) r_s^2$$

où  $c_p = 0.045$  et  $r_p = 21$  selon l'optimisation de Moruzzi, Janak et Williams.



En cas de transitions magnétique, on a un terme du type  $f_{xc}^{\sigma_g \sigma \sigma' \sigma'_g}(r)$ . On fait les approximations (peut-être forte) qu'il n'y pas d'échange de spin orbitale de cœur – orbitale de valence :

$$f_{xc}^{\sigma, \sigma, \sigma, -\sigma} = f_{xc}^{\sigma, \sigma, \sigma, -\sigma} = f_{xc}^{\sigma, -\sigma, -\sigma, -\sigma} = f_{xc}^{-\sigma, \sigma, -\sigma, -\sigma} = 0$$

et que les termes croisés sont identiques :

$$f_{xc}^{\sigma, \sigma, -\sigma, -\sigma} = f_{xc}^{-\sigma, \sigma, \sigma, -\sigma} = f_{xc}^{\sigma, -\sigma, -\sigma, \sigma} = f_{xc}^{-\sigma, -\sigma, \sigma, \sigma}$$

Pour une fonction d'échange corrélation locale,  $f_{xc}^{\sigma \sigma'}(r, r', \omega) = \delta(\vec{r} - \vec{r}') f_{xc}^{\sigma \sigma'}(\vec{r})$ , on peut remarquer que la fonction de Dirac est homogène à l'inverse d'un volume. Le noyau se calcule alors par une simple intégrale. On suppose la fonction de corrélation radiale. On peut donc en plus séparer les parties radiales et angulaires :

$$\hat{K}_{LL'gg'xc}^{\sigma_g \sigma \sigma' \sigma'_g} = \int r^2 dr \bar{b}_{L\sigma}(r) b_g(r) f_{xc}^{\sigma_g \sigma \sigma' \sigma'_g}(r) b_{g'}(r) \bar{b}_{L'\sigma'}(r) \int Y_L^* Y_{Lg\sigma_g} Y_{Lg'\sigma'_g}^* Y_{L'} d\Omega$$

La dernière intégrale est le coefficient de Gaunt à 4 harmoniques qui s'exprime en fonction des coefficients de Gaunt classiques par :

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

Comme  $\ell_g = \ell_{g'}$ ,  $\ell$  et  $\ell'$  ont même parité. On a aussi :

$$m_g - \sigma + m' + \sigma' = m_{g'} - \sigma' + m + \sigma.$$