



# Simulation de spectres d'absorption X

Yves Joly - mai 2014

## I- Introduction

L'objet de ce TP est de mettre en évidence la sensibilité du XANES à certains paramètres cristallographiques et électroniques. Le programme utilisé s'appelle FDMNES<sup>1</sup>. Il permet de calculer les spectres XANES (et de diffraction résonante) pour tout type de matériaux, magnétiques ou non, ordonnés ou non avec ou sans analyse de polarisation. Etant mono-électronique, il est spécialement adapté aux systèmes dont le niveau d'arrivée n'est pas trop localisé (seuil K...). Il contient aussi des outils de comparaison avec des spectres expérimentaux qui permettent éventuellement d'optimiser certains paramètres

Le cœur du programme concerne le calcul des états sondés par le photoélectron. Cette partie utilise soit la théorie de la diffusion multiple (comme FEFF) soit la méthode des différences finies. Les calculs pourront être comparés à des spectres expérimentaux qui sont fournis.

Sur l'ordinateur se trouvent:

- Le programme "*fdmnes.exe*"
- Quelques exemples de fichier d'entrées (*xxxx\_inp.txt* et *fdmfile.txt*)
- Des spectres expérimentaux.

FDMNES nécessite 2 fichiers d'entrée. Le premier "*fdmfile.txt*" contient seulement le nombre de calculs que l'on veut faire ainsi que les noms des fichiers d'entrées principaux:

*Initial indata file for FDMnes*

*1*

→ nombre de calculs

*indata/vo6\_inp.txt*

→ nom des fichiers correspondants

Le second fichier d'entrée contient toutes les informations nécessaires au calcul: structure du cristal ou de la molécule, type d'atome, polarisation du champ électrique, etc... Chaque élément est précédé par un mot clef. Le nombre de mots clefs dépend des options que l'on choisit. De nombreux paramètres sont déterminés par défaut. Voici un exemple de fichier d'entrée :

---

<sup>1</sup> Le programme FDMNES peut être librement téléchargé à l'adresse WEB :  
<http://www.neel.cnrs.fr/fdmnes>

*Filout*  
*outdata/vo6\_out* → nom des fichiers de sortie

*Range*  
-10. 0.1 -2. 0.2 0. 0.5 20. 1. 40. 2. 60. → Emin, pas, Eintermédiaire, pas ...

*Radius*  
2.5 → Rayon de l'agrégat

*Green* → Calcul en diffusion multiple  
*Density* → Pour avoir la densité d'état  
*Quadrupole* → Composante quadrupolaire

*Molecule* → molecule (ou crystal)  
2.16 2.16 2.16 90. 90. 90. → a, b, c, alpha, beta, gamma  
23 0.0 0.0 0.0 → Z, x, y, z  
8 1.0 0.0 0.0  
8 -1.0 0.0 0.0  
8 0.0 1.0 0.0  
8 0.0 -1.0 0.0  
8 0.0 0.0 1.0  
8 0.0 0.0 -1.0

*Convolution*

*End* → Fin du fichier d'entrée

Pour faire tourner le programme, on clique dessus. On obtient alors 4 fichiers de sortie :

- vo6\_out\_bav.txt qui contient des détails
- vo6\_out.txt spectre pour le tracer.
- vo6\_out\_conv.txt spectre convolué pour le tracer.
- vo6\_out\_sd0.txt fichier contenant l'intégrale sur l'atome de la densité d'état.

Quelques autres mots clefs utiles :

*Extract* Pour extraire des données de fichiers déjà calculés.  
*outdata/vo6\_out\_bav.txt* Utile quand on veut faire une nouvelle exécution en ne changeant que des options sur la polarisation le quadripole...

*Polarized* Pour obtenir l'absorption selon toutes les directions indépendantes

La convolution peut être effectuée dans une deuxième étape, indépendamment du calcul principal. Dans ce cas, le fichier d'entrée doit contenir :

*Calculation*  
*outdata/vo6\_out.txt* → pour donner le nom du fichier contenant les données non convoluées.

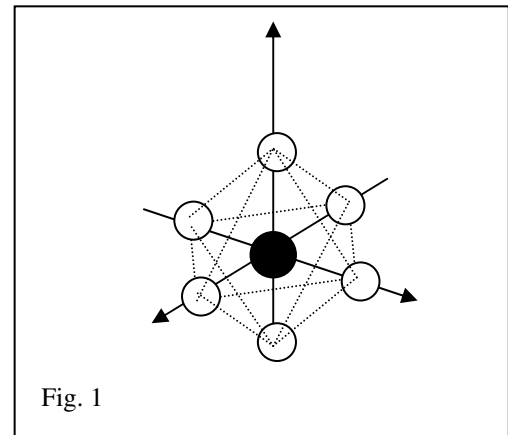
*Convolution*  
*Gamma\_max* → pour changer la largeur de convolution (mot clef optionnel)  
6.  
*End*

## II- Etude du seuil K du metal dans les complexes $M(H_2O)_6^{2+}$

Comme exemple, nous nous intéresserons aux seuils K de métaux dans 3 complexes octaédriques  $M(H_2O)_6^{2+}$ , ( $M = V, Fe$  et  $Cu$ ) en solution.

Complexes	Structure	d(M-O)
V	$O_h$	2.16 Å
Fe	$O_h$	2.16 Å
Cu	$D_{4h}$	1.96 et 2.18 Å

Les molécules  $MO_6$  considérées sont constituées de 7 atomes. En effet, l'hydrogène peut être omis grâce à son faible pouvoir diffusant. Le métal est mis au centre et les oxygènes sont placés sur les axes x, y et z, comme montré sur la figure 1.



### Question 1

Calculer le XANES de  $VO_6$ . Tracer les spectres avant et après convolution et les comparer à l'expérience. Regarder la contribution quadripolaire en comparant à un autre calcul sans « quadropole ». Combien y a-t-il de structures quadripolaires et pourquoi ? Que représentent elles ? Où se trouve le niveau de Fermi ?

### Question 2

Faire le même calcul avec des directions de polarisation différentes. Par exemple (1,0,0), (1,1,1), (1,2,3). Pour ça mettre dans le fichier d'entrée :

*Polarise*

1. 0. 0.

1. 1. 1.

1. 2. 3.

Expliquer le résultat.

Faire la même chose avec :

*Polarise*

1. 0. 0. 0. 1. 0 → polarisation, puis vecteur d'onde

1. 1. 0. 1. -1. 0.

### Question 3

Influence d'une compression isostatique. Tourner de nouveau avec une contraction de 3% des distances inter-atomiques. Tracer et comparer.

#### Question 4

Calculer le spectre XANES de  $\text{FeO}_6$ . Tracer et comparer avec l'expérience et avec  $\text{VO}_6$ .

#### Question 5

Calculer le spectre XANES pour  $\text{CuO}_6$ . Comparer avec l'expérience. Regarder le dichroïsme linéaire (mot clef "polarise").

#### Question 6

Calculer le spectre XANES pour des molécules  $\text{VO}_6$  distordues (essayer différentes distorsions jusqu'à une symétrie  $C_1$ ). Regarder le seuil principal et le quadripole.

#### Question 7

Calculer le spectre XANES pour  $\text{VO}_6$  non distordu aux seuils  $L_2$  et  $L_3$  en utilisant le mot clef :

*Edge*  
*L23*

### III- Etude du seuil K d'un site tétraédrique

Calculer le spectre XANES pour la molécule tétraédrique  $\text{FeO}_4$ . On donne la distance  $\text{Fe-O} = 1.90\text{\AA}$ .

	<i>Molecule</i>					
	<i>1.097</i>	<i>1.097</i>	<i>1.097</i>	<i>90.0</i>	<i>90.0</i>	<i>90.0</i>
26	0.	0.	0.			
8	-1.	1.	1.			
8	1.	-1.	1.			
8	1.	1.	-1.			
8	-1.	-1.	-1.			

Qu'est ce que l'on constate ? Pourquoi y a-t-il un prépic ?

### IV- Etude du seuil K d'un cristal contenant 2 sites différents

Calculer le spectre XANES de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Prendre un agrégat de petit rayon. Le calcul doit être fait sur tous les atomes non équivalents. Tracer les contributions des sites octaédriques et tétraédriques. Tracer le signal total et comparer à l'expérience. Pourquoi les résultats ne dépendent pas de la polarisation ? Qu'est-ce qui pourrait améliorer l'accord ?

### V- Etude du seuil K de $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Calculer les spectres XANES de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et le comparer à celui de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Regarder la dépendance en fonction de la polarisation.