



**HAL**  
open science

## Structure locale autour des impuretés dans les gemmes, étudiée par spectroscopies et calculs ab initio

Emilie Gaudry

► **To cite this version:**

Emilie Gaudry. Structure locale autour des impuretés dans les gemmes, étudiée par spectroscopies et calculs ab initio. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2004. Français. NNT : . tel-00131051

**HAL Id: tel-00131051**

**<https://theses.hal.science/tel-00131051>**

Submitted on 14 Feb 2007

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

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

# THÈSE

présentée pour obtenir le grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE  
CURIE

Spécialité :  
SCIENCES DES MATÉRIAUX

par  
Émilie GAUDRY

Titre de la thèse :  
STRUCTURE LOCALE AUTOUR DES IMPURETÉS  
DANS LES GEMMES, ÉTUDIÉE PAR  
SPECTROSCOPIES ET CALCULS AB INITIO

Soutenue le            devant le jury composé de :

MM.	François FARGES	Rapporteur
	Calogero NATOLI	Rapporteur
Mme	Nathalie VAST	Examinatrice
MM.	Carlo ADAMO	Examineur
	Christian BROUDER	Directeur
	Philippe SAINCTAVIT	Directeur



# Table des matières

<b>Avertissements</b>	<b>1</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>3</b>
<b>Partie I Quelques minéraux allochromatiques : rubis, saphirs, émeraudes</b>	<b>7</b>
<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>Chapitre 1 Deux oxydes isolants : le corindon et le béryl</b>	<b>11</b>
1.1 La couleur due à une impureté dans un isolant . . . . .	11
1.1.1 Couleur due à une impureté de chrome . . . . .	11
1.1.2 Couleur due à des impuretés de fer ou de titane . . . . .	13
1.2 Structure cristallographique . . . . .	13
1.2.1 Le corindon $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	14
1.2.2 Le béryl $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$ . . . . .	17
1.2.3 Conclusion . . . . .	18
<b>Chapitre 2 Couleur et structure locale autour de l'ion colorant</b>	<b>23</b>
2.1 Théorie du champ cristallin . . . . .	24
2.1.1 Interprétation des spectres optiques . . . . .	24
2.1.2 Limites de la théorie . . . . .	28
2.2 Structure locale autour d'une impureté dans un cristal . . . . .	29
2.2.1 Absorption de rayons X . . . . .	30
2.2.2 Dichroïsme . . . . .	31

<b>Partie II</b>	<b>Expériences d'absorption X sur monocristaux</b>	<b>33</b>
	<b>Introduction</b>	<b>35</b>
	<b>Chapitre 3 Dépendance angulaire des spectres d'absorption</b>	<b>37</b>
	3.1 Enregistrement des spectres d'absorption des rayons X . . . . .	37
	3.2 Expression de la section efficace d'absorption . . . . .	38
	3.2.1 Terme dipolaire électrique de la section efficace d'absorption . .	39
	3.2.2 Terme quadrupolaire électrique de la section efficace d'absorption	41
	3.2.3 Conclusion . . . . .	45
	<b>Chapitre 4 Méthodes utilisées pour éliminer les pics de diffraction</b>	<b>47</b>
	4.1 Méthode 1 : décomposition de Fourier . . . . .	47
	4.2 Méthode 2 : méthode de rotation . . . . .	49
	4.3 Méthode 3 : méthode de rotation rapide . . . . .	50
	4.3.1 Traitement individuel de chaque spectre correspondant à un angle donné . . . . .	51
	4.3.2 Reconstruction de la dépendance angulaire du XANES . . . . .	56
	4.3.3 Avantages et inconvénients de cette méthode . . . . .	56
<b>Partie III</b>	<b>Calculs de sections efficaces d'absorption</b>	<b>59</b>
	<b>Introduction</b>	<b>61</b>
	<b>Chapitre 5 État final délocalisé</b>	<b>63</b>
	5.1 Détermination de structures . . . . .	64
	5.2 Méthodes de l'espace réel . . . . .	65
	5.2.1 Théorie de la diffusion multiple . . . . .	65
	5.2.2 Un calcul en potentiel total : méthode des différences finies . .	68
	5.2.3 Comparaison du calcul de la section efficace d'absorption par les méthodes <i>muffin-tin</i> et différences finies . . . . .	69
	5.3 Méthode de l'espace réciproque . . . . .	70
	5.3.1 Éléments de théorie pour le calcul de la section efficace d'ab- sorption . . . . .	74
	5.3.2 Implantation du calcul de $ \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_a}\rangle$ dans PARATEC . . . . .	78

5.3.3	Paramètres de convergence du calcul . . . . .	83
5.3.4	Validation du calcul sur l'exemple du rutile (TiO <sub>2</sub> ) . . . . .	87
5.4	Bilan . . . . .	91
5.4.1	Choix du potentiel utilisé . . . . .	93
5.4.2	Influence du trou sur l'orbitale 1s du cation absorbeur . . . . .	93
5.4.3	Une analyse structurale fine est-elle possible avec le code PARATEC ?	95
5.4.4	Conclusion . . . . .	96
<b>Chapitre 6 État final localisé : théorie des multiplets</b>		<b>99</b>
6.1	Principe du calcul . . . . .	99
6.1.1	Section efficace d'absorption . . . . .	100
6.1.2	Énergie des fonctions de base . . . . .	101
6.2	Exemple des seuils L <sub>2,3</sub> . . . . .	102
6.2.1	Cas d'un site octaédrique (O <sub>h</sub> ) . . . . .	102
6.2.2	Cas d'un site de géométrie C <sub>3</sub> . . . . .	105
6.3	Exemple des préseuils K . . . . .	107
6.3.1	Terme quadropolaire électrique . . . . .	107
6.3.2	Exemple : calcul du préseuil K de Cr dans Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cr <sup>3+</sup> . . . . .	109
<b>Partie IV Applications</b>		<b>113</b>
<b>Introduction</b>		<b>115</b>
<b>Chapitre 7 Couleur et nature de l'impureté</b>		<b>117</b>
7.1	Corindons monosubstitués . . . . .	117
7.1.1	Analyse EXAFS des seuils K du chrome dans le rubis (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cr <sup>3+</sup> ) et le saphir (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Fe <sup>3+</sup> ) . . . . .	118
7.1.2	Calculs de minimisation d'énergie . . . . .	122
7.1.3	Analyse XANES . . . . .	125
7.1.4	Relaxation autour des impuretés . . . . .	136
7.2	Corindons disubstitués : paires Fe-Ti . . . . .	142
7.2.1	Calculs de minimisation d'énergie . . . . .	143
7.2.2	Calcul des densités d'état des supercellules contenant une paire Fe-Ti . . . . .	145

7.2.3	XANES au seuil K de Ti dans les saphirs roses ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ ) et bleus ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe-Ti}$ ) . . . . .	147
7.2.4	Conclusion . . . . .	149
<b>Chapitre 8 Couleur et concentration en impureté</b>		<b>151</b>
8.1	Spectroscopie optique du rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) et de l'eskolaïte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )	152
8.1.1	Description des spectres . . . . .	152
8.1.2	Énergies des bandes . . . . .	153
8.2	Seuils $L_{2,3}$ du chrome dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) et l'eskolaïte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )	156
8.2.1	Expériences d'absorption de rayons X aux seuils $L_{2,3}$ du chrome	156
8.2.2	Calculs des spectres d'absorption aux seuils $L_{2,3}$ du chrome . . .	157
8.2.3	Structure électronique autour du chrome dans $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ : analyse des seuils $L_{2,3}$ du chrome dans $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . . . . .	158
8.3	Seuils K du chrome dans la solution solide $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . . . . .	161
8.3.1	Expériences d'absorption de rayons X au seuil K du chrome . .	161
8.3.2	Méthodes d'analyse des expériences d'absorption de rayons X au seuil K du chrome . . . . .	162
8.3.3	Structure cristallographique autour du chrome dans la solution solide $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . . . . .	163
8.4	Origine de la couleur dans la solution solide $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . . . . .	169
8.5	Couplages entre ions chromes dans la solution solide $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . . .	170
8.5.1	Aimantation à saturation de la solution solide $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . .	170
8.5.2	Spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K de l'oxygène dans la solution solide $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . . . . .	172
8.5.3	Calculs <i>ab initio</i> de minimisation d'énergie . . . . .	173
8.6	Conclusion . . . . .	175
<b>Chapitre 9 Couleur et nature de la matrice</b>		<b>177</b>
9.1	Analyse EXAFS au seuil K du chrome dans l'émeraude . . . . .	178
9.2	Détermination de la structure de l'émeraude par des calculs de mini- misation d'énergie . . . . .	180
9.3	Interprétation des spectres XANES du chrome dans l'émeraude . . . .	182
9.4	Conclusion . . . . .	184
<b>Conclusion générale</b>		<b>187</b>

---

<b>Annexes</b>	<b>189</b>
<b>Annexe A Notations des représentations irréductibles</b>	<b>189</b>
<b>Annexe B Mots-clés utiles pour le calcul de la section efficace d'absorption avec le code PARATEC</b>	<b>191</b>
<b>Annexe C Expressions de <math>\hat{\epsilon}(\mathbf{r})</math> et <math>(\hat{\epsilon}(\mathbf{r}))(\hat{k}(\mathbf{r}))</math> en fonction des harmoniques sphériques</b>	<b>195</b>
<b>Annexe D Quelques précisions sur les paramètres de fit EXAFS <math>\Delta E</math> et <math>\sigma</math></b>	<b>199</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>201</b>





# Avertissements

Ce manuscrit est rédigé en français. Cependant, un certain nombre de mots anglais apparaissent lorsque leur utilisation est courante dans le domaine <sup>1</sup>. Ils sont en italique dans le texte.

On a décidé d'utiliser la notation anglaise pour les valeurs numériques. C'est-à-dire qu'un point (et non une virgule) sépare les décimales de la valeur entière de la valeur numérique. Par exemple, la distance Al-Al dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est notée 2.65 Å (et non 2,65 Å). On a exprimé les différentes distances intervenant dans ce manuscrit en angström, bien que ce ne soit pas rigoureusement une unité du système international. Les énergies seront données en eV en général, les angles en degrés, etc.

On a classé la bibliographie par ordre alphabétique d'auteur.

---

<sup>1</sup>On parle par exemple de la méthode PAW (*projector augmented waves*) dans la section 5.3.1. À ma connaissance, aucune traduction française n'est utilisée communément pour désigner cette méthode.



# Introduction générale

Depuis au moins 30000 ans, l'homme est attiré par les minéraux colorés. Les premiers pigments utilisés par les hommes préhistoriques pour peindre les murs des grottes sont à base d'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) pour la couleur rouge et de dioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ )<sup>2</sup> pour la couleur noire. L'émeraude verte ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ) était très prisée des Égyptiens, le rubis rouge ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) était apprécié par les Grecs et les Romains. La couleur constitue un critère essentiel d'identification des minéraux. La question de l'explication de la couleur a été abordée très tôt dans l'histoire, notamment avec les philosophes grecs. Aristote (environ 350 ans avant J.-C.) fait le lien entre la couleur et la lumière. Pour lui, la couleur est composée de blanc et de noir. C'est réellement Newton (vers 1700) qui met scientifiquement en évidence la relation couleur-lumière, avec la mise en évidence de la décomposition de la lumière blanche en somme de rayonnements monochromatiques. La notion de couleur d'un matériau n'est cependant pas simple, puisqu'elle fait intervenir une interaction lumière-matière, ainsi que la réaction de l'observateur (via les récepteurs optiques situés dans l'œil et le cerveau qui interprète les données reçues<sup>3</sup>). Plus précisément, cette interaction lumière-matière a lieu généralement entre les ondes lumineuses et les électrons des matériaux. L'explication de la couleur nécessite alors de bien connaître ce type d'interaction, ce qui est au centre des préoccupations actuelles de la physique.

La couleur est donc l'une des propriétés les plus évidentes des minéraux. Cependant, déterminer l'origine de la couleur dans les gemmes et calculer des spectres optiques de tels matériaux, est encore difficile aujourd'hui. Dans le cas où la couleur est due à une absorption spécifique de certaines longueurs d'onde de la lumière par un ion du cristal, une première étape consiste à établir une corrélation entre la couleur et la structure cristallographique et électronique locale autour de l'ion colorant. La structure locale autour d'un ion donné dans un cristal (par exemple autour du chrome dans l'eskolaïte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) est en général connue. La question est beaucoup plus délicate lorsqu'il s'agit de déterminer la structure locale autour d'une impureté dans un cristal. Or, les couleurs des pierres précieuses (rubis, saphir, émeraude) sont dues à la présence d'une impureté dans une matrice isolante. Outre leur utilisation en joaillerie, ces minéraux allochromatiques sont aussi des matériaux technologiques (lasers). Leur étude présente un intérêt fondamental en physico-chimie, du point de vue des relaxations locales provoquées par leur introduction dans un cristal isolant.

---

<sup>2</sup>Le dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$  se trouve principalement sous trois formes cristallographiques : ramsdellite, akhtenskite et pyrolusite.

<sup>3</sup>Nous n'aborderons pas dans ce manuscrit le thème de la perception des couleurs. C'est un phénomène subjectif dans lequel les facteurs physiologiques et psychologiques jouent un grand rôle.

L'étude de la structure locale autour d'une impureté n'est pas simple. Expérimentalement, la diffraction classique <sup>4</sup> des rayons X donne une image moyenne de la structure et ne permet pas de sonder l'environnement spécifiquement autour d'un ion donné. La spectroscopie d'absorption des rayons X est chimiquement sélective, mais assez difficile à réaliser sur des monocristaux contenant un atome absorbeur en impureté. Réaliser de telles expériences sur un cristal nécessite de mettre au point une technique pour éliminer les pics de diffraction qui apparaissent sur le spectre d'absorption. Enfin, les impuretés ne sont pas toujours situées dans des sites octaédriques ou tétraédriques parfaits. L'utilisation du seul spectre isotrope ne permet pas de décrire précisément la distorsion du site de l'ion colorant.

L'interprétation de spectres d'absorption des rayons X près du seuil d'absorption (spectres XANES, *X-ray Absorption Near Edge Structure*) constitue aussi une tâche délicate, du fait des phénomènes physiques complexes mis en jeu dans cette région. La théorie de la diffusion multiple permet de calculer ces spectres. Cependant, ces calculs ne sont pas complètement satisfaisants du fait de l'approximation *muffin-tin* généralement utilisée pour construire le potentiel du système. C'est pourquoi nous avons travaillé au développement de méthodes de calcul performantes permettant de dépasser cette approximation.

L'étude présentée dans ce manuscrit a pour but de mettre en évidence une corrélation entre la couleur et la structure cristallographique et électronique locale autour de l'ion colorant. Pour cela, nous avons couplé une approche expérimentale principalement par spectroscopie d'absorption des rayons X (aux seuils K et L<sub>2,3</sub> des éléments colorants) et une approche plus théorique par des simulations numériques. Du point de vue expérimental, le développement de la méthode de rotation par J. Goulon *et al.* sur la ligne ID12 de l'ESRF à Grenoble [78] a rendu possible l'enregistrement de spectres de bonne qualité aux seuils K des ions colorants dans les monocristaux. Du point de vue des calculs, il existait un vif désir de notre équipe de poursuivre le développement d'une méthode de calcul efficace pour interpréter la région proche du seuil sur ces spectres d'absorption. Les simulations numériques (calculs de structure ou de spectres d'absorption) nous ont alors permis de faire une analyse fine des résultats expérimentaux. Elles nous ont aussi donné des résultats complémentaires, à confronter avec les résultats expérimentaux. Le couplage des techniques expérimentales et des simulations numériques s'est effectué autour de trois thèmes principaux :

- **Couleur et nature de l'impureté présente dans le corindon** (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Cette thématique a initialement été étudiée par A. Kiratisin pendant sa thèse. Elle a été approfondie ici, grâce notamment au développement d'une méthode de calcul des spectres XANES.
- **Couleur et nature de la matrice qui accueille l'impureté**. Nous avons choisi d'étudier le rubis (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>) et l'émeraude (Be<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>18</sub>:Cr<sup>3+</sup>). Dans les deux cas, le chrome, en impureté dans le corindon (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou le béryl (Be<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>18</sub>), est au degré d'oxydation III. Il est en substitution de l'aluminium. La théorie du champ cristallin dans l'approximation des charges ponctuelles affirme que la différence de couleur est due à une distance Cr-O plus grande dans l'émeraude que dans le rubis.

---

<sup>4</sup>Il existe une technique appelée DAFS (*Diffraction Anomalous Fine Structure*) qui couple diffraction et absorption des rayons X.

---

La détermination de la structure locale autour du chrome dans ces deux minéraux est essentielle pour étudier leur différentes couleurs.

- **Couleur et formation de paires.** Les couleurs des minéraux contenant des paires ou des assemblages d'atomes colorants sont en général très différentes des couleurs provoquées par l'atome colorant seul. Ainsi, alors que le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) est rouge, l'eskolaïte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) est verte. Le corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dopé avec du fer seulement est jaune, le corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) contenant uniquement du titane en impureté est rose, la présence simultanée de fer et de titane provoque la belle couleur bleue du saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe-Ti}$ ). La relation entre couleur et paire d'ions ainsi que les mécanismes mis en jeu sont encore très spéculatifs.

Ce manuscrit comprend quatre parties. J'ai voulu rendre ces différentes parties les plus indépendantes possible, pour que le lecteur intéressé par un aspect particulier n'ait pas besoin de consulter l'ensemble du manuscrit. Pour cela, quelques redites ont été nécessaires. Chaque partie comprend un certain nombre de chapitres, numérotés par ordre croissant du début à la fin du manuscrit.

**La première partie** est une introduction détaillée à cette thèse. Les différents minéraux que l'on rencontrera dans ce manuscrit y sont décrits. Je fais aussi quelques rappels sur la théorie du champ cristallin et ses limites. Puis, j'explique comment l'utilisation de la spectroscopie des rayons X et l'étude simultanée des signaux isotropes et dichroïques, permettent de déterminer précisément la structure locale autour d'une impureté dans un cristal.

**La deuxième partie** détaille le protocole expérimental d'absorption de rayons X sur la ligne ID12 à l'ESRF (Grenoble). Je montre comment on utilise le montage expérimental de cette ligne pour mesurer la dépendance angulaire d'absorption et se débarrasser des pics de diffraction. Nous appliquons cette étude aux monocristaux colorés de corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et de béryl ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$ ). La méthode de rotation est robuste, mais nécessite des temps d'acquisition très longs pour enregistrer les spectres d'absorption ( $\simeq 20$  heures). Dans cette partie, je montre aussi que si l'on dispose du spectre EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) de bonne qualité, il est possible d'utiliser moins de temps de faisceau pour enregistrer la partie XANES correspondante, sans nuire à la qualité des spectres.

**La troisième partie** concerne les différentes méthodes de calculs utilisées dans ce manuscrit pour calculer d'une part l'environnement autour d'une impureté dans un cristal, et les spectres d'absorption de rayons X (aux seuil K (XANES) ou  $L_{2,3}$ ) d'autre part. Je présente rapidement quelques formalismes (diffusion multiple, différences finies, méthode des multiplets) qui ont déjà été développés pour le calcul des sections efficaces d'absorption. Je détaille la méthode monoélectronique que nous avons mise au point et implantée dans les approximations dipolaires et quadrupolaires électriques, et qui permet dans notre cas d'extraire des informations précises des spectres XANES, notamment de faire une analyse structurale fine du matériau et d'extraire des paramètres électroniques via l'analyse des préseuils.

**La quatrième partie** concerne les applications des méthodes expérimentales et théoriques développées dans les parties précédentes. Elle concerne l'étude de la couleur dans les minéraux. Elle est divisée en trois chapitres.

- **Le chapitre 7** concerne l'influence de la nature des impuretés dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur la couleur de ce minéral. Ce chapitre comporte deux sections. La première concerne l'étude des relaxations induites par une impureté isolée dans le corindon. Les résultats de l'analyse des spectres EXAFS enregistrés aux seuils des impuretés, comparés à ceux donnés par des calculs de relaxation de structure, permettent de conclure que la relaxation est très locale et que l'environnement autour d'une impureté M dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{M}^{3+}$  est similaire à l'environnement autour de M dans  $\text{M}_2\text{O}_3$ . L'analyse de la région proche du seuil grâce à la méthode de calcul développée au laboratoire permet de faire la distinction entre des modèles structuraux peu différents, ce qui constitue un résultat assez marquant. La deuxième partie de ce chapitre concerne l'étude de l'environnement autour des paires Fe-Ti dans le saphir bleu ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe-Ti}$ ). La ressemblance des spectres d'absorption au seuil K du titane dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe-Ti}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$  semble montrer que les différences structurales autour du titane entre les deux minéraux sont petites. Des calculs de relaxation de la structure mettent en évidence une tendance pour ces ions à s'arranger par paires.
- **Le chapitre 8** concerne l'étude de l'influence de la concentration en chrome dans la solution solide  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$  sur sa couleur. Plusieurs techniques expérimentales ont été mises en œuvre (absorption des rayons X aux seuils K de l'oxygène et du chrome, et aux seuils  $\text{L}_{2,3}$  du chrome, mesure de l'aimantation des échantillons), en parallèle avec des calculs. La couleur rouge du rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) et verte de l'eskolaïte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) est due principalement au champ cristallin (pour 65% environ) et à la covalence de la liaison Cr-O (pour 35% environ). L'analyse de la variation de la distance Cr-O (notée  $R$ ) en fonction de la concentration en chrome dans la solution solide  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  est en première approximation en accord avec la loi approchée de variation du champ cristallin en  $\frac{1}{R^5}$ .
- **Le chapitre 9** concerne l'étude de l'influence de la matrice sur la couleur. On a pris l'exemple du rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) et de l'émeraude ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ) sur lesquels on a réalisé des expériences d'absorption de rayons X au seuil K du chrome. On montre que l'environnement autour du chrome dans le rubis comme dans l'émeraude est similaire à l'environnement autour du chrome dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

L'étude de l'environnement autour des impuretés dans des minéraux allochromatiques m'a permis de travailler sur un sujet fondamental de physico-chimie avec comme support et motivation les matériaux (rubis, saphir, émeraude) dont la couleur fait toute leur beauté. J'espère que ce manuscrit saura retranscrire tout l'intérêt que j'ai porté à cette étude.

## Première partie

Quelques minéraux allochromatiques :  
rubis, saphirs, émeraudes





# Introduction

Les minéraux présentent dans la nature une grande variété de couleurs. Dans cette thèse, on s'intéresse principalement aux minéraux allochromatiques, c'est-à-dire aux minéraux dont la couleur est provoquée par la présence d'une impureté. Un exemple d'un tel minéral est le corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) naturel, qui présente des couleurs très variées, principalement dues à la présence de traces de fer, de titane, de chrome, ou de vanadium dans la structure. La couleur rouge du rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) est provoquée par la présence de chrome. Cette couleur s'intensifie en présence de cations vanadium supplémentaires [169]. Le corindon dopé au vanadium a une couleur violette [86]. Les cristaux de corindon contenant du fer sont verts à jaune-vert [169, 168], la couleur jaune des saphirs naturels étant due à la présence de  $\text{Fe}^{3+}$  [59]. Les cristaux de corindon contenant du titane sont roses [169]. La présence simultanée de fer et de titane est responsable de la couleur bleue des saphirs [169, 168]. En plus de ces couleurs de base, dues à une impureté sous forme d'une paire d'ions ou d'un ion isolé avec une certaine valence, la superposition de plusieurs bandes d'absorption, d'intensité relatives variées, dues à plusieurs éléments différents présents sous forme de traces, est responsable du grand nombre de couleurs des corindons naturels [169].

Cette thèse porte principalement sur la couleur des corindons dopés par du chrome, du fer ou du titane. On s'est intéressé aussi à la couleur de l'émeraude ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ) pour mettre en évidence le rôle de la matrice sur la couleur : le rubis rouge et l'émeraude verte ont deux couleurs différentes dues à la même impureté chrome, dans le même degré d'oxydation ( $\text{Cr}^{3+}$ ), en substitution d'un atome d'aluminium en site octaédrique. Les spectres optiques UV-Vis des corindons et du béryl colorés sont présentés dans la section 1.1. L'interprétation de ces spectres nécessite de connaître l'environnement local autour des ions colorants. Ces ions se substituent au cation aluminium de la structure. Connaître les structures cristallographiques du corindon et du béryl ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$ ) est une première étape dans la détermination de la structure locale autour des impuretés (section 1.2). Grâce à la théorie du champ cristallin, on peut alors expliquer l'origine des bandes d'absorption des spectres UV-Vis des corindons ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et béryls ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$ ) (section 2.1) Cette théorie est très performante, mais semi-quantitative et repose sur l'utilisation de paramètres. Les théories de calculs *ab initio* des positions et des intensités des transitions optiques sont en cours de développement [147, 3, 4, 14, 51, 144, 99, 98, 145]. L'application de ces théories au cas des minéraux allochromatiques nécessite de connaître très précisément la structure locale autour des impuretés dans la structure. Pour cela, une méthode expérimentale bien adaptée est la spectroscopie d'absorption des rayons X (section 2.2).



# Chapitre 1

## Deux oxydes isolants : le corindon et le béryl

Les cristaux purs de corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ou de béryl ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$ ) sont isolants et incolores [63, 193, 42]. L'introduction d'impuretés modifie fortement les propriétés de la matrice, notamment ses propriétés optiques : ces isolants incolores deviennent colorés en présence de traces d'impuretés dans la structure. Dans ce chapitre, toutes les impuretés envisagées (Cr, Fe et Ti) se trouvent dans la première ligne des éléments de transition. Ces ions ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ) se substituent au cation aluminium du corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ou du béryl ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$ ), leur degré d'oxydation est +III en l'absence d'autres impuretés.

### 1.1 La couleur due à une impureté dans un isolant

#### 1.1.1 Couleur due à une impureté de chrome

**Le rubis rouge :**  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$

Le rubis est un cristal de corindon dopé avec du chrome ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ). Il a une couleur rouge foncée avec un léger éclat violet, ce qui fait sa notoriété en joaillerie [96]. Son spectre d'absorption UV-Vis est représenté sur la figure 1.1 [137, 30, 185, 189]. Le rubis absorbe essentiellement dans le violet et le jaune. Il transmet les rayonnements orange, rouge et bleu, ce qui lui donne sa couleur. Le rubis est un cristal dichroïque : il présente deux couleurs différentes en lumière polarisée en fonction de l'orientation relative du cristal par rapport à la polarisation de la lumière. Lorsque la lumière est polarisée parallèlement à l'axe optique, l'absorption a lieu surtout dans le violet et le cristal apparaît rouge-orange. Pour une polarisation perpendiculaire à l'axe optique, l'absorption du violet est moindre, et l'absorption dans le jaune est plus intense. Le cristal apparaît rouge-violet. Cette différence d'absorption de la lumière selon l'orientation relative du cristal par rapport à la polarisation de la lumière se traduit sur les spectres optiques réalisés en polarisation par un décalage des bandes d'absorption (cf. figure 1.1).

La couleur du rubis varie aussi beaucoup en fonction de la concentration en chrome dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [137, 81, 154]. Dès l'introduction de quantités très faibles de chrome, la poudre de composition  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$  devient rose, la couleur s'intensifiant au fur et à mesure de

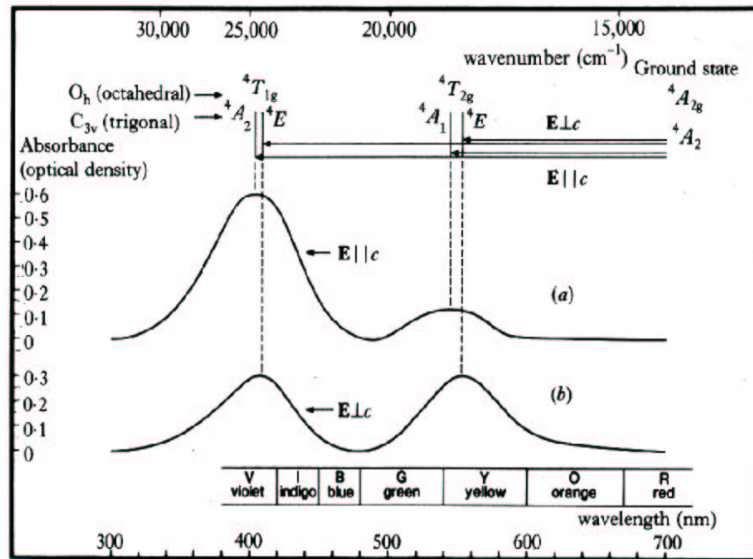


FIG. 1.1: Spectres optiques du rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) enregistrés pour une polarisation de la lumière parallèle à l'axe optique (a) et perpendiculaire à l'axe optique (b) [30]. Deux échelles sont données : nm (bas) et  $\text{cm}^{-1}$  (haut). L'attribution des bandes, qui apparaît en haut de la figure, sera détaillée au chapitre 2.

l'introduction de chrome <sup>5</sup>. Dès que la concentration en chrome dépasse quelques pour cent, la couleur s'éclaircit, acquérant une composante grise. Pour une composition de 25% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et 75% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la poudre est grise. Si on augmente encore la composition en chrome, une couleur verte apparaît, jusqu'à l'eskolaïte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  qui est un minéral de couleur verte [137].

### L'émeraude verte : $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$

On s'intéresse ici uniquement aux émeraudes chromifères, pour lesquelles la couleur est due principalement à la présence de chrome dans la structure [170, 42, 175, 12].

Comme dans le rubis rouge ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ), le chrome est responsable de la couleur de l'émeraude verte ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ). Comme dans le rubis rouge ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ), le chrome a le degré d'oxydation (+III), car il se substitue aussi au cation aluminium de la structure [137, 30, 189]. Le spectre d'absorption UV-Vis de l'émeraude est représenté sur la figure 1.2. L'émeraude absorbe essentiellement dans le violet, le jaune et le rouge, elle transmet les rayonnements bleu et vert. L'émeraude présente comme le rubis des propriétés de dichroïsme, mais les différences entre les deux couleurs présentées pour les polarisations parallèle (bleu-vert) et perpendiculaire à l'axe optique (jaune-vert) sont moins marquées.

<sup>5</sup>On décrit ici la variation de couleur sur des poudres de composition  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ . La couleur du monocristal correspondant peut être différente de la couleur observée sur la poudre.

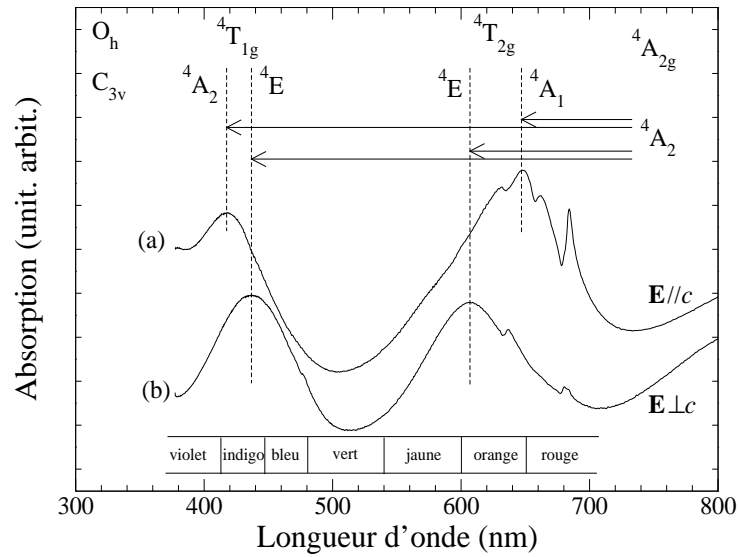


FIG. 1.2: Spectres optiques de l'émeraude ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ) enregistrés pour une polarisation de la lumière parallèle à l'axe optique (a) et perpendiculaire à l'axe optique (b). L'attribution des bandes, qui apparaît en haut de la figure, sera détaillée au chapitre 2.

### 1.1.2 Couleur due à des impuretés de fer ou de titane

Les corindons ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dopés avec du fer et du titane présentent des couleurs allant du jaune au bleu. La couleur jaune apparaît lorsque seul le cation  $\text{Fe}^{3+}$  est présent dans la structure. La couleur bleue nécessite la présence à la fois de fer et de titane. Les corindons dopés avec seulement du titane sont roses. Les spectres optiques de ces différents minéraux sont représentés sur les figures 1.3 et 1.4 (gauche). On notera que tous ces cristaux sont dichroïques : l'absorption de la lumière est différente selon l'orientation relative de l'axe optique du cristal par rapport à la polarisation de la lumière.

## 1.2 Structure cristallographique

Pour interpréter les spectres d'absorption précédents, on utilise habituellement la théorie du champ cristallin. C'est un modèle atomique multiélectronique dans lequel les ligands sont essentiellement représentés par la symétrie de leur répartition par rapport au cation. Cette théorie nécessite donc de connaître la symétrie de l'environnement local autour des cations colorants dans la structure. Ici, le cation en impureté se trouve dans le site octaédrique de l'aluminium du cristal hôte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$ ). Il nous faut ainsi préciser la structure cristallographique du corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et du béryl ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$ ) pour interpréter ces spectres d'absorption.

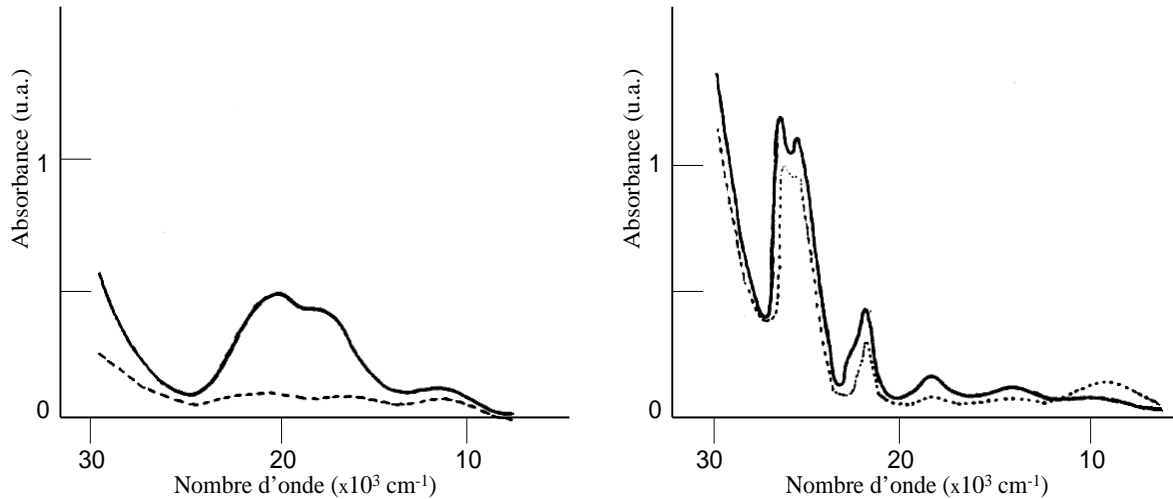


FIG. 1.3: Spectres optiques d'un saphir jaune naturel ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$ ) à droite et d'un cristal synthétique de saphir rose ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ ) à gauche [116]. Le spectre d'absorption en polarisation parallèle à l'axe optique est représenté en trait plein, le spectre en polarisation perpendiculaire à l'axe optique est en traits pointillés.

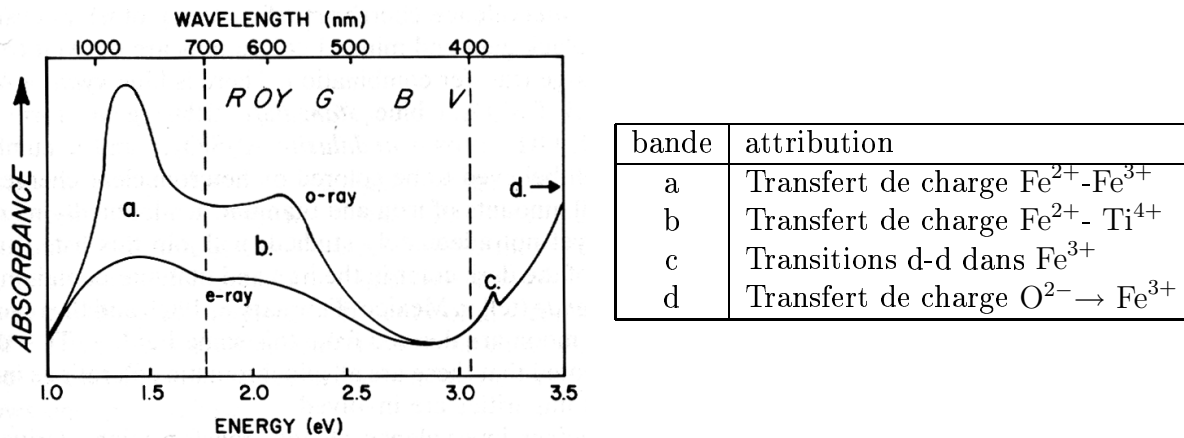


FIG. 1.4: Gauche : spectre d'absorption du saphir bleu ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe-Ti}$ ) [116]. Le spectre d'absorption correspondant à une polarisation de la lumière perpendiculaire à l'axe optique est au-dessus (il est repéré par *o-ray*), celui correspondant à une polarisation parallèle à l'axe optique est en dessous (il est repéré par *e-ray*). Les lettres R (red), O (orange), Y (yellow), G (green), B (blue) et V (violet) donnent une indication des couleurs correspondant à l'échelle en énergie (eV). Droite : attribution supposée [116] des bandes (a, b, c, d) du spectre.

### 1.2.1 Le corindon $\text{Al}_2\text{O}_3$

#### Description de la structure

La structure du corindon est constituée d'un empilement compact d'atomes d'oxygènes, les cations occupant les deux tiers des sites octaédriques. La structure peut ainsi

être décrite par un empilement d'octaèdres (cf. figure 1.5), les cations étant aux centres et les atomes d'oxygène aux sommets des octaèdres. Les cations aluminium forment des paires alignées sur l'axe optique (cf. figures 1.6 et 1.7 à droite). Les sites octaédriques des cations sont distordus (le site a alors une symétrie  $C_3$ ) : les six atomes d'oxygène de la sphère de coordination de l'aluminium se regroupent en deux groupes de 3 atomes d'oxygène, formant chacun un triangle équilatéral dans un plan perpendiculaire à l'axe optique (cf. figure 1.7 à gauche). Chaque groupe de 3 atomes d'oxygène se trouve à une distance différente du cation aluminium (cf. figure 1.7 à droite). Le groupe des trois atomes d'oxygène le plus éloigné du cation aluminium constitue la face partagée par les deux octaèdres des deux atomes d'aluminium appariés sur l'axe optique (voir les figures 1.7 et 1.6).

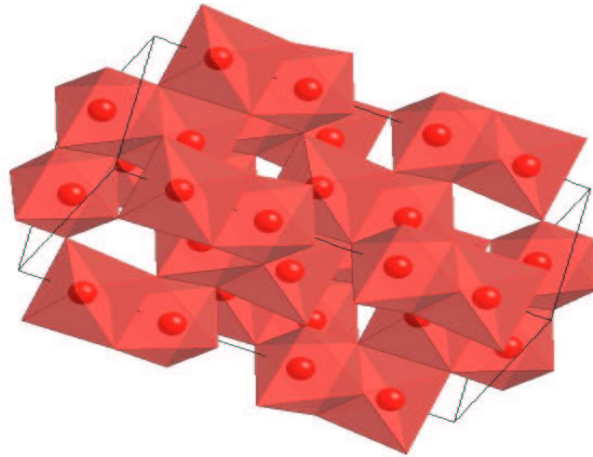


FIG. 1.5: Structure de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les atomes d'oxygène sont aux sommets des octaèdres, les cations aluminium sont au centre des octaèdres.

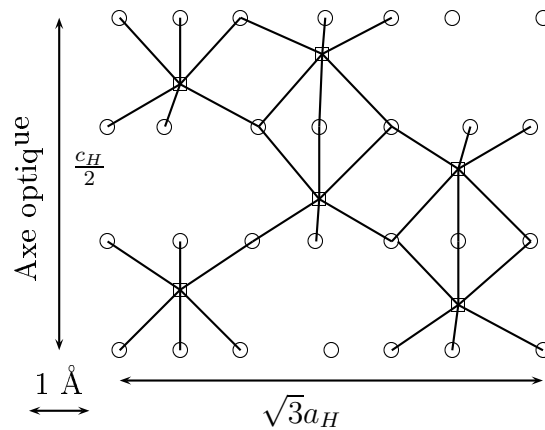


FIG. 1.6: Projection de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur  $(2\bar{1}.0)$  [141]. Les cercles représentent les anions oxygène et les carrés les cations aluminium.



## Structure cristallographique

Le corindon  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  cristallise dans le système rhomboédrique. Les paramètres de la maille rhomboédrique primitive sont  $a_R=5.13 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=55.33^\circ$  [205]. Elle contient 2 entités  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . On peut également adopter une représentation hexagonale (figure 1.8) pour décrire cette structure. La maille hexagonale est triple, et contient donc 6 unités  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ses paramètres de maille sont  $a_H=4.76 \text{ \AA}$ ,  $c_H=12.99 \text{ \AA}$  [151].

Le groupe d'espace du corindon est  $R\bar{3}2/c (D_{3d}^6)$  (cf. page 534 de la référence [85]). En représentation hexagonale, les atomes d'aluminium se trouvent en position 12c. La symétrie de ce site est celle du groupe ponctuel 3. Les atomes d'oxygène sont en position 18e. Ils sont placés dans un site ayant la symétrie du groupe ponctuel 2. Ces données sont rassemblées dans le tableau 1.1. La structure présente un axe d'ordre 3 (c'est l'axe optique du cristal), 3 axes d'ordre 2 perpendiculaires, un centre d'inversion situé dans les sites octaédriques vacants sur l'axe 3<sup>6</sup>, ainsi que 3 miroirs de type *c*, perpendiculaires aux axes d'ordre 2, se coupant selon l'axe d'ordre 3.

Les distances et les angles interatomiques sont donnés dans le tableau 1.2.

18	<i>e</i>	2	$x, 0, \frac{1}{4}$	$0, x, \frac{1}{4}$	$\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{4}$	$\bar{x}, 0, \frac{3}{4}$	$0, \bar{x}, \frac{3}{4}$	$x, x, \frac{3}{4}$
12	<i>c</i>	3	$0, 0, z$	$0, 0, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$0, 0, \bar{z}$	$0, 0, z + \frac{1}{2}$		
6	<i>b</i>	$\bar{3}$	$0, 0, 0$	$0, 0, \frac{1}{2}$				

TAB. 1.1: Positions des atomes dans la structure corindon, décrite dans le système hexagonal [85]. L'origine (0,0,0) est en 6*b*. On donne la multiplicité, la lettre de Wyckoff, la symétrie du site, les positions équivalentes des atomes d'oxygène (18*e*) et d'aluminium (12*c*), auxquelles il faut rajouter celles déduites par translation de vecteur  $(\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3})$  et  $(\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3})$ . Pour le corindon  $z = 0.352$  et  $x = 0.306$  [151].

	distances (Å)		angles (degrés)
Al-O <sub>1</sub> (×3)	1.97 ±0.02	O <sub>1</sub> -Al-O <sub>1</sub> (×3)	79.4 ±1.4
Al-O <sub>2</sub> (×3)	1.86 ±0.01	O <sub>1</sub> -Al-O <sub>2</sub> (×6)	86.4 ±0.6
Al-Al (face) (×1)	2.65 ±0.01	O <sub>2</sub> -Al-O <sub>2</sub> (×3)	101.1 ±1.0
Al-Al (arête) (×3)	2.79 ±0.01		

TAB. 1.2: Distances et angles interatomiques dans le corindon d'après [151].

## Composés de même structure cristallographique

Dans le chapitre 7 (page 117), on détermine l'environnement autour des ions  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Ti}^{3+}$  dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Il est utile ici de présenter brièvement l'eskolaïte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et l'oxyde de titane  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ <sup>7</sup>, qui serviront plus tard de référence pour comparer l'environnement autour de  $\text{M}^{3+}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ti}$ ) dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et dans  $\text{M}_2\text{O}_3$ . Ces composés

<sup>6</sup>Ce centre d'inversion se trouve à mi-distance de deux centres des paires Al-Al constituées de deux atomes d'aluminium proche voisins.

<sup>7</sup>On notera que  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  n'est pas un minéral.

ont la même structure que le corindon. Leurs données cristallographiques sont regroupées dans le tableau 1.3.

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$
	(1)	(1)	(1)	(2)
$a_H$	4.76	5.15	4.96	5.03
$c_H$	12.99	13.64	13.60	13.75
M-O <sub>1</sub>	1.86	2.01	1.97	1.94
M-O <sub>2</sub>	1.97	2.08	2.02	2.11
M-M(face)	2.65	2.59	2.65	2.90
M-M(arête)	2.79	2.99	2.89	2.97

TAB. 1.3: Données cristallographiques pour différents composés appartenant à la classe cristallographique du corindon, en Å. Les distances M-M (face) sont celles entre deux cations selon l'axe d'ordre 3, M-M (arête) celles en dehors de cet axe. Les chiffres entre parenthèse sur la deuxième ligne indiquent les références bibliographiques : [151, 141] pour (1) et [60] pour (2).

## 1.2.2 Le béryl Be<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>18</sub>

### Description de la structure

Le béryl a pour formule Be<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>18</sub>, c'est-à-dire (BeO)<sub>3</sub>-(SiO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La structure du béryl, représentée sur la figure 1.9, est caractéristique d'un cyclosilicate, c'est-à-dire d'un silicate pour lequel les tétraèdres SiO<sub>4</sub> sont associés en anneaux [42]. Chaque anneau est constitué de six tétraèdres et contient ainsi six atomes de silicium et dix-huit atomes d'oxygène. Chaque atome d'aluminium est dans un site octaédrique formé de six atomes d'oxygènes. Quatre atomes d'oxygène, formant un tétraèdre distordu, entourent chaque atome de béryllium. Les anneaux Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub> sont positionnés les uns au-dessus des autres, les interstices centraux s'alignant pour former des canaux parallèles à l'axe optique. La structure forme ainsi un réseau en nid d'abeilles : aucun atome n'est à moins de 2.55 Å des centres des canaux. Dans ces canaux peuvent se loger un certain nombre d'ions étrangers : métaux alcalins, radicaux hydroxyles, atomes de gaz rare, molécules d'eau [42].

### Structure cristallographique

Romé de l'Isle (1783) [49] et Haüy (1822) [87] ont montré que le béryl cristallise dans le système hexagonal (groupe d'espace  $D_{6h}^2$  ou  $P6/mcc$ , cf page 586 de la référence [85]). Il y a deux formules Be<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>18</sub> par maille unitaire ( $Z = 2$ ), la maille unitaire contient donc 58 atomes. Les dimensions de la cellule unité varient selon la composition chimique (concentration en impuretés) du cristal analysé, de 9.10 à 9.25 Å pour  $c$  et de 9.15 à 9.52 Å pour  $a$ . Le rapport  $c/a$  est toujours très voisin de l'unité (entre 0.98 et 1.03). En 1968, Gibbs *et al.* [73] ont publié les valeurs données dans le tableau 1.4, correspondant à des minéraux synthétiques, préparés par une méthode hydrothermale.

	béryl	émeraude
$a$	$9.212 \pm 0.004$	$9.219 \pm 0.001$
$c$	$9.187 \pm 0.006$	$9.198 \pm 0.001$

TAB. 1.4: Paramètres (en Å) de maille du béryl et de l'émeraude d'après [73].

Dans une maille élémentaire, les atomes de béryllium occupent les sites de position  $6f$ , les atomes d'aluminium occupent les sites de position  $4c$  et les atomes de silicium occupent les sites de position  $12l$ . Il y a en tout 36 atomes d'oxygène dont on distingue deux types :

- 12 d'entre eux (type 1) sont situés dans les sites  $12l$ , ils lient les tétraèdres de silicium par l'intérieur des anneaux  $\text{SiO}_4$ ,
- les 24 restant (type 2) sont situés dans les sites  $24m$ , ils lient les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  par sommet avec les tétraèdres  $\text{BeO}_4$  et par sommet avec les octaèdres  $\text{AlO}_6$ .

Les octaèdres  $\text{AlO}_6$  sont liés par arêtes avec 3 tétraèdres  $\text{BeO}_4$  et par sommets avec 6 tétraèdres  $\text{SiO}_4$ . Les atomes d'aluminium sont situés dans le même plan perpendiculaire à l'axe optique que les atomes de béryllium (plan  $z = \frac{1}{4}$  en coordonnées réduites).

Les positions des atomes sont détaillées dans les tableaux 1.5 et 1.6 [73, 85]. Les distances interatomiques sont celles du tableau 1.7 [73, 134].

### 1.2.3 Conclusion

Dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) et dans le béryl ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ), l'atome de chrome en impureté se substitue à l'aluminium de la structure. Il est alors intéressant de comparer les sites de l'aluminium dans le corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et dans le béryl ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$ ). Dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , chaque octaèdre  $\text{AlO}_6$  est relié par face à un autre octaèdre  $\text{AlO}_6$ , par arête à trois autres octaèdres  $\text{AlO}_6$  et par sommet à neuf autres octaèdres  $\text{AlO}_6$ . Dans  $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$ , chaque octaèdre  $\text{AlO}_6$  est relié par arête à trois autres tétraèdres  $\text{BeO}_4$ , et par sommet à six autres tétraèdres  $\text{SiO}_4$  (cf. tableau 1.8). Le site de l'aluminium dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (la distance moyenne Al-O vaut  $1.91_5$  Å) est légèrement plus grand que dans  $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$  (la distance Al-O vaut  $1.90_3$  Å). Le site de l'aluminium dans  $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$  est moins distordu que celui de l'aluminium dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  :

- les 6 distances Al-O sont identiques dans  $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$ , alors que dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3 distances Al-O valent  $1.86$  Å et 3 distances Al-O valent  $1.97$  Å,
- l'angle  $\Phi$  indiquant le décalage entre les 2 triangles équilatéraux du site formé par les atomes d'oxygène est nul dans le cas du béryl ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$ ) et vaut  $4.3^\circ$  dans le cas du corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

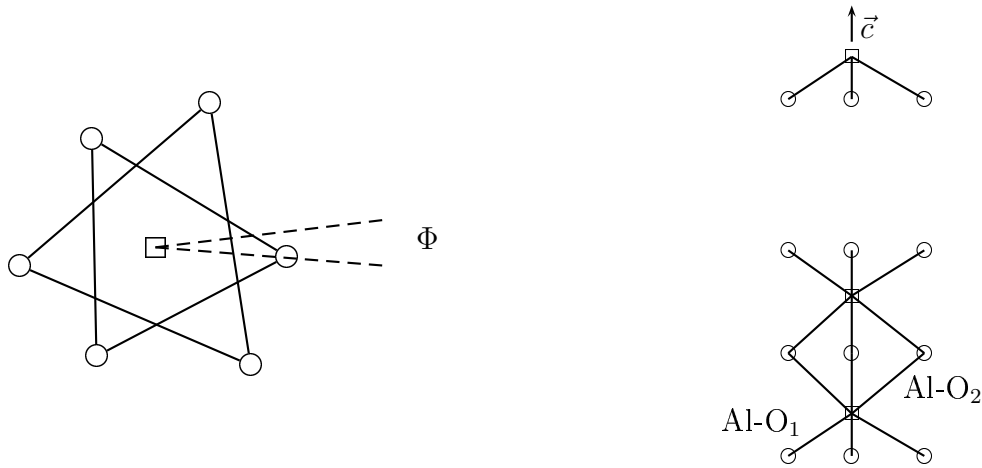


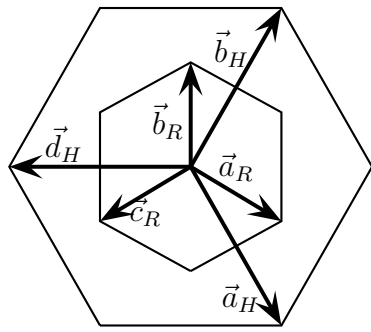
FIG. 1.7: Les cercles représentent les anions oxygène et les carrés les cations aluminium. À droite : paire de cations selon l'axe optique (axe  $\vec{c}$ ). À gauche : projection de l'octaèdre déformé dans le plan (001). L'angle  $\Phi$  est défini par l'angle entre les deux projections dans le plan perpendiculaire au vecteur  $\vec{c}$  passant par le cation Al, des deux bissectrices des deux triangles équilatéraux d'oxygène appartenant à deux plans différents (un plan au-dessus du cation Al, un plan en dessous du cation Al). L'angle  $\Phi$  vaut  $4.3^\circ$  pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [94].

24	$m$	1	$x, y, z$	$\bar{y}, x - y, z$	$\bar{x} + y, \bar{x}, z$	$\bar{x}, \bar{y}, z$	$y, \bar{x} + y, z$	$x - y, x, z$
			$y, x, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$x - y, \bar{y}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$\bar{x}, \bar{x} + y, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$\bar{y}, \bar{x}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$\bar{x} + y, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$x, x - y, \bar{z} + \frac{1}{2}$
			$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	$y, \bar{x} + y, \bar{z}$	$x - y, x, \bar{z}$	$x, y, \bar{z}$	$\bar{y}, x - y, \bar{z}$	$\bar{x} + y, \bar{x}, \bar{z}$
			$\bar{y}, \bar{x}, z + \frac{1}{2}$	$\bar{x} + y, y, z + \frac{1}{2}$	$x, x - y, z + \frac{1}{2}$	$y, x, z + \frac{1}{2}$	$x - y, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$	$\bar{x}, \bar{x} + y, z + \frac{1}{2}$
12	$l$	$m..$	$x, y, 0$	$\bar{y}, x - y, 0$	$\bar{x} + y, \bar{x}, 0$	$\bar{x}, \bar{y}, 0$	$y, \bar{x} + y, 0$	$x - y, x, 0$
			$y, x, \frac{1}{2}$	$x - y, \bar{y}, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, \bar{x} + y, \frac{1}{2}$	$\bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2}$	$\bar{x} + y, y, \frac{1}{2}$	$x, x - y, \frac{1}{2}$
6	$f$	222	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$
4	$c$	3.2	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}$	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}$		

TAB. 1.5: Positions des atomes de béryl, dans le système hexagonal. L'origine (0,0,0) est en  $2b$ . On donne la multiplicité, la lettre de Wyckoff, la symétrie du site, les positions équivalentes [85].

	béryl		
	$x$	$y$	$z$
12 Si (12l)	$0.3875 \pm 0.0002$	$0.1159 \pm 0.0002$	0
12 O(1) (12l)	$0.3109 \pm 0.0004$	$0.2375 \pm 0.0005$	0
24 O(2) (24m)	$0.4992 \pm 0.0003$	$0.1462 \pm 0.0003$	$0.1450 \pm 0.0003$

TAB. 1.6: Positions atomiques des atomes du béryl [85].



La maille rhomboédrique peut être décrite comme une maille de géométrie hexagonale, en rajoutant deux translations de vecteur  $\vec{a}_R$  et  $\vec{a}_R + \vec{b}_R$  soit  $(\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3})$  et  $(\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3})$ , exprimés dans le repère hexagonal  $(\vec{a}_H, \vec{b}_H, \vec{c}_H)$ . Les correspondances entre les deux représentations sont :

$$\begin{aligned}\vec{a}_H &= \vec{a}_R - \vec{b}_R \\ \vec{b}_H &= \vec{b}_R - \vec{c}_R \\ \vec{c}_H &= \vec{a}_R + \vec{b}_R + \vec{c}_R\end{aligned}$$

$\vec{a}_R, \vec{b}_R, \vec{c}_R$  vecteurs de la maille rhomboédrique unitaire

$\vec{a}_H, \vec{b}_H, \vec{c}_H$  vecteurs de la maille hexagonale triple

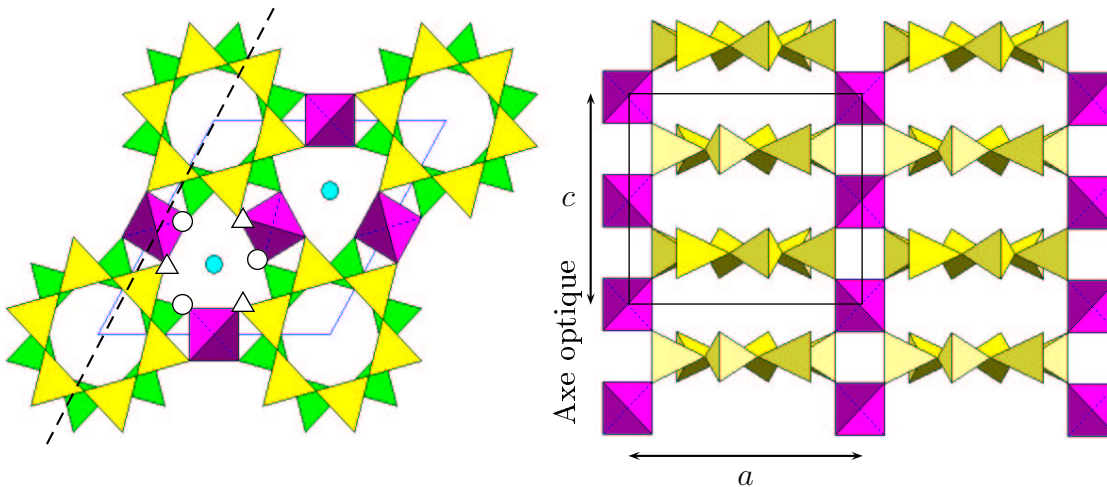


FIG. 1.9: Structure du béryl projetée dans un plan perpendiculaire à l'axe optique (gauche), ou contenant l'axe optique (droite). Gauche : les cercles gris représentent les atomes d'aluminium. Les triangles gris sont des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ . On distingue ceux situés au-dessus de l'atome d'aluminium de la structure (tétraèdres gris clair) de ceux situés en dessous de l'atome d'aluminium (tétraèdres gris foncé). Les tétraèdres noirs contiennent les atomes de béryllium. Les atomes d'oxygène de la sphère de coordination de l'aluminium sont précisés sur un des sites de l'aluminium : ils sont représentés par des triangles (s'ils appartiennent à un plan au-dessus de l'atome d'aluminium de la structure) ou des points (s'ils appartiennent à un plan en dessous de cet atome d'aluminium). On a précisé la maille unitaire de  $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$  (trait noir fin) et la coupe du plan utile pour représenter la figure de droite (trait en pointillés). Droite : vue des anneaux  $\text{Si}_6\text{O}_{18}$  (gris), et leurs connections aux tétraèdres  $\text{BeO}_4$  (noirs). On a précisé la maille unitaire de  $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$  (trait noir fin).

		béryl
octaèdre $\text{AlO}_6$	Al-O(2)	$1.903 \pm 0.003$
tétraèdre $\text{SiO}_4$	Si-O(1)	$1.594 \pm 0.005$
	Si-O(2)	$1.620 \pm 0.003$
tétraèdre $\text{BeO}_4$	Be-O(2)	$1.660 \pm 0.003$
distances cation-cation	Al-Al	4.60
	Al-Be	2.66
	Al-Si	3.26

TAB. 1.7: Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) du béryl d'après [73, 134]. On a précisé à chaque fois le type d'oxygène concerné (O(1) ou O(2)).

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$
face	1 Al	-
arête	3 Al	3 Be
sommet	9 Al	6 Si

TAB. 1.8: Connections des octaèdres  $\text{AlO}_6$  dans le corindon et le béryl.



# Chapitre 2

## Couleur et structure locale autour de l'ion colorant

Le chrome, le fer et le titane présents en traces sont responsables de la couleur des rubis, saphirs et émeraudes (cf. section 1.1), via des transitions électroniques faisant intervenir leurs orbitales  $3d$  (transitions dites  $3d-3d$ ) [136, 137, 94, 65, 189]. Il est admis que l'opérateur responsable de telles transitions est l'opérateur dipolaire électrique, bien que les règles de sélection impliquent dans ce cas que les transitions  $3d-3d$  soient interdites strictement [164]. Ces interdictions peuvent être partiellement levées (on dit affaiblies) :

- suite à une hybridation entre les états  $p$  et  $d$  du métal de transition par exemple, qui fait en sorte que les orbitales  $3d$  ne soient plus exclusivement  $\ell = 2$ ,
- suite à des couplages vibroniques,
- suite à une distorsion statique du site du métal de transition.

La théorie du champ cristallin présentée dans ce chapitre (section 2.1) [127, 119, 94, 30] est performante pour interpréter les spectres optiques de ces minéraux. Elle est fondée sur le fait que les impuretés (Cr, Fe, Ti) du corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et du béryl ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$ ) acquièrent des propriétés spécifiques à leur environnement, c'est-à-dire au type d'ions qui les entourent, à leur nombre et à leur arrangement spatial. Dans le cadre de la théorie du champ cristallin, les ligands sont considérés comme des charges ponctuelles, qui créent un champ électrique (le champ cristallin) auquel est soumis le cation central. Ce champ cristallin provoque en général la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du cation central. Une particularité des systèmes tels que les corindons ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ou les béryls ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$ ) dopés est l'absence de centre de symétrie sur le site du cation <sup>8</sup>. Dans ce cas, la règle de sélection dite de Laporte n'a alors plus lieu d'être <sup>9</sup>. Cependant, travailler sur des cristaux à sites non cubiques implique d'utiliser un nombre de paramètres plus élevé que dans le cas cubique pour décrire le champ cristallin (section 2.1.1). De plus, l'interprétation des spectres UV-Vis en utilisant la théorie du champ cristallin présente des limites (section 2.1.2). Une alternative à cette théorie serait une approche dite *ab initio*, qui nécessite la détermination de la structure locale autour des impuretés dans la

---

<sup>8</sup>Le cation est dans un site de symétrie  $C_3$  dans le corindon et  $D_3$  dans le béryl, voir la section 1.2.

<sup>9</sup>Cette règle affirme que dans le cas où le cation colorant est situé dans un site possédant un centre d'inversion, les transitions dipolaires électriques non nulles ont lieu entre des fonctions d'onde de parité opposée [94].



matrice (section 2.2) pour calculer les spectres optiques des minéraux allochromatiques correspondants.

## 2.1 Théorie du champ cristallin

Les transitions dipolaires électriques entre états  $3d$  purs sont strictement interdites selon les règles de sélection. Ces règles peuvent cependant être affaiblies dans certaines conditions (distorsion statique, couplages vibroniques, hybridation ...). Dans cette section, on va utiliser la théorie du champ cristallin pour identifier les transitions dipolaires électriques  $3d-3d$  des corindons ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et béryls ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$ ) dopés avec du chrome, du fer ou du titane. Ces raisonnements feront intervenir la symétrie du site de l'atome responsable de la couleur, et la direction de la polarisation de la lumière. Dans toute la suite, on néglige l'interaction de couplage spin-orbite.

### 2.1.1 Interprétation des spectres optiques

L'intensité d'une transition d'un état initial ( $i$ ) vers un état final ( $f$ ) dépend de la probabilité de transition  $\langle f|\mathcal{O}|i\rangle$ , où  $\mathcal{O}$  est l'opérateur de transition. Pour un groupe donné, on associe ainsi une représentation aux fonctions  $i$  (notée  $\Gamma_i$ ),  $f$  (notée  $\Gamma_f$ ),  $\mathcal{O}$  (notée  $\Gamma_{\mathcal{O}}$ ) et  $\langle f|\mathcal{O}|i\rangle$  (notée  $\Gamma_t = \Gamma_f \otimes \Gamma_{\mathcal{O}} \otimes \Gamma_i$ ). Pour que la transition soit permise selon des critères de symétrie, il faut que la représentation  $\Gamma_t$  contienne la représentation totalement symétrique. Chaque représentation irréductible est définie par rapport à un groupe de symétrie donnée. Dans la suite, on mettra entre parenthèses (à la suite de la représentation irréductible) ce groupe de symétrie. On donne en annexe (cf. annexe A) les correspondances entre les notations de Schönflies, de Koster *et al.* et de Butler pour les représentations irréductibles des groupes rencontrés.

#### Impureté chrome

La configuration électronique du cation  $\text{Cr}^{3+}$  est  $[\text{Ar}]3d^3$  ( $S = \frac{3}{2}$  et  $L = 3$ , le terme spectroscopique de l'état fondamental est  ${}^4F$ ). Ce cation est situé dans un site octaédrique distordu, dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) comme dans l'émeraude ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ). Dans un octaèdre régulier, en symétrie  $O_h$ , le niveau fondamental issu de  ${}^4F$  se scinde en trois termes d'énergie croissante [137, 94] :  ${}^4A_{2g}(O_h)$ ,  ${}^4T_{2g}(O_h)$ ,  ${}^4T_{1g}(O_h)$ . On peut donc envisager les transitions interdites de parité ( $g \leftrightarrow g$ ) suivantes<sup>10</sup> :  ${}^4A_{2g}(O_h) \rightarrow {}^4T_{2g}(O_h)$  et  ${}^4A_{2g}(O_h) \rightarrow {}^4T_{1g}(O_h)$ .

Comme on l'a vu dans la section 1.2, le site de l'aluminium (donc de l'impureté qui se substitue à l'aluminium dans la structure) est distordu dans les structures  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$ . Dans la suite, on regarde comment cette distorsion intervient dans l'interprétation des spectres optiques par la théorie du champ cristallin.

---

<sup>10</sup>On ne considère pas ici les transitions interdites par la règle du spin ( $\Delta S = 0$ ) car leur intensité est plus faible.

**Le rubis** ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ )

Dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , le cation  $\text{Cr}^{3+}$  se trouve dans un site de symétrie 3 (on le montre dans le chapitre 7.1, page 117 grâce à des calculs de minimisation d'énergie). Si on néglige la rotation des deux triangles équilatéraux formés par les ligands oxygènes d'un angle  $\Phi$  (voir la figure 1.7), la symétrie de ce site est  $C_{3v}$  [185]. La descente en symétrie  $O_h \supset C_{3v} \supset C_3$  entraîne la décomposition des représentations irréductibles représentée sur la figure 2.1 [108].

L'état fondamental a pour terme spectroscopique  ${}^4A_2(C_{3v})$  dans  $C_{3v}$ . Pour une polarisation de la lumière parallèle à l'axe optique, l'opérateur de transition dipolaire électrique appartient à la représentation irréductible  $A_1(C_{3v})$ . La seule transition possible dans ce cas est alors  ${}^4A_2(C_{3v}) \rightarrow {}^4A_2(C_{3v})$ . C'est la transition qui se produit vers 3.12 eV ( $25200 \text{ cm}^{-1}$ ) sur le spectre (a) de la figure 1.1. Pour une polarisation de la lumière perpendiculaire à l'axe optique, l'opérateur de transition dipolaire électrique appartient à la représentation irréductible  $E(C_{3v})$ . Les seules transitions possibles dans ce cas sont  ${}^4A_2(C_{3v}) \rightarrow {}^4E(C_{3v})$  (il y a deux états  ${}^4E(C_{3v})$  provenant de  ${}^4T_{1g}(O_h)$  et  ${}^4T_{2g}(O_h)$ ). Ce sont les transitions qui se produisent vers 2.23 eV ( $18000 \text{ cm}^{-1}$ ) et 3.03 eV ( $24400 \text{ cm}^{-1}$ ) sur le spectre (b) de la figure 1.1.

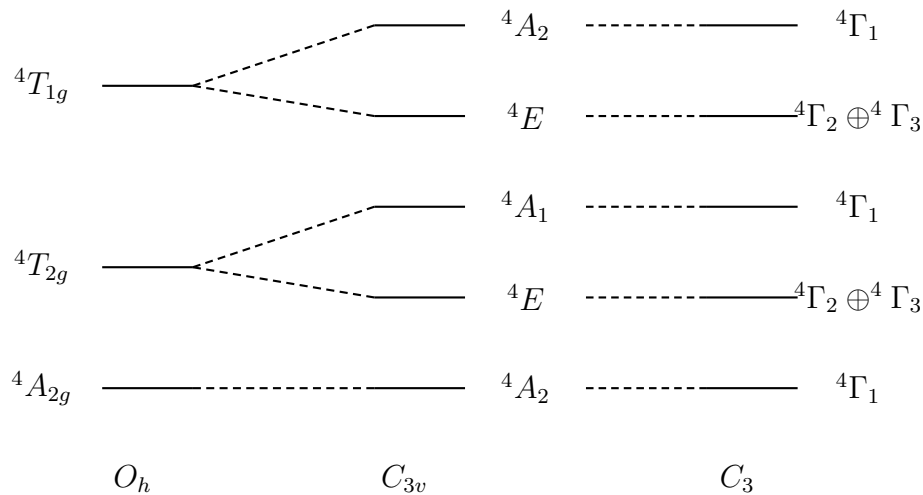


FIG. 2.1: Levée de dégénérescence des niveaux électroniques de  $\text{Cr}^{3+}$  suite à la descente en symétrie  $O_h \supset C_{3v} \supset C_3$ . Attention, les énergies réelles des différents états ne sont pas forcément celles du diagramme. Dans les cas non magnétiques, on peut noter que les états  $\Gamma_3(C_3)$  et  $\Gamma_2(C_3)$  ont la même énergie.

La transition  ${}^4A_2(C_{3v}) \rightarrow {}^4A_1(C_{3v})$  est interdite de symétrie. Elle se produit toutefois à 2.29 eV ( $18450 \text{ cm}^{-1}$ ) avec une intensité faible (cf. figure 1.1). On peut proposer comme explication l'intervention de couplages vibroniques [30], car l'intensité de la bande augmente avec la température. On peut proposer aussi une descente en symétrie  $C_{3v} \supset C_3$ . En effet, dans  $C_3$ , l'opérateur de transition dipolaire électrique a pour symétrie  $\Gamma_1$ . Les transitions  ${}^4\Gamma_1(C_3) \rightarrow {}^4\Gamma_1(C_3)$  sont alors permises en polarisation parallèle.

**L'émeraude** ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ )

Dans  $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$ , le cation  $\text{Cr}^{3+}$  se trouve dans un site de symétrie  $D_3$  (on le montre dans le chapitre 9, page 177 grâce à des calculs de minimisation d'énergie). La descente en symétrie  $O_h \supset D_3$  entraîne la décomposition des représentations irréductibles représentée sur la figure 2.2.

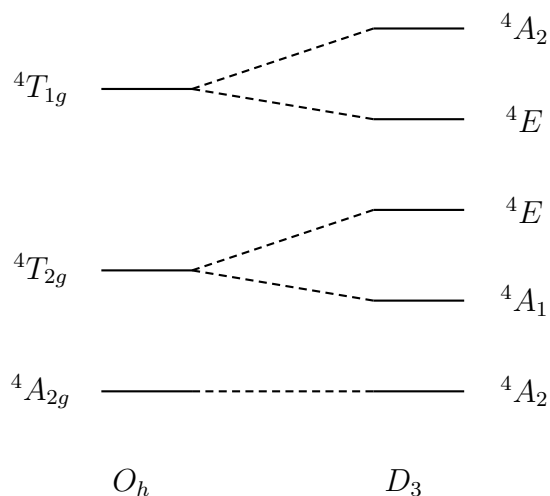


FIG. 2.2: Levée de dégénérescence des niveaux électroniques de  $\text{Cr}^{3+}$  suite à la descente en symétrie  $O_h \supset D_3$ . Attention, les énergies réelles des différents états ne sont pas forcément celles du diagramme.

L'état fondamental a pour terme spectroscopique  ${}^4A_2(D_3)$  dans  $D_3$ . Pour une polarisation de la lumière parallèle à l'axe optique, l'opérateur de transition dipolaire électrique appartient à la représentation irréductible  $A_2(D_3)$ . La seule transition possible dans ce cas est alors  ${}^4A_2(D_3) \rightarrow {}^4A_1(D_3)$ . C'est la transition qui se produit vers 1.91 eV (647.7 nm) sur le spectre (a) de la figure 1.2. Pour une polarisation de la lumière perpendiculaire à l'axe optique, l'opérateur de transition dipolaire électrique appartient à la représentation irréductible  $E(D_3)$ . Les seules transitions possibles dans ce cas sont  ${}^4A_2(D_3) \rightarrow {}^4E(D_3)$  (il y a deux états  ${}^4E(D_3)$  provenant de  ${}^4T_{1g}(O_h)$  et  ${}^4T_{2g}(O_h)$ ). Ce sont les transitions qui se produisent vers 2.83 eV (437.5 nm) et 2.04 eV (607.6 nm) sur le spectre (b) de la figure 1.2.

Comme dans le cas du rubis, on constate l'existence d'une transition interdite de symétrie :  ${}^4A_2(D_3) \rightarrow {}^4A_2(D_3)$  vers 2.97 eV (417.5 nm) en polarisation parallèle (cf. figure 1.2). Il est alors nécessaire d'invoquer l'intervention de couplages vibroniques pour expliquer cette transition.

On a vu sur les exemples du rubis et de l'émeraude l'importance de la symétrie dans l'attribution des bandes d'absorption. Pour attribuer les bandes d'absorption, se placer en symétrie  $O_h$  (de symétrie supérieure à la symétrie réelle du site) permet des attributions plus simples, bien que les règles de sélection étant plus nombreuses dans ce cas, les transitions considérées comme étant interdites sont plus nombreuses aussi. Dans la suite, on raisonne en symétrie  $O_h$ .

### Impureté fer dans le corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$ )

La configuration électronique du cation  $\text{Fe}^{3+}$  est  $[\text{Ar}]3d^5$  ( $S = \frac{5}{2}$  et  $L = 0$ , le terme spectroscopique de l'état fondamental est  ${}^6S$ ). Ce cation est situé dans un site octaédrique distordu. Si on fait l'approximation du cation  $\text{Fe}^{3+}$  en symétrie  $O_h$ , le terme fondamental a la symétrie  ${}^6A_{1g}(O_h)$ . Toutes les transitions sont alors interdites de spin et de parité. Le spectre optique présente cependant des bandes d'absorption assez intenses. Dans la littérature, le spectre optique est interprété de la façon suivante [116, 59] :

$$\begin{array}{lll}
 {}^6A_{1g}({}^6S) & \longrightarrow & {}^4T_{1g}({}^4G) & \text{à environ 1.78 eV (9500 cm}^{-1}\text{),} \\
 {}^6A_{1g}({}^6S) & \longrightarrow & {}^4T_{2g}({}^4G) & \text{à environ 1.80 eV (14500 cm}^{-1}\text{),} \\
 {}^6A_{1g}({}^6S) & \longrightarrow & {}^4A_{1g}({}^4G), {}^4E_g({}^4G) & \text{à environ 2.73 eV (22000 cm}^{-1}\text{),} \\
 {}^6A_{1g}({}^6S) & \longrightarrow & {}^4T_{2g}({}^4D) & \text{à environ 3.22 eV (26000 cm}^{-1}\text{),} \\
 {}^6A_{1g}({}^6S) & \longrightarrow & {}^4E_g({}^4D) & \text{à environ 3.30 eV (26600 cm}^{-1}\text{).}
 \end{array}$$

On peut proposer plusieurs explications pour rendre compte de l'apparition sur le spectre optique de la figure 1.3 (droite) de ces transitions interdites :

- La présence de l'interaction de couplage spin-orbite fait que l'état fondamental est un mélange d'états sextuplets et quadruplets (cf. page 161 de la référence [6]) même en géométrie octaédrique.
- On peut aussi penser au couplage magnétique entre deux ions fer voisins. Si deux ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont couplés, on doit alors considérer les règles de sélection de la paire  $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$  et non de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  isolé. Les transitions peuvent alors concerner l'excitation d'un seul ion  $\text{Fe}^{3+}$  de la paire  $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$  ou bien simultanément les deux ions de la paire  $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$  [174, 110].

### Impureté titane dans le corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ )

La configuration électronique du cation  $\text{Ti}^{3+}$  est  $[\text{Ar}]3d^1$  ( $S = \frac{1}{2}$  et  $L = 2$ , le terme spectroscopique de l'état fondamental est  ${}^2D$ ). Ce cation est situé dans un site octaédrique distordu. Si on fait l'approximation du cation  $\text{Ti}^{3+}$  en symétrie  $O_h$ , le terme fondamental a la symétrie  ${}^2T_{2g}(O_h)$ . On peut alors envisager des transitions  ${}^2T_{2g}(O_h) \rightarrow {}^2E_g(O_h)$ . Sur la figure 1.3 (gauche), cette transition se produit vers 2.29 - 2.52 eV (18450 - 20300  $\text{cm}^{-1}$ ).

Dans le cas du titane, il est intéressant de faire la descente en symétrie  $O_h \supset C_{3v}$  car dans ce cas, les orbitales de symétrie  $t_{2g}$  ne sont pas complètement remplies (au contraire de  $\text{Cr}^{3+}$  et de  $\text{Fe}^{3+}$ ). Le terme  ${}^2T_{2g}(O_h)$  se décompose dans  $C_{3v}$  en  ${}^2A_1(C_{3v}) \oplus {}^2E(C_{3v})$  (voir figure 2.3). Le terme fondamental est  ${}^2E(C_{3v})$  [132, 125, 157]. En effet, si  ${}^2E(C_{3v})$  est au fondamental, alors on peut envisager  ${}^2E(C_{3v}) \rightarrow {}^2E(C_{3v})$  et  ${}^2E(C_{3v}) \rightarrow {}^2A_1(C_{3v})$  en polarisation perpendiculaire, ainsi que  ${}^2E(C_{3v}) \rightarrow {}^2E(C_{3v})$  en polarisation selon  $z$ . Si  ${}^2A_1(C_{3v})$  est au fondamental, on ne peut envisager que  ${}^2A_1(C_{3v}) \rightarrow {}^2E(C_{3v})$  en polarisation perpendiculaire. Il n'y aurait alors aucune transition en polarisation parallèle, alors que le spectre en polarisation parallèle présente une bande large non négligeable.

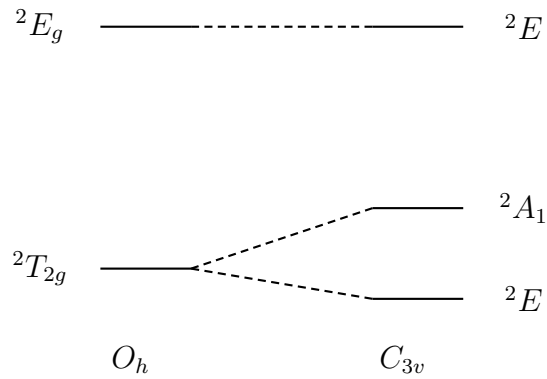


FIG. 2.3: Levée de dégénérescence des niveaux électroniques de  $\text{Ti}^{3+}$  suite à la descente en symétrie  $O_h \supset C_{3v}$ .

### Paire Fe-Ti dans le corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe-Ti}$ )

La couleur du saphir bleu est due à un transfert de charge entre le fer et le titane [133, 130, 177, 167]. Ce processus d'absorption de lumière est beaucoup plus efficace [137] que l'absorption intra-atomique entre niveaux  $3d$ , intervenant dans les exemples précédents ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$  dopés par un seul type d'impuretés). L'attribution des bandes donnée dans le tableau de la figure 1.4 est celle proposée par [116].

On peut proposer plusieurs explications pour le transfert de charge Fe-Ti :

- Nassau [137] affirme que ce transfert a lieu entre deux cations fer et titane assez proches pour que leurs orbitales métalliques puissent se recouvrir. Nassau observe sur le spectre expérimental de la figure 1.4 que la bande (b) de transfert de charge est d'intensité plus importante pour une lumière polarisée perpendiculairement à l'axe optique. Il en conclut que cela correspond à un transfert entre deux cations sur le même axe 3 (figure 1.7), à une distance de  $2.65 \text{ \AA}$  (si on suppose que les cations fer et titane se substituent exactement à l'aluminium), faisant intervenir les orbitales  $3d_{z^2}$  ( $z$  étant dans la direction de l'axe optique). Selon Nassau, l'absorption correspondant à une polarisation parallèle à l'axe optique provoque un transfert entre deux cations deuxièmes plus proches voisins, situés à une distance de  $2.79 \text{ \AA}$  (si on suppose que les cations fer et titane se substituent exactement à l'aluminium). Il note que l'intensité d'absorption est plus petite dans ce cas. Il attribue cette observation à un recouvrement moindre des orbitales  $3d$ .
- On peut aussi proposer que l'absorption dite de transfert de charge provient de l'excitation du dipôle  $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ .

### 2.1.2 Limites de la théorie

La théorie du champ cristallin est largement utilisée pour interpréter les spectres optiques. Elle est très efficace pour expliquer les propriétés optiques des ions de transition dans les cristaux. Elle donne les niveaux d'énergie de ces ions en fonction d'un certain nombre de paramètres, les paramètres de Racah ( $B$  et  $C$ ) et du champ cristallin ( $10Dq$ ).

Cependant, ces paramètres sont déterminés à partir des spectres optiques en supposant une certaine attribution des pics. Par exemple, pour une configuration de l'état fondamental  $d^3$ , on détermine en géométrie octaédrique  $10Dq$  et  $B$  par les énergies des 2 bandes d'absorption (l'interaction de couplage spin-orbite est négligée et le rapport  $\frac{C}{B}$  est fixé à 4) [127] :

$$\begin{array}{ll} 10Dq & \text{pour } {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g} \\ \frac{15}{2}B + \frac{3}{2}10Dq - (b^-) & \text{pour } {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g} \end{array}$$

où  $(b^-) = \frac{1}{2}\sqrt{(9B - 10Dq)^2 + 144B^2}$ . Cela nécessite de disposer de spectres d'absorption pour lesquels on connaît l'origine de toutes les bandes d'absorption. De plus, les paramètres  $10Dq$  et  $B$  sont en général extraits des spectres en supposant une géométrie octaédrique du site du cation chromophore, même si celui-ci est en réalité dans un site de symétrie plus basse ( $C_3$  pour les impuretés du corindon  $Al_2O_3$  et  $D_3$  pour le chrome dans l'émeraude  $Be_3Si_6Al_2O_{18} \cdot Cr^{3+}$ ). En effet, en général, les positions des bandes d'absorption d'un spectre isotrope ne sont pas beaucoup modifiées par la distorsion d'une géométrie octaédrique parfaite, et ces bandes ne sont généralement pas le reflet d'une seule transition mais d'un massif de transitions. Cependant, même si les paramètres corrects sont extraits des données expérimentales, leur signification est parfois ambiguë : par exemple, on peut attribuer plusieurs significations au paramètre  $B$ , qui traduit la covalence de la liaison cation-ligand :

- hybridation cation-ligand,
- interaction de configuration entre le cation et ses voisins,
- délocalisation de la bande  $3d$ .

La théorie du champ cristallin peut évaluer les énergies des transitions. Elle est toutefois inefficace pour calculer l'intensité des transitions et la largeur des bandes d'absorption. Une approche *ab initio* prenant en compte la nature profondément multiélectronique des spectres d'absorption optique est nécessaire pour interpréter les spectres optiques [51, 144, 98, 99, 145]. Pour cela, il est indispensable de posséder une description précise de la structure locale autour des impuretés des métaux de transition dans les minéraux allochromatiques. C'est ce à quoi nous allons nous employer dans les chapitres 7, 8 et 9.

## 2.2 Structure locale autour d'une impureté dans un cristal

Les rayons ioniques du chrome ( $r_{Cr^{3+}}=0.615 \text{ \AA}$ ), du fer ( $r_{Fe^{3+}}=0.645 \text{ \AA}$ ), du titane ( $r_{Ti^{3+}}=0.670 \text{ \AA}$ ) dans une cavité octaédrique sont tous plus grands que le rayon ionique de l'aluminium ( $r_{Al^{3+}}=0.535 \text{ \AA}$ ) [171]. L'introduction d'atomes de chrome, de fer ou de titane dans le corindon ( $Al_2O_3$ ) et le béryl ( $Be_3Si_6Al_2O_{18}$ ) va provoquer des modifications de l'environnement local autour de ces impuretés paramagnétiques.

Deux modèles sont habituellement utilisés pour connaître l'environnement autour de l'impureté A dans le cristal BC (ou l'impureté B dans le cristal AC).

- Pauling (1967) [149] affirme que l'environnement autour d'un ion est constant, quelle que soit la matrice dans laquelle il est immergé. Cet environnement est celui du

composé pur. Ainsi, dans le cadre de cette théorie, le paramètre  $\nu = \frac{R_{BC}(AC:B) - R_{AC}^0}{R_{BC}^0 - R_{AC}^0}$ , où  $R_{AC}^0$  et  $R_{BC}^0$  sont les distances A-C et B-C dans les composés purs (AC et BC respectivement), vaut 1. Pauling tient compte de la variation linéaire du paramètre de maille  $a(x)$  des solutions solides  $B_xA_{1-x}C$  avec la concentration  $x$  en supposant une dispersion aléatoire des sites A et B dans le cristal.

- L'autre modèle part aussi du constat que le paramètre de maille varie de façon linéaire avec la composition [81, 165, 195, 20] :  $a(x) = (1-x)a_{AC} + xa_{BC}$  où  $a(x)$  est le paramètre de maille de  $B_xA_{1-x}C$ ,  $a_{AC}$  celui de AC et  $a_{BC}$  celui de BC. Ce modèle suppose une seule distance cation-anion et la même relation de proportionnalité entre cette distance cation-anion et le paramètre de maille que dans le pôle pur. Par exemple, pour la solution solide  $B_xA_{1-x}C$ , la distance A-C vaut  $R_{AC}(x) = \alpha[(1-x)a_{AC} + xa_{BC}]$ . Dans AC ( $x = 0$ ), la distance A-C vaut  $R_{AC}^0 = \alpha a_{AC}$ . Lorsque  $x$  tend vers 0,  $\nu = \frac{R_{BC}(AC:B) - R_{AC}^0}{R_{BC}^0 - R_{AC}^0}$  tend vers 0 dans le cadre de ce modèle.

En fait, le comportement d'une impureté dans un cristal se situe entre ces 2 limites :  $\nu$  est compris généralement compris entre 0.6 et 0.9 [118, 198, 64, 159, 115]. Les valeurs proches de 0.6 sont généralement obtenues pour des composés ayant la structure NaCl (solution solide FeO-MgO [198], ou solution solide d'halogénures d'alcalins [64]), alors que les valeurs proches de 0.9 pour des structures moins rigides (CdSe-CdS [118], MnCO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub> [159, 115]). La topologie du réseau semble jouer un rôle important dans le type de relaxation autour d'une impureté de ce réseau. Pour déterminer précisément la structure locale autour d'une impureté, la spectroscopie d'absorption de rayons X est une méthode de choix, car cette spectroscopie est sensible à l'environnement local spécifique autour de l'impureté sondée.

### 2.2.1 Absorption de rayons X

La spectroscopie d'absorption des rayons X est une technique puissante pour sonder les propriétés structurales et électroniques de la matière [121, 138, 28, 107, 180, 50, 123, 35]. En effet, cette spectroscopie est chimiquement sélective. L'énergie d'un seuil est propre à un élément chimique donné et l'écart en énergie des seuils de deux éléments différents est en général suffisamment grand pour que les seuils ne se superposent pas. La sélectivité orbitale de la spectroscopie d'absorption de rayons X permet de choisir les niveaux vides sondés. Cette sélectivité découle du fait que l'absorption peut s'interpréter presque exclusivement dans l'approximation dipolaire électrique. On peut ainsi avoir des informations spécifiquement sur les états  $p$  vides au seuil K d'un élément (transitions  $1s \rightarrow p$ ),  $d$  vides aux seuils L<sub>2,3</sub> d'un élément (transitions  $2p \rightarrow 3d$ ). Cette sélectivité permet d'avoir accès à la structure électronique du matériau étudié, et peut conduire à des informations sur la nature des liaisons chimiques, sur l'hybridation entre les différentes orbitales. La spectroscopie d'absorption des rayons X permet aussi d'accéder à la structure cristallographique autour de l'élément sondé. La région EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) est la région du spectre loin du seuil <sup>11</sup>. Elle donne des informations quantitatives (nombre

<sup>11</sup>Il est généralement admis que cette région s'étend sur plusieurs centaines d'électron-volts, après le seuil d'absorption (environ 50 eV après le seuil) [34].

de voisins, distances de ces proches voisins) grâce à la résolution du problème inverse [186]. La région XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*), située au voisinage du seuil d'absorption (environ 50 eV), permet d'explorer un volume plus grand autour de l'atome absorbeur, et conduit à des informations sur la symétrie du site de l'atome absorbeur, sa coordinence, l'organisation des atomes à moyenne distance.

### 2.2.2 Dichroïsme

Dans la section 1.1, on a constaté que les spectres optiques des rubis, saphirs et émeraudes enregistrés en lumière polarisée sont différents selon que la polarisation de la lumière est parallèle ou perpendiculaire à l'axe optique du cristal. Ce phénomène s'appelle le dichroïsme lorsque le cristal ne possède qu'un seul axe optique (cas du corindon  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et du béryl  $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$ ). Dès les années 1930, ce phénomène d'absorption différente selon l'orientation relative du cristal par rapport à la polarisation de la lumière a aussi été constaté dans le domaine des rayons X [111].

Il faut bien noter que c'est le groupe ponctuel du cristal ( $\bar{3}m$  ( $D_{3d}$ ) pour le corindon  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $6/mmm$  ( $D_{6h}$ ) pour le béryl  $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$ ), et non le groupe ponctuel du site de l'atome absorbeur, qui impose la dépendance angulaire du spectre d'absorption optique [25]. En effet, prenons l'exemple d'un atome absorbeur de type A dans un cristal quelconque. Soit  $G$  le groupe ponctuel du cristal d'ordre  $[G]$ . Soit  $H$  (sous-groupe de  $G$ ) le groupe ponctuel du site A d'ordre  $[H]$ . L'entier  $[G]/[H]$  est le nombre d'atomes de type A dans la maille unitaire. La dépendance angulaire de l'absorption d'un atome  $A_0$  de type A dépend de la symétrie du site de  $A_0$  (donc de  $H$ ). Cependant, le spectre d'absorption que l'on enregistre est la moyenne sur tous les sites  $A_i$  d'une maille unitaire. La dépendance angulaire du spectre d'absorption dépend ainsi du groupe ponctuel du cristal ( $G$ ).

L'analyse des spectres dichroïques d'absorption X est essentielle pour déterminer précisément la structure cristallographique locale autour de l'impureté dans le corindon. En effet, on a vu (section 1.2, page 13) que le cation aluminium dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est dans une cavité octaédrique distordue. Dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , le cation aluminium est entouré de deux groupes de trois oxygènes, chacun à une distance différente du cation central. La substitution de l'aluminium par une impureté chrome, fer ou titane provoque probablement des relaxations de la structure locale autour de celle-ci, en conservant la symétrie du site du cation. Pour connaître précisément la structure locale autour de l'impureté, il est nécessaire de déterminer ces deux types de distance.

Pour illustrer le type d'informations que l'on peut extraire de l'analyse du signal dichroïque, j'ai réalisé trois simulations de spectres EXAFS à l'aide du code FEFF (cf. figure 2.4). Ces calculs ont été réalisés sur trois clusters de 7 atomes (1 atome de chrome et 6 atomes d'oxygène) possédant une géométrie différente. Le cluster 1 est construit avec 3 ligands oxygène situés à une distance de 1.95 Å du cation central, et faisant avec l'axe de symétrie  $C_3$  un angle de 62.8 degrés, et 3 ligands oxygène situés à une distance de 2.00 Å du cation central, et faisant avec l'axe de symétrie  $C_3$  un angle de 48.4 degrés. Dans le cluster 2, de symétrie  $C_3$  également, les distributions angulaires sont les mêmes que dans le cluster 1, mais les 6 atomes d'oxygène sont situés à une distance moyenne de 1.975 Å du cation central. Dans le cluster 3, l'atome de chrome est au centre d'un octaèdre parfait constitué des 6 atomes d'oxygène (distance Cr-O de 1.975 Å). Les spectres isotropes des



trois clusters sont similaires (cf. figure 2.4, gauche). Leur analyse conduit principalement à l'environnement local moyen autour de l'atome de chrome. Les signaux dichroïques des trois clusters sont assez différents (cf. figure 2.4, droite) et permettent une analyse fine de la structure locale autour du chrome [71].

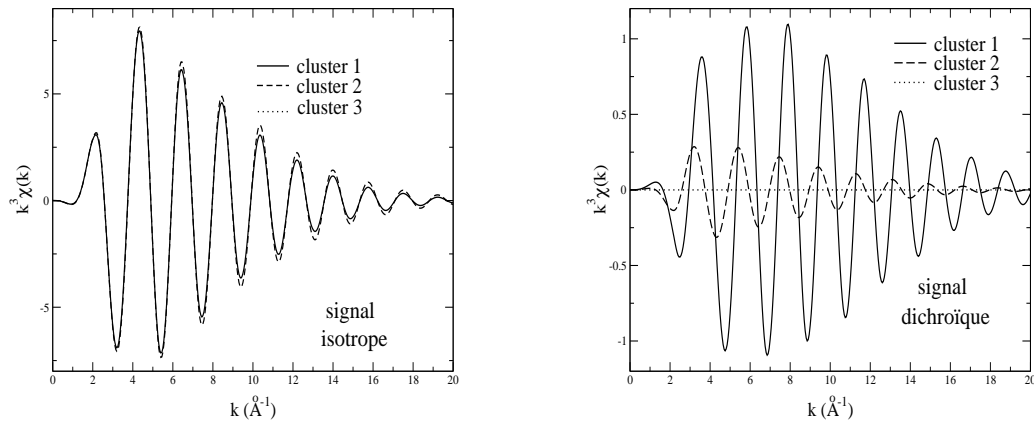


FIG. 2.4: Simulations de spectres EXAFS (code FEFF) au seuil K du chrome dans trois clusters de 7 atomes (1 atome de chrome et 6 atomes d'oxygène) différents, décrits dans le texte ci-dessus. Gauche : signaux isotropes. On note que ces trois spectres sont assez similaires quelle que soit la géométrie. Droite : signaux dichroïques. On note que ces trois spectres dépendent fortement de la géométrie.

Deuxième partie

Expériences d'absorption X sur  
monocristaux



# Introduction

Dans cette partie, on décrit les techniques utilisées pour obtenir les spectres d'absorption des rayons X sur des monocristaux. Utiliser des monocristaux plutôt que des poudres est très intéressant, car on peut ainsi exploiter la dépendance angulaire des spectres pour extraire des informations précises sur un matériau. On a vu à ce propos à la section 2.2.2 que le signal dichroïque est une mesure de la distorsion du site de l'atome absorbeur. Un inconvénient de travailler sur des monocristaux est la présence de pics de diffraction, qui entachent le spectre expérimental et limitent son analyse. Ces pics de diffraction sont d'autant plus embarrassants que la concentration en atome absorbeur est faible, ce qui est particulièrement gênant dans le cadre de cette étude de la structure locale autour des impuretés dans les minéraux allochromatiques. On trouve dans la littérature des moyens pour s'affranchir des pics de diffraction. Lytle [122] propose une méthode qui consiste à faire tourner rapidement l'échantillon lors de l'enregistrement du spectre, de telle sorte à faire une moyenne de l'absorption. En procédant ainsi, on perd toute l'information sur la dépendance angulaire des spectres. Pour conserver cette information, Emura *et al.* [58, 57] proposent d'enregistrer plusieurs spectres correspondant à des orientations différentes de l'échantillon, puis, si les zones du spectre contenant des pics de diffraction ne se recouvrent pas, ils proposent de synthétiser un spectre épuré à partir des spectres enregistrés pour différentes orientations. Cette méthode nécessite de disposer de spectres avec des pics de diffraction bien localisés dans un domaine d'énergie précis, ce qui n'est pas toujours le cas. Il faut aussi décider d'un critère efficace de sélection des points expérimentaux, pour déterminer ceux qui forment les pics de diffraction. C'est d'autant plus difficile si les pics de diffraction sont larges, ou si les résonances sont aiguës pour les spectres XANES. Goulon *et al.* [79] ont mis au point un montage expérimental efficace pour s'affranchir des pics de diffraction (ligne ID12, ESRF, Grenoble). Dans cette partie, on montre comment cette technique est adaptée à l'étude des impuretés dans les rubis, saphirs et émeraudes.

Nous proposons ici de détailler les techniques qui nous permettent simultanément d'accéder à la dépendance angulaire des spectres, et d'éliminer les pics de diffraction. Dans le chapitre 3, on décrit le montage expérimental de la ligne ID12 de l'ESRF à Grenoble (section 3.1), et on détaille la dépendance angulaire des spectres d'absorption de rayons X dans la géométrie de cette expérience et pour les deux matériaux qui nous préoccupent ici : le corindon  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et le béryl  $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$  (section 3.2). La connaissance de cette dépendance angulaire nous permet alors de mettre en place un traitement adapté des données enregistrées pour obtenir les signaux XANES correspondant à différentes orientations du cristal. Ces différentes techniques sont décrites dans le chapitre 4.



# Chapitre 3

## Dépendance angulaire des spectres d'absorption

### 3.1 Enregistrement des spectres d'absorption des rayons X

Les expériences d'absorption de rayons X sur monocristaux ont eu lieu sur la ligne ID12 de l'ESRF (European Radiation Synchrotron Facility) à Grenoble [79, 163]. Cette ligne est dédiée aux spectroscopies dépendant de la polarisation des photons. Elle peut fournir notamment la polarisation linéaire dont nous avons besoin pour mesurer le dichroïsme linéaire naturel dans le corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et le béryl ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$ ) colorés.

Dans le montage expérimental, la direction  $\hat{e}$  de la polarisation des rayons X est horizontale et fixée par rapport à un référentiel lié au laboratoire. Les échantillons sont taillés sous la forme de pastilles cylindriques, pour que l'axe de plus haute symétrie (axe optique) du cristal soit dans le plan du disque, c'est-à-dire perpendiculaire à la normale de la surface de l'échantillon. La surface des échantillons utilisés est polie jusqu'à obtenir un poli optique. Le monocristal est mis en place sur un porte échantillon rotatif, dont l'axe de rotation est parallèle à la normale de la surface de l'échantillon. Cet axe de rotation est aligné avec le vecteur  $\hat{k}$  de la propagation des photons (voir schéma 3.1). Lors de la rotation du porte échantillon, la direction du vecteur d'onde  $\hat{k}$  reste colinéaire à la normale de la surface de l'échantillon, tandis que l'axe de plus haute symétrie et la polarisation  $\hat{e}$  des rayons X restent dans le plan du disque, perpendiculaires à la normale de la surface de l'échantillon. Lors de la rotation, l'angle entre l'axe optique du cristal et la polarisation  $\hat{e}$  des rayons X varie de 0 à  $2\pi$ . L'axe optique de l'échantillon se retrouve donc successivement parallèle et perpendiculaire à la polarisation  $\hat{e}$  des rayons X.

La détection utilisée est une détection de fluorescence. En effet, cette technique de volume est particulièrement adaptée à des échantillons dilués en élément absorbant, surtout s'il s'agit d'éléments lourds dilués dans une matrice légère [77, 72, 194, 22]. Dans nos échantillons, l'élément absorbant est toujours présent en trace, on s'affranchit ainsi des éventuels problèmes de réabsorption [92, 77]. Le spectre d'absorption est directement proportionnel au rapport  $\frac{I}{I_0}$ , où  $I$  et  $I_0$  sont respectivement les intensités de fluorescence et incidente [91]. Pour chaque énergie des photons incidents, l'intensité de fluorescence

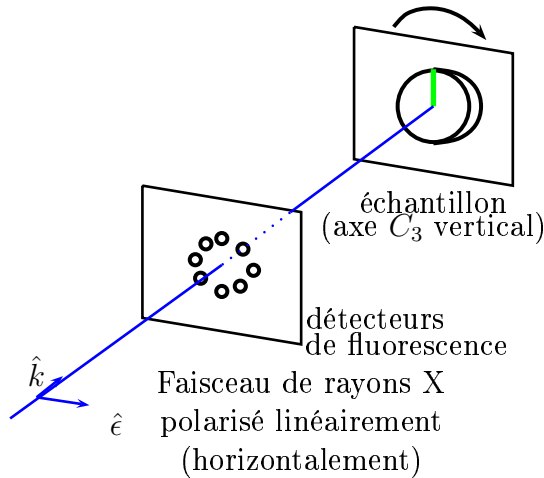


FIG. 3.1: Schéma de la ligne ID12 à l'ESRF. Lors de la rotation du porte échantillon, l'angle entre la polarisation  $\hat{\epsilon}$  des rayons X, fixe dans un référentiel lié au laboratoire, et l'axe optique de l'échantillon varie. La direction des photons reste normale à la surface de l'échantillon.

est mesurée par huit détecteurs placés de façon symétrique par rapport à l'échantillon, deux groupes de quatre détecteurs étant situés à la même distance de l'échantillon. Cette mesure de l'intensité de fluorescence est effectuée par les huit détecteurs, pour quelques centaines d'angles  $\theta$  entre l'axe de plus haute symétrie et la polarisation  $\hat{\epsilon}$  des rayons X. Ce procédé est répété pour tous les points en énergie du spectre (environ 700 points pour l'EXAFS et environ 400 points pour le XANES). On comprend alors que l'enregistrement d'un spectre EXAFS ou XANES selon cette technique prenne beaucoup de temps de faisceau ( $\simeq 20$  heures pour l'EXAFS). Dans la suite (chapitre 4), on indique plusieurs méthodes d'analyses utilisées pour obtenir les spectres d'absorption de rayons X à partir de cet amas de données expérimentales.

La ligne ID12 est particulièrement bien adaptée aux mesures du dichroïsme linéaire naturel sur des échantillons contenant de très faibles concentrations en élément absorbant. La stabilité du faisceau sur l'axe de rotation implique que le point d'impact des rayons X sur l'échantillon reste le même tout au long de la rotation du porte-échantillon. On limite ainsi les problèmes liés à l'inhomogénéité de l'échantillon, car on explore le même point de la surface de l'échantillon tout au long de l'expérience. Les huit détecteurs sont des diodes à flux intégrateur, ce qui permet d'obtenir un signal avec un niveau global de bruit très faible [72] (pour donner une idée, le niveau global de bruit de l'ensemble du système de détection est inférieur à 5fA (r.m.s.) dans une bande passante typique de 3 Hz, pour les diodes utilisées en mode photovoltaïque [13]).

## 3.2 Expression de la section efficace d'absorption

La section efficace d'absorption mesurée est proportionnelle à la somme des probabilités au carré des transitions d'un état initial  $\psi_i$ , ayant une énergie  $E_i$  et localisé sur le site de l'atome absorbant, vers un état final  $\psi_f$ , d'énergie  $E_f$  :

$$\sigma(\hat{\epsilon}, \hat{k}) = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_f |\langle \psi_f | \mathcal{O} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar \omega) \quad (3.1)$$

où  $\hbar \omega$  est l'énergie des photons incidents et  $\alpha$  ( $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \simeq \frac{1}{137}$  en unités S.I.) la constante de structure fine. L'opérateur  $\mathcal{O}$  est l'opérateur de transition qui rend compte de l'interaction rayonnement-matière. Pour les échantillons non magnétiques et pour une polarisation linéaire de la lumière, seuls les termes dipolaire électrique ( $\mathcal{O} = \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r}$ ) et quadrupolaire électrique ( $\mathcal{O} = \frac{1}{2}(\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ ) contribuent de manière significative au spectre d'absorption de rayons X [25].

La section efficace d'absorption peut se décomposer en une somme de termes dipolaires (noté E1) et quadrupolaires (noté E2) électriques, sans couplage entre eux, dans le cas d'échantillons sans ordre magnétique macroscopique, pour une polarisation linéaire  $\hat{\epsilon}$  des rayons X [25, 13] :

$$\begin{aligned} \sigma(\hat{\epsilon}, \hat{k}) = & 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_f |\langle \psi_f | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar \omega) \\ & + \pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_f |\langle \psi_f | (\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar \omega) \end{aligned} \quad (3.2)$$

On traitera ainsi dans la suite ces deux termes de façon indépendante.

### 3.2.1 Terme dipolaire électrique de la section efficace d'absorption

Le terme prépondérant de la section efficace d'absorption est le terme dipolaire électrique :

$$\sigma^D(\hat{\epsilon}) = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_f |\langle \psi_f | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar \omega) \quad (3.3)$$

L'orientation du vecteur d'onde  $\hat{k}$  n'a pas d'influence sur la section efficace d'absorption. Seule compte la direction du vecteur polarisation  $\hat{\epsilon}$  par rapport au cristal. Bien que les cristaux de corindon (groupe ponctuel  $D_{3d}$  ou  $\bar{3}m$ ) et de béryl (groupe ponctuel  $D_{6h}$  ou  $6/mmm$ ) n'aient pas les mêmes éléments de symétrie, ils possèdent néanmoins tous les deux un axe de symétrie d'ordre strictement supérieur à 2. La dépendance angulaire du terme dipolaire électrique est alors la même pour ces deux minéraux (dichroïsme). Dans le repère des axes principaux du cristal, la section efficace d'absorption s'écrit sous la forme d'un tenseur cartésien de rang 2 [143] :

$$\sigma^D(\hat{\epsilon}) = {}^t \hat{\epsilon} \cdot \begin{pmatrix} \sigma_{\perp}^D & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{\perp}^D & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{\parallel}^D \end{pmatrix} \cdot \hat{\epsilon}. \quad (3.4)$$

L'absorption est la même pour n'importe quelle direction de la polarisation des rayons X dans le plan perpendiculaire à l'axe optique. On repère le vecteur  $\hat{\epsilon}$  dans un repère



orthonormé lié au cristal ( $\hat{z}$  est l'axe optique et  $\hat{x}$  est l'axe  $\hat{x}$  défini par les Tables Internationales de Cristallographie en représentation hexagonale) par les coordonnées

$$\begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix}$$

où  $\theta$  est l'angle entre l'axe optique (selon  $\hat{z}$ ) et la polarisation  $\hat{\epsilon}$  des rayons X, et  $\phi$  est l'angle entre la projection de  $\hat{\epsilon}$  sur le plan  $(\hat{x}, \hat{y})$  et  $\hat{x}$ . La dépendance angulaire de la section efficace d'absorption est alors donnée par :

$$\sigma^D(\hat{\epsilon}) = \sigma_{\perp}^D \sin^2 \theta + \sigma_{\parallel}^D \cos^2 \theta. \quad (3.5)$$

Cette dépendance angulaire peut s'écrire aussi sous la forme

$$\sigma^D(\hat{\epsilon}) = \sigma_1^D + \sigma_2^D \cos 2\theta \quad (3.6)$$

où  $\sigma_1^D$  et  $\sigma_2^D$  sont les constantes données par :

$$\begin{aligned} \sigma_1^D &= \frac{1}{2}(\sigma_{\parallel}^D + \sigma_{\perp}^D) \\ \sigma_2^D &= \frac{1}{2}(\sigma_{\parallel}^D - \sigma_{\perp}^D). \end{aligned}$$

On peut aussi écrire la dépendance angulaire du terme dipolaire électrique (équation 3.5) sous la forme :

$$\begin{aligned} \sigma^D(\hat{\epsilon}) &= \frac{1}{3}(2\sigma_{\perp}^D + \sigma_{\parallel}^D) + \frac{1}{3}(\sigma_{\parallel}^D - \sigma_{\perp}^D)(3 \cos^2 \theta - 1) \\ &= \sigma_{iso}^D + \frac{1}{3}\sigma_{dic}^D(3 \cos^2 \theta - 1), \end{aligned} \quad (3.7)$$

où le signal isotrope  $\sigma_{iso}^D$  (celui mesuré sur une poudre) est la moyenne de la section efficace d'absorption sur tous les angles de l'espace, et le signal dichroïque est défini comme la différence entre les signaux  $\sigma_{\parallel}^D$  et  $\sigma_{\perp}^D$ .

Le signal isotrope est aussi donné par :

$$\begin{aligned} \sigma_{iso}^D &= \frac{1}{3}(\sigma_{\parallel}^D + 2\sigma_{\perp}^D) \\ \sigma_{iso}^D &= \sigma_1^D - \frac{1}{3}\sigma_2^D. \end{aligned}$$

Deux mesures indépendantes, correspondant à deux angles  $\theta$  différents entre la polarisation des rayons X et l'axe optique de l'échantillon (par exemple  $\theta = 0$  et  $\theta = \frac{\pi}{2}$ ), permettent d'avoir accès au signal isotrope. On peut aussi obtenir le signal isotrope en une seule mesure en plaçant le cristal à l'angle "magique", tel que  $3 \cos^2 \theta - 1 = 0$ . Le signal dichroïque est tel que :

$$\begin{aligned} \sigma_{dic}^D &= \sigma_{\parallel}^D - \sigma_{\perp}^D \\ \sigma_{dic}^D &= 2\sigma_2^D. \end{aligned}$$

On peut noter qu'il est possible de mesurer ces paramètres de la dépendance angulaire de l'absorption des rayons X avec un faisceau totalement non polarisé. L'amplitude des effets est néanmoins divisé par deux. En effet, vu que le vecteur polarisation ( $\hat{\epsilon}$ ) doit être perpendiculaire au vecteur de propagation ( $\hat{k}$ ), faire une moyenne sur les directions de

polarisation dans un plan perpendiculaire à  $\hat{k}$  donne un résultat différent d'une moyenne sur toutes les directions de l'espace (cas d'une poudre).

On peut retrouver les résultats ci-dessus en utilisant la formule suivante (formule 4.4 page 711 de [25]) :

$$\sigma^D(\hat{\epsilon}) = \sigma^D(0, 0) - \frac{1}{\sqrt{2}}(3 \cos^2 \theta - 1)\sigma^D(2, 0). \quad (3.8)$$

où  $\theta$  est l'angle entre l'axe optique et la polarisation  $\hat{\epsilon}$  des rayons X. Le premier terme de cette expression est la section efficace d'absorption isotrope. Le deuxième terme de cette expression décrit la dépendance angulaire du spectre d'absorption. Il n'intervient pas dans le cas de mesures sur des poudres puisque sa moyenne sur tous les angles est zéro ( $\int_{\Omega}(3 \cos^2 \theta - 1)d\Omega = 0$ ). Les composantes tensorielles  $\sigma^D(\ell, 0)$  sont des nombres réels. Elles se transforment comme les harmoniques sphériques  $Y_{\ell}^0$  sous l'effet d'une rotation. On note  $\sigma^D(\hat{\epsilon}) = \sigma_{\parallel}^D$  si  $\theta = 0$  et  $\sigma^D(\hat{\epsilon}) = \sigma_{\perp}^D$  si  $\theta = \frac{\pi}{2}$ . On obtient alors

$$\begin{aligned} \sigma_{\parallel}^D &= \sigma^D(0, 0) - \sqrt{2}\sigma^D(2, 0) \\ \sigma_{\perp}^D &= \sigma^D(0, 0) + \frac{1}{\sqrt{2}}\sigma^D(2, 0) \end{aligned} \quad (3.9)$$

et on retrouve les expressions des équations 3.5, 3.6 et 3.7. Ces notations seront utiles pour l'étude du terme quadrupolaire électrique : la dépendance angulaire du terme quadrupolaire électrique est plus compliquée que celle du terme dipolaire électrique, on utilise alors de telles formules pour la décrire.

### 3.2.2 Terme quadrupolaire électrique de la section efficace d'absorption

Le terme quadrupolaire électrique de la section efficace d'absorption dépend à la fois de la direction des vecteurs polarisation  $\hat{\epsilon}$  et propagation  $\hat{k}$  des rayons X. Elle est donnée par :

$$\sigma(\hat{\epsilon}, \hat{k}) = \pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_f |\langle \psi_f | (\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (3.10)$$

Pour être plus claire, je donne ici les résultats de la dépendance angulaire du terme quadrupolaire électrique de la section efficace d'absorption. Cette dépendance sera expliquée dans le paragraphe suivant, dans chaque cas (corindon et béryl), pour des orientations particulières de la polarisation des rayons X et du vecteur propagation ( $\hat{k}$ ).

**Résultat :** La dépendance angulaire du terme quadrupolaire électrique est différente pour le corindon ou pour le béryl. Cependant, dans les deux cas, faire subir au cristal une rotation autour de  $\hat{k}$  ( $\hat{k}$  est perpendiculaire à l'axe optique de l'échantillon) entraîne une dépendance angulaire de période  $\pi$  (comme dans le cas du terme dipolaire électrique) :

$$\sigma^Q(\hat{\epsilon}, \hat{k}) = \sigma_1^Q + \sigma_2^Q \cos(2\theta) + \sigma_3^Q(\hat{\epsilon}, \hat{k}) \sin(2\theta) \quad (3.11)$$

où  $\theta$  est l'angle entre l'axe optique du cristal et la polarisation des rayons X, et où  $\hat{k}$  est perpendiculaire à l'axe optique. Les termes  $\sigma_1^Q$  et  $\sigma_2^Q$  sont des constantes, le terme  $\sigma_3^Q$  dépend de l'orientation de  $\hat{\epsilon}$  et  $\hat{k}$  dans le cas du corindon ( $\sigma_3^Q$  est nul dans le cas du béryl).

Pour expliquer la dépendance angulaire du terme quadrupolaire électrique (équation 3.11), on va utiliser le formalisme de l'article [25]<sup>12</sup>. On exprime les coordonnées des vecteurs d'onde ( $\vec{k} = k\hat{k}$ ) et de polarisation ( $\hat{\epsilon}$ ) dans un repère orthonormal lié au cristal. L'axe  $\hat{z}$  est l'axe optique tel qu'il est défini par les Tables Internationales de Cristallographie dans une représentation hexagonale (page 534 de la référence [85] pour le corindon  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , page 586 de la référence [85] pour le béryl  $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$ ). L'axe  $\hat{x}$  du repère orthonormal est parallèle à l'axe  $\hat{x}$  des Tables (en représentation hexagonale). L'angle  $\theta$  désigne toujours l'angle entre la polarisation  $\hat{\epsilon}$  des rayons X et  $\hat{z}$ . L'angle entre la normale de l'échantillon et  $\hat{y}$  est  $\phi$ . L'angle  $\psi$  est l'angle entre  $\hat{k}$  et le vecteur  $\hat{u}$  défini par :

$$\hat{u} = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \phi \\ \cos \theta \sin \phi \\ -\sin \theta \end{pmatrix}.$$

On peut alors écrire  $\hat{k}$  comme une combinaison linéaire de  $\hat{u}$  et  $\hat{v}$  :  $\hat{k} = \cos \psi \hat{u} + \sin \psi \hat{v}$  avec

$$\hat{v} = \begin{pmatrix} -\sin \phi \\ \cos \phi \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Dans le repère orthonormé  $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$  défini ci-dessus, les vecteurs  $\hat{\epsilon}$  et  $\hat{k}$  s'écrivent :

$$\hat{\epsilon} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad \hat{k} = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \phi \cos \psi - \sin \phi \sin \psi \\ \cos \theta \sin \phi \cos \psi + \cos \phi \sin \psi \\ -\sin \theta \cos \psi \end{pmatrix}$$

Dans l'expérience réalisée, le vecteur  $\hat{k}$  reste perpendiculaire à l'axe de plus haute symétrie. L'angle  $\psi$  vaut donc  $\frac{\pi}{2}$  et les coordonnées du vecteur  $\hat{k}$  deviennent :

$$\hat{k} = \begin{pmatrix} -\sin \phi \\ \cos \phi \\ 0 \end{pmatrix}$$

### Cas du corindon

D'après la référence [25], la dépendance angulaire du terme quadrupolaire est :

$$\begin{aligned} \sigma^Q(\hat{\epsilon}, \hat{k}) &= \sigma^Q(0, 0) + \sqrt{\frac{5}{14}}(3 \sin^2 \theta \sin^2 \psi - 1)\sigma^Q(2, 0) \\ &+ \sqrt{\frac{1}{14}}(35 \sin^2 \theta \cos^2 \theta \cos^2 \psi + 5 \sin^2 \theta \sin^2 \psi - 4)\sigma^Q(4, 0) \\ &- \sqrt{10} \sin \theta [(2 \cos^2 \theta \cos^2 \psi - 1) \cos \theta \cos(3\phi) \\ &- (3 \cos^2 \theta - 1) \sin \psi \cos \psi \sin(3\phi)]\sigma^{Qr}(4, 3) \end{aligned}$$

<sup>12</sup>La section efficace d'absorption quadrupolaire électrique peut s'exprimer par un tenseur cartésien de rang 4, qui contient 25 termes en tenant compte des symétries. Ici, on considère des échantillons non magnétiques. Les symétries supplémentaires de ce tenseur réduisent le nombre de termes indépendants à quinze.

(formule 5.4 p 713 de [25]). Le terme  $\sigma^Q(0, 0)$  est le terme isotrope de l'absorption des rayons X. Les composantes  $\sigma^Q(\ell, m)$  se transforment comme les harmoniques sphériques  $Y_\ell^m$  sous l'effet d'une rotation. Ce sont en général des nombres complexes, qui sont notés  $\sigma^Q(\ell, m) = \sigma^{Qr}(\ell, m) + i\sigma^{Qi}(\ell, m)$ . Les composantes  $\sigma^Q(\ell, 0)$  sont réelles.

On peut noter que pour une polarisation des rayons X parallèle à l'axe optique du corindon ( $\theta = 0$ ), alors la section efficace devient  $\sigma^Q(\hat{\epsilon}, \hat{k}) = \sigma^Q(0, 0) - \sqrt{\frac{5}{14}}\sigma^Q(2, 0) - 4\sqrt{\frac{1}{14}}\sigma^Q(4, 0)$ . La section efficace est donc indépendante de la direction du vecteur  $\hat{k}$  pour cette orientation particulière de  $\hat{\epsilon}$ .

Pour mesurer le terme isotrope (celui d'une poudre), il faut faire *a priori* plusieurs mesures correspondant à des orientations de  $\hat{\epsilon}$  et  $\hat{k}$  particulières et indépendantes les unes des autres. Le tableau 3.1 regroupe quatre expressions différentes, indépendantes, de la section efficace d'absorption, correspondant à quatre jeux d'angles  $\theta, \psi, \phi$ . Les quatre quantités  $\sigma^Q(0, 0), \sigma^Q(2, 0), \sigma^Q(4, 0), \sigma^{Qr}(4, 3)$  sont obtenues par combinaison linéaire des quantités  $s_i$  ( $1 \leq i \leq 4$ ) définies dans le tableau 3.1 :

$$\begin{pmatrix} \sigma^Q(0, 0) \\ \sqrt{\frac{5}{14}}\sigma^Q(2, 0) \\ \frac{1}{\sqrt{14}}\sigma^Q(4, 0) \\ \sqrt{10}\sigma^{Qr}(4, 3) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{2}{5} & \frac{1}{3} & \frac{4}{15} & 0 \\ -\frac{1}{7} & \frac{1}{3} & -\frac{4}{21} & 0 \\ -\frac{4}{35} & 0 & \frac{4}{35} & 0 \\ -1 & -1 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \\ s_4 \end{pmatrix}$$

$\theta$	$\psi$	$\phi$	label	$\sigma^Q(\hat{\epsilon}, \hat{k})$
0	0	0	$s_1$	$\sigma^Q(0, 0) - \sqrt{\frac{5}{14}}\sigma^Q(2, 0) - \frac{4}{\sqrt{14}}\sigma^Q(4, 0)$
$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	$-\frac{\pi}{4}$	$s_2$	$\sigma^Q(0, 0) + 2\sqrt{\frac{5}{14}}\sigma^Q(2, 0) + \frac{1}{\sqrt{14}}\sigma^Q(4, 0)$
$\frac{\pi}{4}$	0	0	$s_3$	$\sigma^Q(0, 0) - \sqrt{\frac{5}{14}}\sigma^Q(2, 0) + \frac{1}{\sqrt{14}}\frac{19}{4}\sigma^Q(4, 0)$
$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{4}$	$\frac{\pi}{2}$	$s_4$	$\sigma^Q(0, 0) + \sqrt{\frac{5}{14}}\frac{1}{2}\sigma^Q(2, 0) - \frac{1}{\sqrt{14}}\frac{3}{2}\sigma^Q(4, 0) + \frac{\sqrt{10}}{2}\sigma^{Qr}(4, 3)$

TAB. 3.1: Expressions de la section efficace d'absorption  $\sigma^Q(\hat{\epsilon}, \hat{k})$  pour quelques valeurs particulières de  $\theta, \psi, \phi$ .

On s'intéresse particulièrement à la dépendance angulaire du terme quadrupolaire électrique dans le cadre du montage expérimental présenté à la section 3.1. Dans ce cas, le vecteur  $\hat{k}$  reste perpendiculaire à l'axe de plus haute symétrie, l'angle  $\psi$  vaut donc  $\frac{\pi}{2}$ . La section efficace devient alors :

$$\begin{aligned} \sigma^Q(\hat{\epsilon}, \hat{k}) &= \sigma^Q(0, 0) + \sqrt{\frac{5}{14}}(3\sin^2\theta - 1)\sigma^Q(2, 0) \\ &+ \sqrt{\frac{1}{14}}(5\sin^2\theta - 4)\sigma^Q(4, 0) \\ &- \sqrt{10}\sin\theta[-\cos\theta\cos(3\phi)]\sigma^{Qr}(4, 3), \end{aligned}$$

c'est-à-dire

$$\sigma^Q(\hat{\epsilon}) = \sigma_1^Q + \sigma_2^Q \cos(2\theta) + \sigma_3^Q(\phi) \sin(2\theta) \quad (3.12)$$

avec

$$\begin{aligned}\sigma_1^Q &= \sigma^Q(0, 0) + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{14}}\sigma^Q(2, 0) - \frac{3}{2}\sqrt{\frac{1}{14}}\sigma^Q(4, 0) \\ \sigma_2^Q &= -\frac{1}{2}(3\sqrt{\frac{5}{14}}\sigma^Q(2, 0) + 5\sqrt{\frac{1}{14}}\sigma^Q(4, 0)) \\ \sigma_3^Q &= \frac{\sqrt{10}}{2}\cos(3\phi)\sigma^{Qr}(4, 3).\end{aligned}$$

La section efficace dépend de l'angle  $\phi$ . Cependant, si la polarisation  $\hat{\epsilon}$  des rayons X est parallèle ou perpendiculaire à l'axe  $C_3$  ( $\theta = 0$  ou  $\theta = \frac{\pi}{2}$ ), la section efficace s'écrit  $\sigma_1^Q \pm \sigma_2^Q$  et ne dépend pas de l'angle  $\phi$ .

Il est possible d'évaluer le terme  $\sigma^{Qr}(4, 3)$  par la différence entre la section efficace d'absorption enregistrée pour les angles  $\psi = \frac{\pi}{2}$ ,  $\phi = -\frac{\pi}{2}$  et  $\psi = \frac{\pi}{2}$ ,  $\phi = \frac{\pi}{4}$  (avec  $\sin(2\theta) \neq 0$ ) :

$$\sigma^Q(\psi = \frac{\pi}{2}, \phi = -\frac{\pi}{2}, \theta) - \sigma^Q(\psi = \frac{\pi}{2}, \phi = \frac{\pi}{4}, \theta) = \frac{\sqrt{5}}{2}\sin(2\theta)\sigma^{Qr}(4, 3). \quad (3.13)$$

### Cas du béryl

Le béryl (groupe ponctuel  $6/mmm$ ) possède une symétrie plus élevée que le corindon (groupe ponctuel  $\bar{3}m$ ). La dépendance angulaire du terme quadrupolaire dans le cas du béryl est la même que dans le cas du corindon, sauf que la composante angulaire  $\sigma^{Qr}(4, 3)$  est nulle :

$$\begin{aligned}\sigma^Q(\hat{\epsilon}, \hat{k}) &= \sigma^Q(0, 0) + \sqrt{\frac{5}{14}}(3\sin^2\theta\sin^2\psi - 1)\sigma^Q(2, 0) \\ &\quad + \sqrt{\frac{1}{14}}(35\sin^2\theta\cos^2\theta\cos^2\psi + 5\sin^2\theta\sin^2\psi - 4)\sigma^Q(4, 0)\end{aligned}$$

(formule 5.3 p 713 de [25]). Comme précédemment, les composantes  $\sigma^Q(\ell, 0)$  sont réelles. Le terme  $\sigma^Q(0, 0)$  est le terme isotrope de l'absorption des rayons X. Les composantes  $\sigma^Q(\ell, m)$  se transforment comme les harmoniques sphériques  $Y_\ell^m$  sous l'effet d'une rotation. On peut comprendre que la composante  $\sigma^{Qr}(4, 3)$  soit nulle dans le cas du béryl. En effet, cette composante  $\sigma^{Qr}(\ell, m)$ , qui se transforme comme  $e^{im\phi}$ , devient analogue à  $e^{i(m\phi + \frac{2\pi m}{n})}$  sous l'effet d'une rotation d'un angle  $\frac{2\pi}{n}$ . S'il existe un axe de symétrie  $C_n$  dans le cristal, les composantes  $\sigma^{Qr}(\ell, m)$  et son image par la rotation doivent être identiques (comme  $e^{im\phi}$  et  $e^{i(m\phi + \frac{2\pi m}{n})}$ ), ce qui impose que  $m$  doive être un multiple de  $n$ , avec  $-\ell \leq m \leq \ell$ . Dans le cas du béryl  $n = 6$  et  $\ell = 4$ ,  $m$  ne peut pas être un multiple de  $n = 6$ . Le terme  $\sigma^{Qr}(4, 3)$  est donc nul dans le cas du béryl.

Dans le cadre du montage expérimental présenté (section 3.1), le vecteur  $\hat{k}$  est perpendiculaire à l'axe optique de l'échantillon, l'angle  $\psi$  vaut donc  $\frac{\pi}{2}$ . La section efficace devient alors :

$$\sigma^Q(\hat{\epsilon}, \hat{k}) = \sigma^Q(0, 0) + \sqrt{\frac{5}{14}}(3\sin^2\theta - 1)\sigma^Q(2, 0) + \sqrt{\frac{1}{14}}(5\sin^2\theta\sin^2\psi - 4)\sigma^Q(4, 0),$$

soit

$$\sigma^Q(\hat{\epsilon}) = \sigma_1^Q + \sigma_2^Q \cos(2\theta) \quad (3.14)$$

où  $\sigma_1^Q$  et  $\sigma_2^Q$  sont des constantes données par :

$$\begin{aligned} \sigma_1^Q &= \sigma^Q(0, 0) + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{14}}\sigma^Q(2, 0) - \frac{3}{2}\sqrt{\frac{1}{14}}\sigma^Q(4, 0), \\ \sigma_2^Q &= -\frac{1}{2}(3\sqrt{\frac{5}{14}}\sigma^Q(2, 0) + 5\sqrt{\frac{1}{14}}\sigma^Q(4, 0)). \end{aligned}$$

La section efficace ne dépend pas de l'orientation du vecteur  $\hat{k}$  par rapport aux axes du cristal, quelle que soit la direction de  $\hat{\epsilon}$ , pourvu que  $\hat{k}$  soit perpendiculaire à l'axe optique de l'échantillon.

### 3.2.3 Conclusion

On a vu que si le vecteur  $\hat{k}$  est fixe dans le cristal (ce qui est le cas du montage expérimental de la ligne ID12 de l'ESRF à Grenoble), alors la dépendance angulaire des termes dipolaires électriques et quadropolaires électriques dans des échantillons comme les corindons ou les béryls dopés, est du type :

$$\sigma(\hat{\epsilon}, \hat{k}) = \sigma_1 + \sigma_2 \cos(2\theta) + \sigma_3(\phi) \sin(2\theta) \quad (3.15)$$

où  $\theta$  est l'angle entre l'axe optique de l'échantillon et la polarisation  $\hat{\epsilon}$  des rayons X. La quantité  $\sigma_3(\phi)$ , où  $\phi$  est l'angle entre la normale de l'échantillon et l'axe  $\hat{y}$  du repère défini à la section 3.2.2, est nulle dans le cas du béryl. Dans la géométrie de l'expérience décrite à la section 3.1, l'angle  $\phi$  a une valeur donnée et n'est pas modifié lors de la rotation de l'échantillon autour de  $\hat{k}$ .

Dans la suite, j'indique quelques méthodes d'analyse utilisées pour obtenir les spectres d'absorption des monocristaux de corindon et de béryl dopés. Ces méthodes sont fondées sur la dépendance angulaire des spectres d'absorption qui a été présentée dans cette section.



# Chapitre 4

## Méthodes utilisées pour éliminer les pics de diffraction

Lorsque les échantillons sont des monocristaux, des pics de diffraction sont souvent présents sur le spectre d'absorption. Ces pics de diffraction viennent d'un rayon diffracté qui frappe le détecteur de fluorescence, ou bien d'une diffraction qui intervient dans l'échantillon cristallin. Ces pics de diffraction perturbent totalement le spectre d'absorption des rayons X et rendent très difficile, voire impossible toute analyse (voir la figure 4.1, gauche). Ils peuvent aussi avoir un effet plus pervers. Sur la figure 4.1 (droite), on voit les huit spectres d'absorption enregistrés par les huit détecteurs au seuil K du chrome dans l'émeraude ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ). Le cristal a une orientation fixée, les détecteurs sont placés de façon symétrique autour de l'échantillon (cf. schéma 3.1). Sur les spectres des détecteurs 3 et 4, un pic de diffraction apparaît clairement. Cependant, si on compare les 6 spectres restant entre eux, on peut constater de petites différences sur toute la gamme en énergie. Une méthode adaptée est alors nécessaire pour obtenir le spectre d'absorption. Dans la suite, je présente plusieurs méthodes utilisées pour extraire le spectre d'absorption de rayons X à partir de la somme de données enregistrées. Les méthodes des sections 4.2 et 4.3 utilisent la dépendance angulaire des sections efficaces d'absorption et permettent d'éliminer efficacement les pics de diffraction. La méthode de la section 4.1 ne permet pas vraiment d'éliminer les pics de diffraction (aucun point expérimental n'est supprimé par cette méthode), elle utilise une décomposition de Fourier pour l'analyse.

### 4.1 Méthode 1 : décomposition de Fourier

Cette méthode a été utilisée pour obtenir les spectres XANES au seuil K du titane dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$  et dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe-Ti}$ . Pour ces deux composés, la méthode de rotation (section 4.2) n'a pas pu être appliquée car les pics de diffraction étaient trop larges. En effet, on note sur la figure 4.2 que la dépendance angulaire des spectres ne suit pas une loi sinusoïdale<sup>13</sup>. Dans le cas du seuil K du titane dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe-Ti}$ , les

---

<sup>13</sup>On peut comparer les figures de la dépendance angulaire au seuil K du titane dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$  (figure 4.2) et au seuil K du chrome dans l'émeraude (figure 4.3 à gauche). Pour l'émeraude, les méthodes de rotation (sections 4.2 et 4.3) ont pu être appliquées.



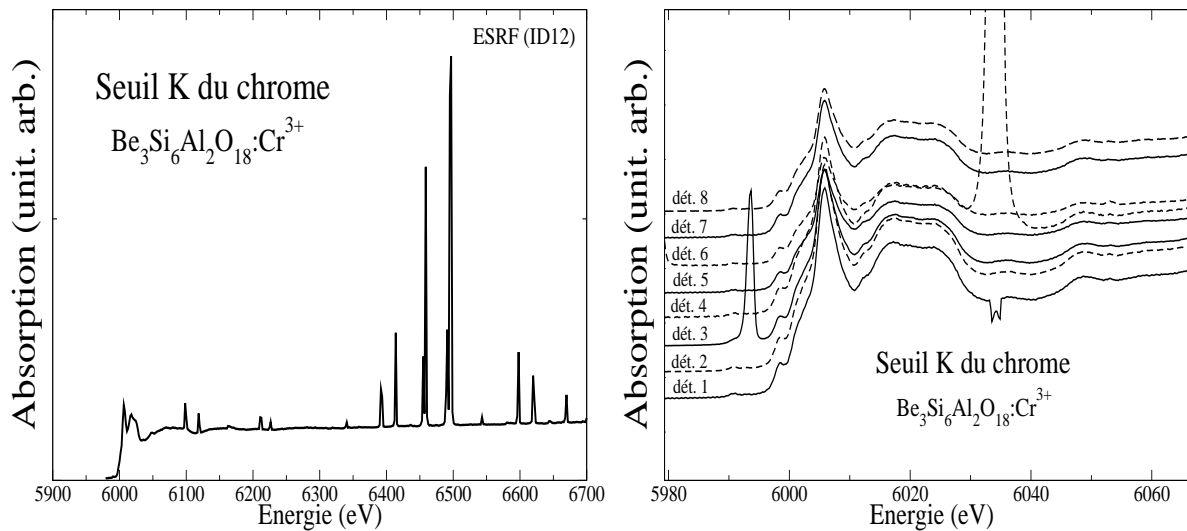


FIG. 4.1: Seuil K du chrome dans l'émeraude ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ). Le spectre EXAFS (à gauche) est enregistré pour un angle  $\theta$  nul entre la polarisation des rayons X et l'axe optique de l'échantillon. Il s'agit du spectre moyenné sur l'information recueillie par les huit détecteurs. Le spectre XANES (à droite) est enregistré pour un angle  $\theta \simeq -30^\circ$ . Les contributions de chacun des huit détecteurs sont détaillées. Les nombreux pics de diffraction présents empêchent toute analyse simple du spectre, pour l'EXAFS comme pour le XANES.

pics de diffraction ont été particulièrement dévastateurs, pour deux raisons principales. (i) La concentration de titane est très faible. Étant donné que la hauteur du seuil est proportionnelle à la concentration en élément absorbeur, alors que l'intensité du pic n'en dépend pas, le rapport de l'intensité du pic sur le saut au seuil est d'autant plus grand que la concentration en élément absorbeur est petite. (ii) De plus, il n'existe pas de filtres efficaces au seuil K du titane, comme il peut en exister aux seuils K du fer et du chrome.

Les filtres sont utiles pour diminuer le nombre et l'intensité des pics de diffraction. En effet, les pics de diffraction se trouvent à l'énergie des photons incidents, ils apparaissent par exemple dans le domaine 5980-6500 eV pour le seuil K du chrome. Les photons utiles pour caractériser l'absorption d'un élément sont ceux qui apparaissent à l'énergie de fluorescence (raie  $K_\alpha$ ) de cet élément, soit à 5414 eV pour la raie  $K_{\alpha_1}$  de Cr ( $2p \rightarrow 1s$ ). Le détecteur détecte l'ensemble des photons reçus (photons diffusés et photons de fluorescence). Si on place un filtre en vanadium devant chaque détecteur, les radiations d'énergie supérieures à 5465 eV (seuil K de V) seront plus absorbées que celles situées en dessous du seuil du vanadium (comme la  $K_\alpha$  du chrome). Les photons diffusés seront éliminés (le signal sera alors de meilleure qualité) et le nombre et l'intensité des pics de diffraction seront réduits par rapport au saut au seuil. L'utilisation de filtres est efficace pour l'enregistrement des seuils K des éléments de la quatrième ligne du tableau périodique situés après le vanadium. Pour l'enregistrement du seuil K du titane (domaine 4960-5030 eV), le seuil K du scandium (4492 eV) est d'énergie inférieure à la raie  $K_{\alpha_1}$  de Ti (4510 eV), ce qui rend inefficace l'utilisation d'un filtre en scandium.

Au chapitre 3.2, nous avons vu que la dépendance angulaire des spectres est de la

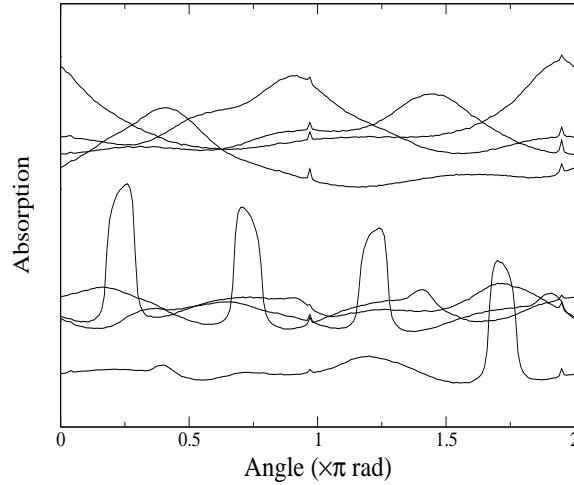


FIG. 4.2: Seuil K du titane dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ . Gauche : absorption (XANES) enregistrée à une énergie donnée ( $E = 4976$  eV) en fonction de l'angle  $\theta$  entre l'axe optique et la polarisation des rayons X. On note que l'absorption ne suit pas une loi sinusoïdale.

forme  $\sigma(\hat{\epsilon}, \hat{k}) = \sigma_1 + \sigma_2 \cos 2\theta + \sigma_3(\hat{\epsilon}, \hat{k}) \sin 2\theta$ , où  $\theta$  est l'angle entre l'axe optique et  $\hat{\epsilon}$ . On obtient les quantités  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  et  $\sigma_3$  par une décomposition de Fourier :

$$\sigma_1 = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sigma(\hat{\epsilon}, \hat{k}) d\theta \quad (4.1)$$

$$\sigma_2 = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \sigma(\hat{\epsilon}, \hat{k}) \cos(2\theta) d\theta \quad (4.2)$$

$$\sigma_3(\hat{\epsilon}, \hat{k}) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \sigma(\hat{\epsilon}, \hat{k}) \sin(2\theta) d\theta \quad (4.3)$$

Cette méthode fait une moyenne des spectres en angle, mais ne supprime pas réellement les pics de diffraction. On peut seulement espérer que la contribution d'un pic de diffraction à une énergie donnée soit peu étalée en angles, et peu intense. La moyenne sur tous les angles diminue alors la contribution du pic de diffraction au spectre total. Cette méthode est identique à la méthode de Lytle (faire tourner l'échantillon pendant la mesure), mais ici, étant donné qu'on mesure l'absorption après chaque rotation de quelques degrés, et que la moyenne est effectuée à la fin (en *post-process*), on ne perd pas l'information sur la dépendance angulaire de l'absorption.

## 4.2 Méthode 2 : méthode de rotation

La méthode présentée dans ce paragraphe, proposée par J. Goulon *et al.* [78], est beaucoup plus efficace et permet vraiment d'éliminer tous les pics de diffraction. Pour chaque énergie incidente  $E$ , la dépendance angulaire de l'intensité enregistrée par chaque

détecteur en fonction de l'angle  $\theta$  entre l'axe de plus grande symétrie et la polarisation des rayons X est approchée par une fonction de la forme

$$f(\theta) = a + b \cos \theta + c \sin \theta + d \cos 2\theta + e \sin 2\theta \quad (4.4)$$

Cette fonction prend en compte plusieurs phénomènes. La dépendance en  $\cos \theta$  et  $\sin \theta$  décrit le fait que le faisceau de rayons X n'est pas forcément bien aligné avec l'axe de rotation de l'échantillon. Dans ces conditions, la région de l'échantillon sondée lors de la mesure est une couronne dont l'axe est l'axe de rotation de l'échantillon. Si l'échantillon n'est pas parfaitement homogène (ce qui est toujours le cas ici au niveau microscopique), l'absorption montre une dépendance  $2\pi$  périodique, en plus de la dépendance  $\pi$  périodique liée à la direction relative de la polarisation  $\hat{\epsilon}$  du flux de photons par rapport à l'axe optique de l'échantillon. Dans la suite, on vérifie que les coefficients  $b$  et  $c$  sont petits. Le coefficient  $a$  est  $\sigma_1$  dans l'équation 3.15, les coefficients  $d$  et  $e$  permettent de connaître  $\sigma_2$  et  $\sigma_3(\hat{\epsilon}, \hat{k})$  (voir l'équation 3.15). Pour chaque détecteur et chaque énergie, la fonction  $f(\theta)$  est approchée à l'intensité mesurée en fonction de  $\theta$ . Une erreur moyenne entre le fit et l'expérience, notée  $\mathcal{E}$ , est calculée. Puis, chaque point  $i$  (correspondant à un angle  $\theta_i$ ) à son tour, est sélectionné. Un nouveau fit est effectué en enlevant le point  $i$ , donnant lieu à une nouvelle valeur de l'erreur moyenne notée  $\mathcal{E}_i$ . Le point  $i_0$  responsable de l'erreur la plus grande, est déterminé en choisissant  $i_0$  tel que  $\mathcal{E}_{i_0}$  est le maximum des  $\mathcal{E}_i$ . Le rapport  $\frac{\mathcal{E}_{i_0}}{\mathcal{E}}$  est alors calculé. Si ce rapport est plus grand que 0.95, on considère que la suppression d'aucun point ne permet d'améliorer le spectre. Les données sont alors considérées comme étant tout à fait correctes. Si le rapport  $\frac{\mathcal{E}_{i_0}}{\mathcal{E}}$  est plus petit que 0.95, le point  $i_0$  est supprimé des données expérimentales, et le procédé est appliqué à nouveau <sup>14</sup>. Cet algorithme a été mis en place par Ch. Brouder [27]. Il a été utilisé par A. Kiratisin pendant sa thèse pour obtenir les spectres au seuil K du chrome dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ), du fer dans le saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe-Ti}$ ) [103]. Je l'ai utilisé pour obtenir le spectre EXAFS au seuil K du chrome dans l'émeraude ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ).

Sur la figure 4.3, je montre l'effet de cet algorithme sur le spectre EXAFS au seuil K du chrome dans l'émeraude ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ).

### 4.3 Méthode 3 : méthode de rotation rapide

La méthode de rotation précédente est très lourde, car elle suppose d'enregistrer les spectres pour une centaine de valeurs de l'angle  $\theta$  entre l'axe  $C_3$  du cristal et la polarisation des rayons X. Cette méthode présente cependant l'avantage d'éliminer de nombreux pics de diffraction qui entachent le spectre. Lors de la série d'expériences effectuées à l'ESRF en novembre 2002, nous avons enregistré le spectre XANES d'une émeraude ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ) pour seulement 12 valeurs de l'angle  $\theta$ . Je présente ici une méthode de traitement qui permet d'éliminer tous les pics de diffraction tout en normalisant le spectre expérimental. Cette méthode utilise la dépendance angulaire des spectres EXAFS de l'émeraude, obtenue grâce à la méthode 2 (section 4.2). En effet, pour traiter un spectre

<sup>14</sup>Nous n'avons pas fait de tests systématiques, ni cherché à optimiser cette valeur de 0.95. L'usage a montré que cette valeur de 0.95 est assez robuste.

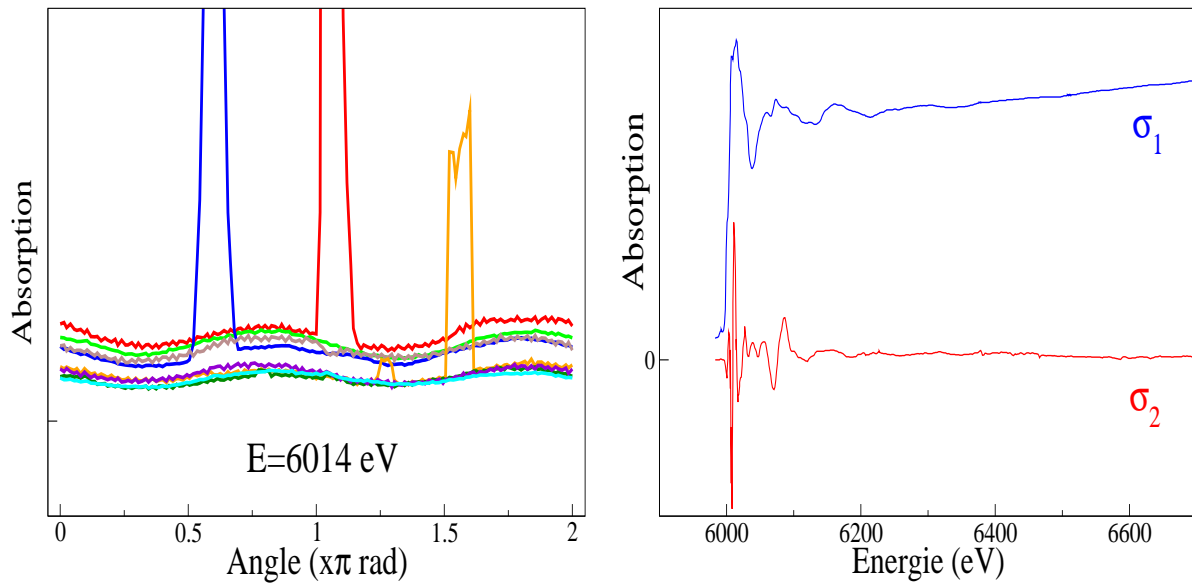


FIG. 4.3: Seuil K du chrome dans l'émeraude ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ). Gauche : données expérimentales à l'énergie 6014 eV en fonction de l'angle  $\theta$  par les huit détecteurs. Droite : signaux  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  issus du traitement décrit dans la section 4.2. On voit ici toute l'efficacité de la méthode utilisée pour supprimer les pics de diffraction (comparer à la figure 4.1).

XANES à un angle  $\theta$  donné, on utilise le spectre EXAFS reconstruit, correspondant à cet angle  $\theta$ , comme spectre de référence. La méthode 3 se déroule en deux parties. D'abord, on traite chacun des 12 spectres individuellement, pour éliminer au maximum les pics de diffraction. Ensuite, on utilise les 12 spectres pour reconstruire le spectre XANES isotrope et dichroïque.

### 4.3.1 Traitement individuel de chaque spectre correspondant à un angle donné

Il est relativement difficile de normaliser les spectres XANES, car on ne dispose généralement pas d'un domaine étendu à énergie élevée pour fixer le saut au seuil à 1. Une méthode efficace est de fitter le spectre XANES sur le spectre EXAFS normalisé, obtenu par une autre méthode, la méthode 2 par exemple. C'est ce que nous appliquons ici. Je détaille dans la suite l'ensemble des étapes nécessaires à la reconstruction du spectre. Pour une meilleure compréhension, j'applique pas à pas le programme sur l'exemple du spectre donné sur la figure 4.4 (seuil K du chrome dans l'émeraude enregistré par le détecteur 4 de la ligne ID12). Bien entendu, le programme traite simultanément les huit détecteurs. Dans la suite, on utilisera les notations suivantes :

- $Y^i = Y(E_i)$  est le point d'énergie  $E_i$  du spectre XANES.
- $Y_e^i = Y_e(E_i)$  est le point d'énergie  $E_i$  du spectre EXAFS.

### Étape préliminaire :

L'absorption avant seuil n'est pas tout à fait nulle sur le spectre brut enregistré. On soustrait donc une constante sur tout le spectre XANES pour amener cette région à zéro.

Cette constante est calculée par  $\frac{\sum_{i_{mini}}^{i_{maxi}} Y^i}{i_{maxi} - i_{mini} + 1}$ , avec  $i_{mini}$  et  $i_{maxi}$  désignant l'intervalle [5980-5986] (eV) dans le cas de l'émeraude. Le résultat est présenté sur la figure 4.5 (gauche) :

On veut fitter le spectre XANES sur le spectre EXAFS correspondant. Pour cela, il est nécessaire d'interpoler le spectre XANES sur le spectre EXAFS. On utilise ici une interpolation linéaire (voir la figure 4.5 droite).

### Élimination des pics de diffraction les plus intenses

On enlève les pics les plus importants par la méthode de dérivée. Cette méthode se déroule en deux étapes, la première étape permettant d'éliminer les pics aigus et fins, la seconde étape permettant d'éliminer les pics plus plats. La dérivée  $\frac{dY}{dE}(E_i)$  du spectre XANES  $Y(E)$  est calculée en chaque point d'énergie  $E_i$  (le point  $E_i$  est un point du spectre EXAFS). Le point d'énergie  $E_i$  est conservé si  $\frac{dY}{dE}(E_i) < 0.005$  ou si  $E_i < 6032.0$  eV. Une fois que cette procédure a été effectuée pour tous les points  $E_i$  du spectre (on note  $Y_t(E)$  le spectre intermédiaire ainsi traité), on recommence la procédure sur  $Y_t(E)$  pour enlever les sommets des pics plus plats. On utilise le test suivant : si  $\frac{dY_t}{dE}(E_i) > 0.01$ , alors le point d'énergie  $E_i$  est éliminé. Le résultat de cette opération est présenté sur la figure 4.6.

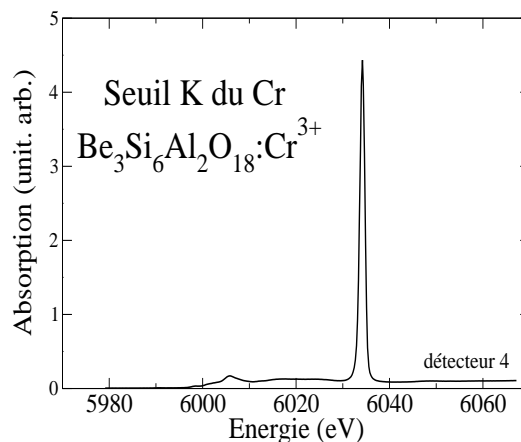


FIG. 4.4: Seuil K du chrome dans l'émeraude ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ) enregistré par le détecteur 4 de la ligne ID12 (ESRF, Grenoble).

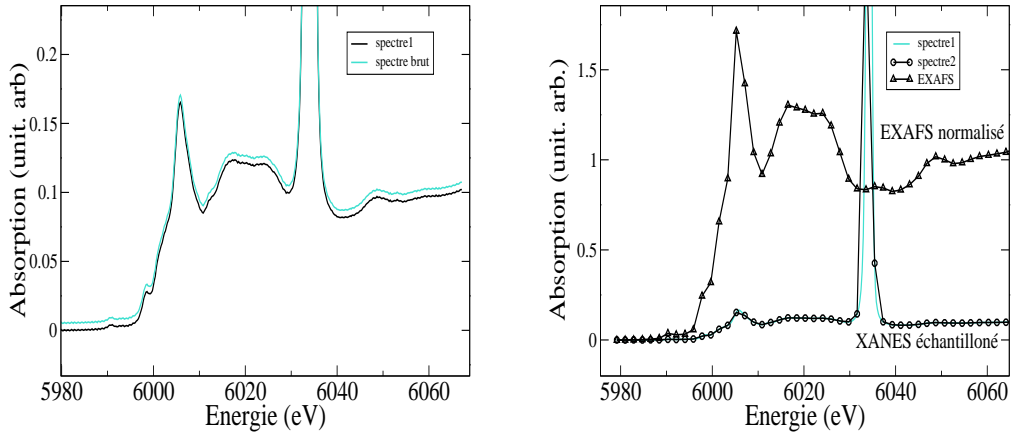


FIG. 4.5: Gauche : soustraction d'une constante à l'ensemble du spectre XANES pour amener le préseuil sur  $y = 0$ . Le spectre 1 (il contient environ 400 points) est le résultat de cette opération. Droite : interpolation du spectre XANES sur le spectre EXAFS. Le spectre 2 est le résultat de cette opération (il contient 47 points).

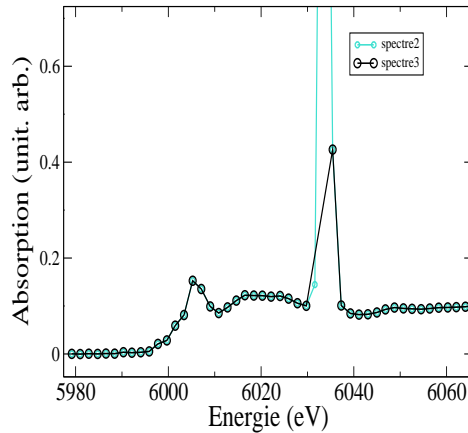


FIG. 4.6: Les pics de diffraction les plus importants sont éliminés. Le spectre 3, comprenant 45 points, est le résultat de cette opération. On remarquera qu'il subsiste un point aberrant sur le spectre.

### Élimination des pics de diffraction restant par un fit du XANES sur l'EXAFS

On fait un premier fit du spectre XANES ( $Y(E)$ ) sur le spectre EXAFS normalisé  $Y_e(E)$  avec 3 paramètres  $aY^i + bE^i + c = Y_e^i$ , où  $Y_e^i = Y_e(E_i)$ . Le paramètre  $a$  tient compte de la variation de gain entre les amplificateurs des différents détecteurs. Les termes  $b$  et  $c$  prennent en compte une éventuelle dérive du signal XANES par rapport à l'EXAFS. En effet, le spectre EXAFS est enregistré pendant une vingtaine d'heures environ, en

faisant tourner l'échantillon de 0 à  $2\pi$ . L'enregistrement d'un spectre XANES à un angle donné est beaucoup plus rapide. Il pourrait y avoir une différence linéaire entre les deux spectres, dont il faudrait tenir compte. On cherche à minimiser l'erreur  $\mathcal{E}$ , qui est donnée par  $\mathcal{E} = \sqrt{\sum_{i=1}^N (Y_e^i - aY^i - bE^i - c)^2}$ . On obtient alors les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  par la méthode des moindres carrés.

$$\begin{aligned}
 a &= \frac{S_{Y_e} S_{XY} S_X - S_{Y_e} S_{XX} S_Y + S_X S_{Y_e X} S_Y - S_X^2 S_{Y_e Y} + S_{Y_e Y} S_{XX} N - S_{XY} S_{Y_e X} N}{2S_{XY} S_X S_Y - S_{XY}^2 N + S_{XX} S_{YY} N - S_{XX} S_Y^2 - S_X^2 S_{YY}} \\
 b &= \frac{-S_{Y_e X} S_{YY} N + S_{Y_e X} S_Y^2 - S_{XY} S_{Y_e} S_Y + S_{XY} S_{Y_e Y} N - S_X S_Y S_{Y_e Y} + S_X S_{YY} S_{Y_e}}{2S_{XY} S_X S_Y - S_{XY}^2 N + S_{XX} S_{YY} N - S_{XX} S_Y^2 - S_X^2 S_{YY}} \\
 c &= \frac{S_{YY} S_{Y_e} S_{XX} - S_{YY} S_X S_{Y_e X} - S_{Y_e Y} S_Y S_{XX} + S_X S_{XY} S_{Y_e Y} - S_{Y_e} S_{XY}^2 + S_{XY} S_Y S_{Y_e X}}{2S_{XY} S_X S_Y - S_{XY}^2 N + S_{XX} S_{YY} N - S_{XX} S_Y^2 - S_X^2 S_{YY}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 S_{Y_e Y} &= \sum_{i=1}^N Y_e^i Y^i \\
 S_{YY} &= \sum_{i=1}^N (Y^i)^2 \\
 S_{XY} &= \sum_{i=1}^N E_i Y^i \\
 S_Y &= \sum_{i=1}^N Y^i \\
 S_{Y_e X} &= \sum_{i=1}^N Y_e^i E_i \\
 S_{XX} &= \sum_{i=1}^N (E_i)^2 \\
 S_X &= \sum_{i=1}^N E_i \\
 S_{Y_e} &= \sum_{i=1}^N Y_e^i
 \end{aligned}$$

On trouve que les paramètres  $a$  prennent des valeurs autour de 10 pour les détecteurs les plus proches, et 15 pour les détecteurs les plus éloignés de l'échantillon. On trouve que la quantité  $bE + c$ , qui permet d'améliorer le fit, est quasiment nulle (de l'ordre de 0.5% du signal). Cela nous permet de vérifier qu'il n'y a pas de dérive lors de l'enregistrement des spectres.

Le fit est amélioré de la façon suivante : on enlève un point  $j$  du spectre. Si le fit effectué en enlevant ce point  $j$  améliore le fit, c'est-à-dire si  $\frac{|\mathcal{E}_{imp} - \mathcal{E}|}{\mathcal{E}_{imp}} > 0.05$  où  $\mathcal{E}_{imp}$  est la nouvelle valeur de l'erreur, alors le point  $j$  est définitivement enlevé. Le résultat de cette opération est montré sur la figure 4.7.

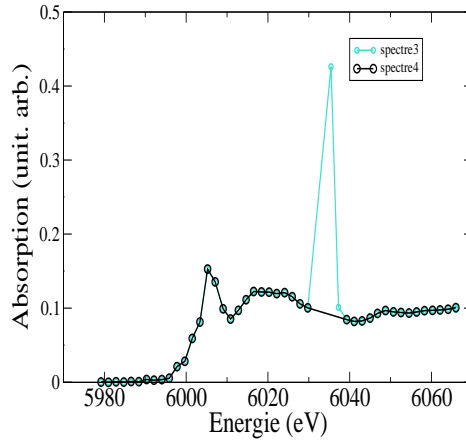


FIG. 4.7: Le fit est amélioré. Le spectre 4, comprenant 43 points, est le résultat de cette opération.

## Reconstitution du spectre XANES

Dans cette étape, on veut retrouver une bonne définition du spectre XANES, c'est-à-dire que l'on veut rajouter des points sur le spectre XANES (ceux que l'on avait enlevés lors de l'étape d'interpolation). Deux méthodes sont utilisées selon la valeur de l'erreur du fit final.

- Si l'erreur du fit final est supérieure à une valeur limite (0.005 pour l'émeraude synthétique), alors on sélectionne les points en énergie du spectre XANES. C'est-à-dire que pour chacun des huit détecteurs, on conserve uniquement les points qui causent le moins d'erreur sur le spectre XANES (qui appartiennent à l'intervalle  $[E^{i-1}, E^i]$  où  $E^i$  est un point issu de l'interpolation sur le spectre EXAFS, avec  $E^i - E^{i-1} < 2.5$  eV).
- Par contre, si l'erreur du fit final est petite (inférieure à 0.005 pour l'émeraude synthétique), on ne sélectionne pas les points à cette étape (tous les points disponibles du spectre XANES sont utilisés) et on passe directement à l'étape suivante.

Le résultat de cette opération est montré sur la figure 4.8 (gauche).

On reconstruit ensuite le spectre XANES à un angle donné à partir des spectres des huit détecteurs. Pour cela, pour chaque point  $E_i$  en énergie, on sélectionne les détecteurs pour lesquels ce point  $E_i$  est conservé sur le spectre (procédure de sélection précédente). On moyenne les points du spectre correspondants aux détecteurs sélectionnés. On a testé deux méthodes pour faire cette moyenne, qui donnent toutes les deux des résultats similaires (voir figure 4.8, droite) :

- $Y(i) = \frac{\sum_j \frac{Y(i,j)}{a(j)\mathcal{E}(j)}}{\sum_j \frac{1}{a(j)\mathcal{E}(j)}}$  où  $j$  est le numéro du détecteur et  $a$  et  $\mathcal{E}$  les coefficients du fit.
- Cette moyenne permet de tenir compte du poids de chaque détecteur dans la mesure.
- $Y(i) = \frac{\sum_j Y(i,j)}{\sum_j 1}$ .

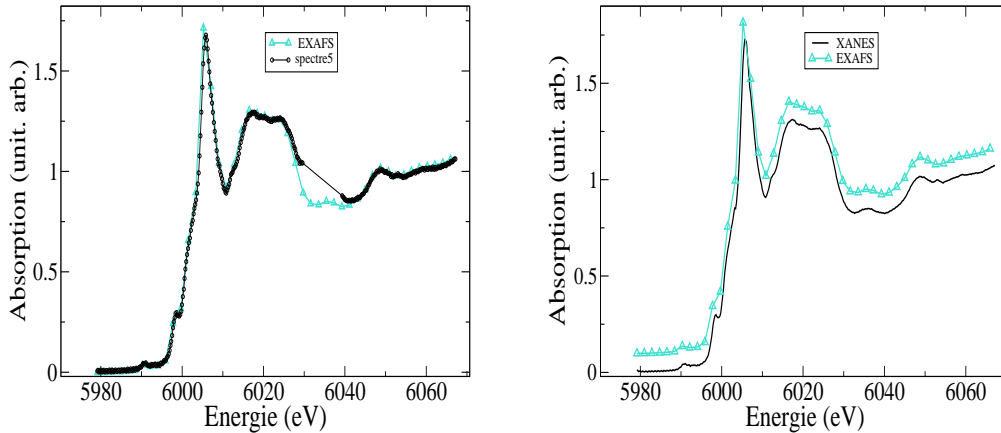


FIG. 4.8: Gauche : résultat ( spectre 5) de la procédure de sélection des points. Droite : spectres finaux. Les deux façons de faire la moyenne conduisent au même spectre XANES.



## Bilan :

Nous avons enregistré 12 spectres XANES pour  $\theta$  variant entre 0 et  $2\pi$  (cf. figure 4.9). Les spectres correspondants aux angles  $\theta$  et  $\theta + \pi$  doivent être identiques, mais les pics de diffraction sont différents. Cela nous permet de vérifier que le traitement de la première partie est correct en comparant les spectres deux à deux. On peut noter que les 12 spectres dont on dispose ont encore quelques petites imperfections (cf. figure 4.9). L'étape suivante va nous permettre de les éliminer.

### 4.3.2 Reconstruction de la dépendance angulaire du XANES

On utilise les 12 spectres  $Y_{\theta_k}(E_i)$  correspondant aux 12 valeurs différentes  $\theta_k$  ( $k$  varie de 1 à 12) de l'angle entre l'axe optique de l'échantillon et la polarisation  $\hat{e}$  des rayons X, pour obtenir la dépendance angulaire du XANES. On procède de la façon suivante. Pour chaque énergie  $E_i$ , on cherche  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  de telle sorte à minimiser l'erreur

$$\mathcal{E} = \sum_k (\sigma_1 + \sigma_2 \cos(2\theta_k + \phi) - Y_{\theta_k})^2.$$

$$\text{On obtient ainsi } \begin{aligned} \sigma_1 &= \frac{S_Y S_{CC} - S_C S_{YC}}{S_{CC} S_1 - S_C^2} \\ \sigma_2 &= \frac{S_{YC} S_1 - S_C S_Y}{S_{CC} S_1 - S_C^2} \end{aligned} \quad \text{avec} \quad \begin{aligned} S_1 &= \sum_k 1 \\ S_C &= \sum_k \cos(2\theta_k + \phi) \\ S_Y &= \sum_k Y_{\theta_k} \\ S_{YC} &= \sum_k Y_{\theta_k} \cos(2\theta_k + \phi) \\ S_{CC} &= \sum_k \cos^2(2\theta_k + \phi) \end{aligned}$$

Les spectres obtenus grâce à cette méthode sont représentés ci-dessous (voir figure 4.10). Les imperfections qui apparaissaient sur les spectres à l'issue de la première étape (traitement individuel de chaque spectre) ont disparu. On ne constate pas de différence entre l'émeraude synthétique et l'émeraude naturelle.

Le réglage des paramètres de fit se sont fait à la main et nous manquons encore d'expérience pour en connaître la stabilité et la transférabilité à d'autres signaux d'absorption.

### 4.3.3 Avantages et inconvénients de cette méthode

Dans cette méthode, les spectres sont enregistrés en fonction de l'énergie, à un angle donné, et on répète l'opération pour chaque angle. On voit alors quasi immédiatement les problèmes éventuels lors de l'enregistrement. Si le faisceau est arrêté subitement, l'enregistrement du spectre en cours en annulée, mais on peut le réenregistrer facilement au retour du faisceau. Le traitement des spectres par cette méthode inclut une remise à zéro des spectres avant seuil, et un fit sur l'EXAFS, ce qui permet de mieux gérer les interruptions de faisceau. Les réinjections ne dégradent pas *a priori* la qualité des spectres enregistrés. Cela n'est pas forcément le cas si on enregistre l'absorption de l'échantillon à une énergie donnée, en fonction de l'angle  $\theta$  : les mesures sont plus difficilement interprétables directement, chaque interruption du faisceau se traduira par une coupure franche à une énergie

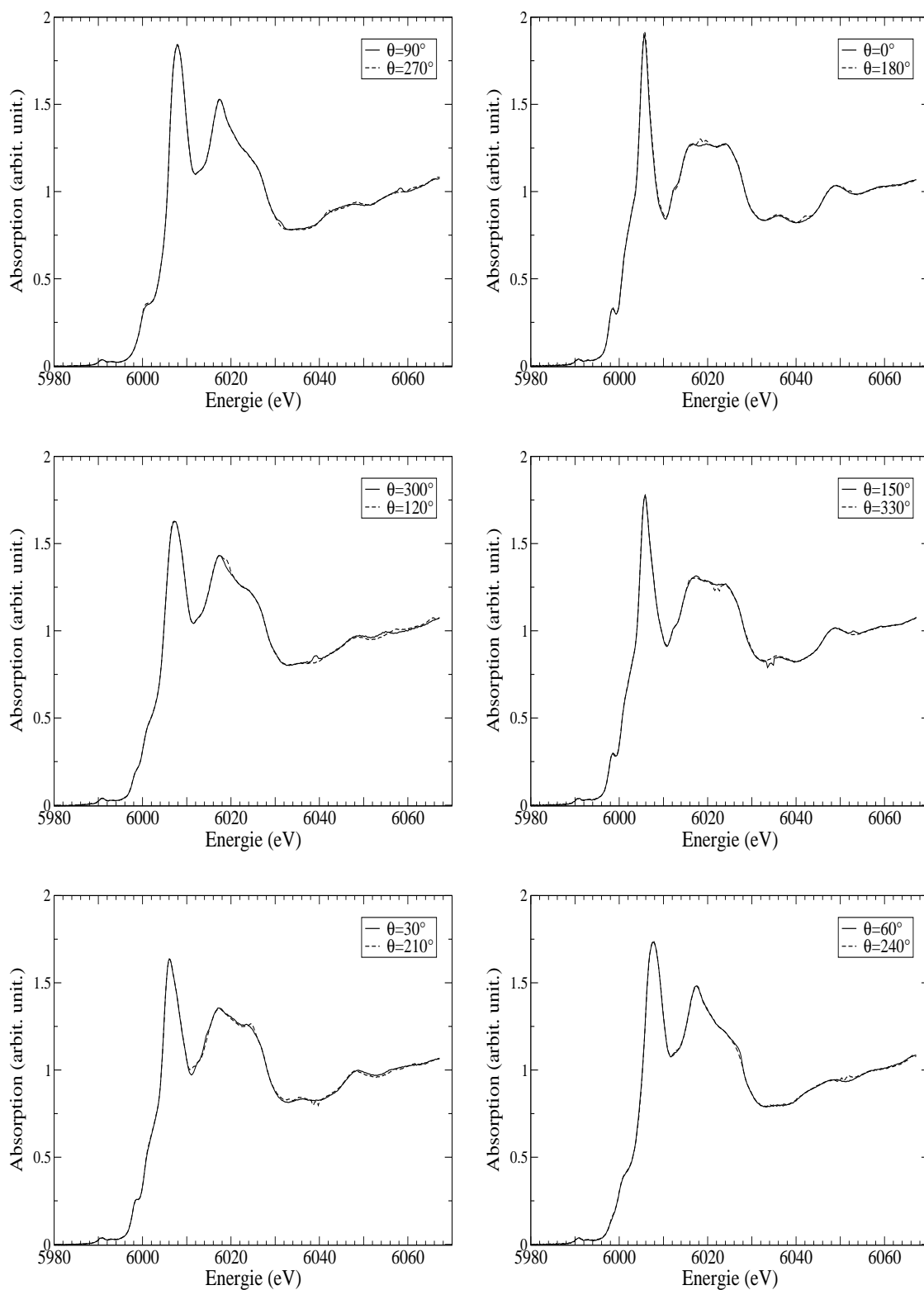


FIG. 4.9: Spectres XANES au seuil K du chrome dans l'émeraude ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ) traités individuellement à un angle  $\theta$  donné ( $\theta$  est l'angle entre l'axe optique du cristal et la polarisation des rayons X).

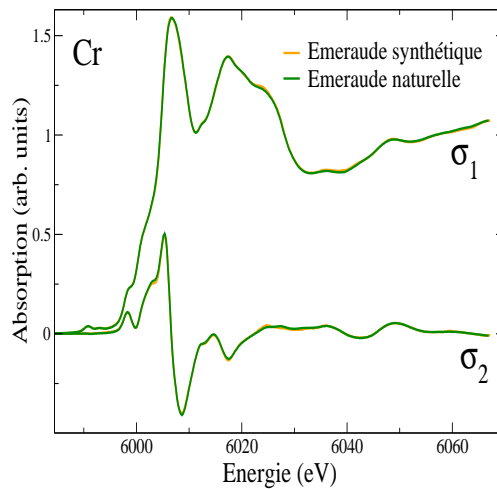


FIG. 4.10: Spectre XANES (signaux  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$ ) de l'émeraude synthétique (gris) et de l'émeraude naturelle (noir). Les spectres de l'émeraude synthétique et de l'émeraude naturelle sont superposés.

donnée, avec éventuellement des discontinuités sur le spectre, vu que le traitement de la méthode 2 ne comporte pas de recalage des spectres.

La méthode 3 permet aussi de passer moins de temps lors de l'enregistrement des spectres. L'enregistrement du XANES en 400 points en énergie, pour 200 valeurs de l'angle  $\theta$  nécessite environ douze heures de faisceau. L'enregistrement de l'EXAFS correspondant nécessite aussi une vingtaine d'heures de faisceau. Pour la méthode 3, seule une dizaine de spectres XANES est nécessaire, le temps d'enregistrement est donc divisé par 20 environ (sur le XANES), et par 1.5 au total (XANES + EXAFS).

Cependant, la méthode 3 s'applique seulement dans le cas particulier où l'on dispose d'un spectre de référence (EXAFS), de bonne qualité. La méthode 2 est très efficace pour fournir ce spectre EXAFS, et reste donc la méthode de choix pour l'enregistrement de l'EXAFS.

## Troisième partie

# Calculs de sections efficaces d'absorption



# Introduction

La spectroscopie d'absorption de rayons X dans la région XANES est très riche en informations sur la structure cristallographique et électronique, à courte et à moyenne distance, autour de l'atome absorbeur. Cette spectroscopie est particulièrement bien adaptée à l'étude des impuretés dans les minéraux, car elle est chimiquement sélective. On peut ainsi sonder spécifiquement l'environnement autour d'un ion donné. Cette spectroscopie est également non destructrice, ce qui convient pour des analyses sur des minéraux précieux. L'objectif de l'analyse XANES est d'extraire un maximum d'information à partir des spectres expérimentaux. La région XANES est le siège de processus physiques complexes, la résolution du problème inverse pour analyser directement les spectres XANES (par transformées de Fourier par exemple) n'est pas possible, contrairement au cas des spectres EXAFS. Une première piste largement utilisée pour interpréter les spectres XANES est une approche empirique, fondée essentiellement sur la comparaison de spectres entre eux. Il est possible par cette méthode d'obtenir des informations sur la coordinence, la symétrie du site de l'atome absorbeur, ainsi que sur l'organisation à moyenne distance autour de l'atome absorbeur [28, 35, 197, 196, 126]. Cependant, pour aller plus loin dans l'interprétation, il est nécessaire d'envisager des méthodes d'analyse plus sophistiquées, en ayant recours à des calculs. Le principe des méthodes numériques est le suivant : le calcul fait certaines hypothèses sur la structure du matériau (position des atomes autour de l'atome absorbeur, géométrie ou degré d'oxydation du site de l'atome absorbeur...). Si le spectre calculé est en bon accord avec le spectre expérimental, alors les hypothèses de départ sont validées. Sinon, un autre jeu d'hypothèses permettra sans doute d'obtenir un bon accord. Cette méthode d'analyse suppose que le calcul reproduise correctement le spectre XANES d'un composé connu. Nous allons détailler dans la suite quelques modèles théoriques utilisés pour calculer ces spectres d'absorption des rayons X.

L'interprétation des spectres XANES passe par le calcul de la section efficace d'absorption, rapport de l'énergie absorbée par l'échantillon sur le flux de photons incidents. C'est une fonction de la densité de probabilité de transition d'un état initial vers un état final. La section efficace d'absorption s'écrit, comme nous l'avons déjà vu au chapitre 3 (équation 3.1, page 39) :

$$\sigma(\hbar\omega) = 4\pi^2\alpha\hbar\omega \sum_f |\langle\psi_f|\mathcal{O}|\psi_i\rangle|^2\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

où  $\hbar\omega$  est l'énergie des photons incidents,  $\alpha$  est la constante de structure fine. La probabilité de transition depuis un état initial de cœur  $|\psi_i\rangle$  ayant une énergie  $E_i$  et localisé sur le site de l'atome absorbeur, vers un état final  $|\psi_f\rangle$ , d'énergie  $E_f$ , est donné par  $|\langle\psi_f|\mathcal{O}|\psi_i\rangle|^2$ ,

où  $\mathcal{O}$  est l'opérateur de transition qui rend compte de l'interaction rayonnement-matière. Le calcul de la section efficace d'absorption consiste à évaluer les termes  $|\langle\psi_f|\mathcal{O}|\psi_i\rangle|^2$  pour tous les états finals accessibles.

Il existe plusieurs théories pour calculer les fonctions d'onde des états initiaux et finals. Parmi elles, deux groupes se distinguent : (i) les théories monoélectroniques, qui reposent sur l'image d'un atome absorbeur plongé dans un solide décrit par un potentiel monoélectronique, et (ii) les théories multiélectroniques fondées sur une théorie atomique des multiplets. Aucune de ces approches n'est complètement satisfaisante. Les théories monoélectroniques font des approximations brutales sur les corrélations entre les électrons du solide et les interactions entre le trou créé lors de l'absorption des rayons X et les électrons du solide. Les théories multiélectroniques sont paramétrées et ignorent les effets des états délocalisés du solide. Cependant, ces théories sont efficaces si les approximations qu'elles utilisent sont justifiées sur le système étudié. Dans le cas d'un seuil K, l'état final  $|\psi_f\rangle$  est très délocalisé. Les interactions multiélectroniques sont faibles et un modèle monoélectronique peut être utilisé (chapitre 5). Si l'état final est très localisé sur l'atome absorbeur (cas des seuils  $L_{2,3}$  des éléments de transition), les interactions multiélectroniques sont fortes, on utilise la théorie des multiplets pour évaluer les amplitudes de transition (chapitre 6).

# Chapitre 5

## État final délocalisé

La difficulté majeure du calcul de la section efficace d'absorption réside dans le calcul des états finals  $|\psi_f\rangle$ . En effet, dans le cas d'un seuil K, le rayonnement utilisé provoque le départ d'un électron 1s de l'atome absorbeur. La fonction d'onde de l'état de cœur est très atomique, elle est déterminée en résolvant numériquement l'équation de Schrödinger en tenant compte des termes d'échange et de corrélation pour un potentiel sphérique correspondant au potentiel de la sphère atomique de l'atome absorbeur. Le calcul de la section efficace d'absorption nécessite de déterminer tous les états finals  $|\psi_f\rangle$  intervenant dans l'équation 3.1 (page 39). Pour avoir une expression plus synthétique de cette équation, on utilise la fonction de Green, qui permet de remplacer la somme sur tous les états finals par un terme unique. L'utilisation de la fonction de Green pour le calcul de la section efficace d'absorption est largement inspirée des calculs de structure de bande, et illustre bien la relation entre les calculs d'absorption de rayons X et les calculs de structure électronique [160]. La fonction de Green  $G(z)$  est définie par [76] :

$$G(z) = (E - H + i\epsilon)^{-1} = (z - H)^{-1}. \quad (5.1)$$

où  $H$  est l'Hamiltonien du système étudié,  $E = \kappa^2$  ( $\kappa$  en unités atomiques) est l'énergie associée à  $H$  en rydberg,  $\epsilon$  est un nombre infinitésimal positif,  $z = E + i\epsilon$ . La partie réelle de  $z$  est l'énergie  $E$ . L'hamiltonien du système s'écrit  $H = H_0 + V$  avec  $H_0 = -\Delta$  ( $\Delta$  est l'opérateur Laplacien) et  $V$  est le potentiel de l'amas d'atomes. On montre que [93, 34] :

$$\sum_f |\psi_f\rangle \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \langle \psi_f | = -\frac{1}{\pi} \Im[G(E)]. \quad (5.2)$$

La section efficace devient alors

$$\sigma(\hbar\omega) = -4\pi\alpha\hbar\omega \Im[\langle \psi_i | \mathcal{O}^* G(E) \mathcal{O} | \psi_i \rangle]. \quad (5.3)$$

On a ainsi remplacé la somme des amplitudes de transition sur tous les états finals par un seul terme  $\langle \psi_i | \mathcal{O}^* G(E) \mathcal{O} | \psi_i \rangle$  qu'il faut maintenant calculer. Je présente dans la suite quelques approches monoélectroniques utilisées pour cela. Mais avant d'effectuer le calcul de la section efficace d'absorption, il est nécessaire de disposer d'un modèle structural pour faire le calcul. Ce modèle est évident dans la majorité des cas, pour des calculs sur



des structures connues, étudiées par diffraction des rayons X. Dans le cas de calculs aux seuils d'éléments présents en impureté dans une matrice, l'environnement local autour de ces impuretés est modifié par rapport à la structure de la matrice pure : un calcul ou des expériences préliminaires sont nécessaires, dans le but de déterminer un modèle structural (on décrit une méthode de détermination de structures par un calcul dans la section 5.1). Ensuite, on peut passer au calcul des sections efficaces d'absorption proprement dit. On peut distinguer les méthodes qui travaillent dans l'espace direct (section 5.2) de celles qui utilisent l'espace réciproque (section 5.3). Dans l'espace direct, aucune périodicité du système n'est requise, ce qui permet de traiter simplement le cas des petites molécules, des systèmes amorphes et de prendre en compte facilement l'effet du trou sur l'atome absorbé, sans introduire d'autres effets sur les atomes équivalents. Les méthodes de l'espace réciproque sont fondées sur les méthodes utilisées pour le calcul de structures électroniques de solides. Elles sont très performantes et très utilisées aujourd'hui.

## 5.1 Détermination de structures

Dans cette section, on détaille brièvement la technique utilisée pour obtenir un modèle structural utilisable par le calcul XANES.

L'approche de Car et Parrinello (1985) [41] pour l'étude des propriétés électroniques des systèmes condensés permet d'effectuer des simulations de dynamique moléculaire sans paramètre empirique. Ici, il faut bien comprendre que cette méthode permet de relaxer la configuration électronique d'un système vers l'état fondamental, les positions des atomes du système n'étant pas fixées. L'intérêt d'un tel calcul est de faire relaxer un système, c'est-à-dire de déterminer les configurations d'énergies minimales des atomes et des électrons du système. Le chemin qui mène à cet état d'énergie minimale n'est pas pertinent : les positions intermédiaires des atomes du système (celles calculées avant d'atteindre l'état fondamental du système) n'ont pas de sens physique. On ne traite pas ici d'une vraie simulation dynamique, pour laquelle les erreurs sont contrôlées tout le long des trajectoires suivies par les atomes du système.

La méthode de Car et Parrinello est utilisée sur des systèmes pour lesquels l'approximation de Born-Oppenheimer s'applique [146]. Cette approximation considère que le mouvement des électrons est totalement découplé du mouvement des atomes, c'est-à-dire que le gap entre l'état électronique fondamental et le premier état électronique excité est plus grand que l'énergie associée au mouvement des atomes, de telle sorte que quelle que soit la position des atomes, le nuage électronique qui l'entoure soit dans son état fondamental. C'est le cas des systèmes isolants [68]. Une deuxième hypothèse consiste à traiter le mouvement des ions avec la mécanique classique. On décrit dans la suite brièvement le principe de la méthode de Car et Parrinello.

Les équations du mouvement du système sont dérivées d'un Lagrangien :

$$\mathcal{L} = 2 \sum_i^{occ} \int d\mathbf{r} \mu |\dot{\psi}_i(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E[\psi_i, \mathbf{R}_I] + 2 \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \left( \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) - \delta_{ij} \right) \quad (5.4)$$

où  $\psi_i(\mathbf{r})$  sont les fonctions d'onde électroniques,  $\mathbf{R}_I$  sont les positions des ions  $I$ ,  $M_I$  sont les masses des ions  $I$ ,  $E$  est l'énergie totale du système,  $\mu$  est un paramètre arbitraire,

qui contrôle la rapidité du calcul, et  $\Lambda_{ij}$  sont les multiplicateurs de Lagrange qui assurent l'orthonormalité des fonctions d'onde ( $\int d^3\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij}$ ). Ce Lagrangien implique les équations du mouvement suivantes :

$$\begin{cases} \mu\ddot{\psi}_i(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{2}\frac{\delta E}{\delta\psi_i^*(\mathbf{r}, t)} + \sum_j \Lambda_{ij}\psi_j(\mathbf{r}, t), \\ M_I\ddot{\mathbf{R}}_I = -\frac{\delta E}{\delta\mathbf{R}_I(t)}. \end{cases} \quad (5.5)$$

Ces équations sont ensuite résolues simultanément pour déterminer l'état final du système. Cet état final est le minimum absolu de l'énergie. Pour le trouver, on doit explorer le maximum de configurations possibles, car l'énergie du système a sans doute plusieurs minima. On utilise pour cela la méthode dite de recuit simulé (*simulated annealing*) [150]. La valeur de l'énergie cinétique classique  $K = K_e + K_I$ , où  $K_I = \frac{1}{2}\sum_I M_I\dot{\mathbf{R}}_I^2$  et  $K_e = 2\sum_i^{occ} \int d\mathbf{r} \mu |\dot{\psi}_i(\mathbf{r})|^2$  sont les énergies cinétiques classiques associées respectivement aux coordonnées des noyaux et aux paramètres électroniques, peut être reliée à la température du système, à travers les variations de  $\psi_i$  et de  $\mathbf{R}_I$ . On peut alors faire atteindre au système son état d'équilibre en amenant progressivement la température à zéro. Les degrés de liberté électroniques et nucléaires sont alors relaxés simultanément.

Les avantages majeurs de cette méthode pour la détermination de structures sont sa précision et le fait qu'elle ne nécessite aucun ajustement de paramètres à partir de données expérimentales. Cette méthode est fondée sur la théorie de la fonctionnelle de densité, elle permet de prendre en compte la polarisation en spin. Son coût en temps de calcul est néanmoins assez grand ( $\simeq 650$  heures pour la relaxation d'une cellule de 80 atomes sur un IBM eServer p690 - Regatta Power4 (Zahir à l'IDRIS)). Le code utilisé est CPMD (Car Parinello Molecular Dynamic) [97].

## 5.2 Méthodes de l'espace réel

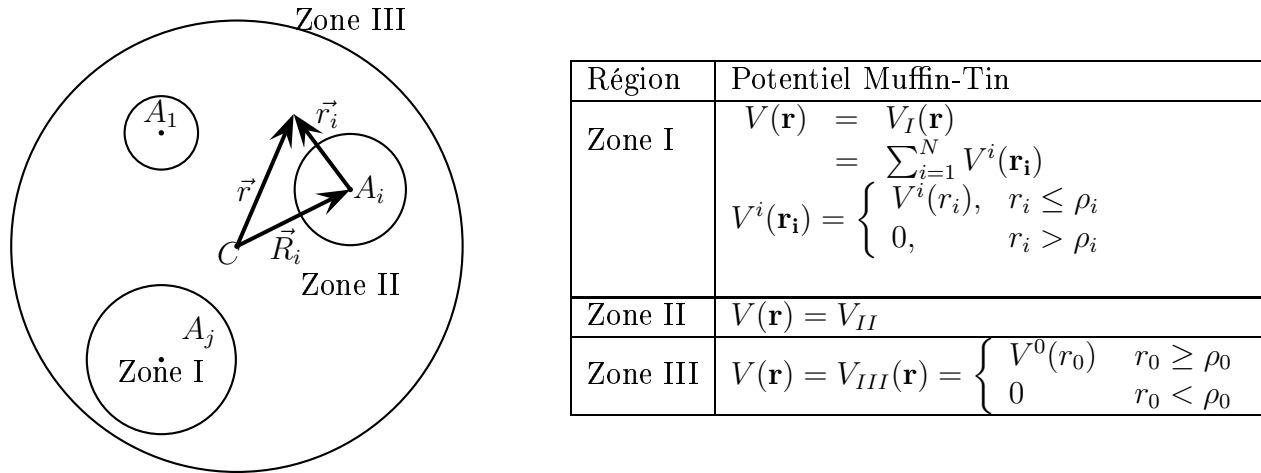
Les calculs des sections efficaces d'absorption dans l'espace réel sont très utilisés depuis les années 1980 [161]. Ces calculs utilisent généralement la théorie de la diffusion multiple, dans l'approximation *muffin-tin* (approximation sur la forme du potentiel du système étudié). De nombreux ouvrages traitent du calcul de la section efficace d'absorption par cette méthode, je me contenterai donc ici d'en rappeler les traits principaux (section 5.2.1) [84, 107, 67, 26, 34, 161, 117]. Cette méthode présente cependant de nombreuses limitations, dont la plus importante est l'utilisation de l'approximation *muffin-tin* sur la forme du potentiel du système étudié. Quelques tentatives ont dépassé cette approximation. Un exemple d'une telle amélioration est le calcul de la section efficace d'absorption par la méthode des différences finies (section 5.2.2).

### 5.2.1 Théorie de la diffusion multiple

#### Principe de la méthode

Cette méthode de calcul est fondée sur la théorie de la diffusion multiple. Elle utilise en général une approximation de la forme du potentiel  $V$ , dite approximation *muffin-*

*tin* (voir la figure 5.1). Dans ce modèle, les  $N$  noyaux atomiques sont inclus dans des sphères centrées sur chaque atome, non chevauchantes, appelées sphères atomiques ( $\Omega_i$ ), à l'intérieur desquelles le potentiel est à symétrie sphérique. Cet ensemble de sphères constitue la zone I. La sphère externe  $\Omega$  de centre  $C$  est la plus petite sphère englobant toutes les sphères atomiques. Au-delà de celle-ci (zone III), le potentiel est sphérique et tend vers 0 à l'infini. Dans la région interstitielle (zone II), le potentiel est choisi constant.


 FIG. 5.1: Potentiel de type *muffin-tin*

Le calcul de la section efficace d'absorption repose sur la construction du potentiel choisi. C'est l'étape délicate puisque plus le potentiel modèle sera proche de la réalité, plus le calcul de la section efficace aura des chances de reproduire le spectre expérimental. Sur un système donné, on calcule les densités de charges atomiques. La résolution de l'équation de Poisson conduit au potentiel électrostatique de chaque atome. Le potentiel du système résulte de la superposition de ces derniers dans tout l'espace. On rend ce potentiel sphérique : on le développe sur la base des harmoniques sphériques autour de chaque atome et seule la projection sur l'harmonique sphérique correspondant à  $\ell = 0$  et  $m = 0$  est conservée. Les potentiels atomiques sont ensuite limités autour de chaque atome dans des sphères de rayon fini. Un potentiel d'échange et de corrélation est ajouté au potentiel obtenu pour tenir compte de façon monoélectronique des répulsions coulombiennes multiélectroniques. En général, il est de type Hedin-Lundqvist [93]. Le calcul prend en compte aussi la présence du trou sur la couche  $1s$  de l'atome absorbeur. Ce trou provoque la relaxation des orbitales de l'atome absorbeur. En général, on fait l'approximation dite de "Z+1", c'est-à-dire qu'au lieu de considérer un atome constitué d'un noyau de charge  $Z$  et d'une couche  $1s$  où il manque un électron, on considère un atome dont le noyau a la charge  $Z+1$ , avec deux électrons sur la couche  $1s$ . Ainsi, les fonctions d'onde du chrome, relaxées sous l'effet du trou de cœur, sont décrites par les orbitales du manganèse, le remplissage tenant compte de deux électrons sur la couche  $1s$  et de 24 électrons au total. Le problème de l'écrantage est traité simplement en rajoutant un électron sur la couche externe.

## Quelques paramètres du calcul

Bien que le calcul de la section efficace par la méthode des différences finies soit une méthode dite *ab initio*, quelques paramètres doivent être choisis pour optimiser le calcul.

### Taille du système

La méthode *muffin-tin* est une méthode de l'espace direct. Étant donné que les ressources informatiques sont en général limitées, il faut définir un système contenant un nombre d'atomes fini, l'atome absorbeur étant placé au centre. De plus, l'environnement local exploré par l'absorption X est limité dans un domaine de quelques dizaines d'Ångström [161], à cause de la durée de vie finie du trou et des diffusions inélastiques du photoélectron. Le spectre XANES calculé doit alors converger avec le nombre d'atomes inclus dans le système. Cette convergence dépend du paramètre d'élargissement utilisé dans le calcul, qui prend en compte la durée de vie finie du photoélectron [107]. Il est fréquent d'effectuer des calculs de section efficace sur des systèmes de taille croissante, ce qui permet de déterminer la région explorée par le photoélectron [166, 40, 176].

### Rayon des sphères *muffin-tin*

Le choix du rayon *muffin-tin* est important, car il conditionne directement le potentiel utilisé dans le calcul. Étant donné que c'est dans la région interstitielle que le potentiel est le plus mal décrit, le choix de sphères jointives, qui minimisent la dimension de la région interstitielle, n'est pas surprenant. L'utilisation de sphères se recouvrant les unes les autres permet de réduire encore plus les zones mal décrites dans le cas de structures peu compactes, avec des atomes de tailles différentes. De plus, considérer un recouvrement des sphères peut donner une meilleure image des liaisons entre atomes lorsque celles-ci ont un fort caractère covalent, mais cela pose des problèmes de convergence de la théorie [34, 37]. Les approches les plus fréquentes pour choisir les rayons des sphères atomiques sont les suivantes :

- Des approches empiriques fondées sur les rayons ioniques, métalliques, covalents ...
- Les rayons peuvent être choisis pour minimiser les discontinuités du potentiel aux frontières entre la zone de la sphère atomique (Zone I) et la zone interstitielle (Zone II) [202].
- Le critère proposé par Norman impose que la charge englobée dans chaque sphère atomique soit proportionnelle au numéro atomique de chaque atome [142].

### Densités électroniques des atomes

Le potentiel est calculé à partir de l'équation de Poisson par superposition des densités électroniques. L'approche la plus fréquente consiste à utiliser des densité d'états atomiques, d'atomes neutres [129]. En général, on utilise des tables de densités électroniques atomiques : celles de Clementi et Roetti [44], celles de Herman et Skillman [95].

En résumé, la méthode décrite ici fait une approximation importante sur la forme du potentiel utilisé. Les discontinuités entre la zone interstitielle et la zone des sphères atomiques, le fait que cette méthode ne soit pas adaptée à tous les systèmes (solides peu

compacts par exemple), sont des limitations immédiates de ce type de calcul. D'autres méthodes ont alors été développées pour améliorer la description du potentiel du système utilisé. Au cours des années 1990, D. Foulis *et al.* ont développé un code de calcul de diffusion multiple dans l'espace réel qui utilise un potentiel monoélectronique total ou non *muffin-tin* (code CNTSHX) [139, 61, 62]. Une autre voie que celle utilisant la théorie de la diffusion multiple peut être envisagée pour s'affranchir de l'approximation *muffin-tin*. En effet, il est possible de discrétiser l'équation de Schrödinger et de la résoudre pour obtenir les états finals intervenant dans l'expression de la section efficace d'absorption. Dans la suite, je présente un exemple d'une telle méthode, qui prend en compte le potentiel total du système, sans approximation sur sa forme (méthode des différences finies).

## 5.2.2 Un calcul en potentiel total : méthode des différences finies

Cette méthode numérique a été développée pour s'affranchir de la forme *muffin-tin* du potentiel. Elle a été implantée par Y. Joly [102, 101, 100] à la fin des années 1990. Cette méthode utilise une décomposition de l'espace en trois zones : une zone extérieure entourant l'amas d'atomes qui nous intéresse (analogue à la zone III de la méthode *muffin-tin*), une zone interstitielle et une zone atomique composée de sphères très petites, beaucoup plus petites que les sphères *muffin-tin* entourant chaque atome (en général, le rayon de ces sphères est inférieur à 0.65 Å [102], alors qu'en général, le rayon des sphères *muffin-tin* est de l'ordre de 1 Å). Dans la région extérieure, le potentiel est défini constant. Dans la région des sphères atomiques, le potentiel est à symétrie sphérique. Le calcul des fonctions d'onde de l'état final dans ces deux régions ne pose pas de problème particulier. Dans la zone interstitielle, la forme complexe du potentiel est discrétisée. On effectue ainsi un maillage de l'espace et on discrétise l'équation de Schrödinger sur chacun des nœuds du réseau. Cette équation est résolue par la technique des différences finies. Le potentiel est donc bien mieux décrit par cette méthode, puisque il n'y a pas d'hypothèse sur sa forme géométrique. Sur la figure 5.2, on peut se rendre compte des différences entre les potentiels considérés dans le cas du rutile ( $\text{TiO}_2$ ) avec la méthode *muffin-tin* et celle des différences finies.

Dans le cadre de la méthode des différences finies, la qualité du calcul est relativement indépendante du rayon des sphères, si celles-ci sont assez petites, ce qui est en général le cas (le rayon est inférieur à 0.65 Å [102]). Le temps nécessaire à un calcul avec la méthode des différences finies est lié au nombre de points du maillage : plus le maillage est serré, plus le potentiel est décrit précisément et plus le calcul est précis. En général, un calcul XANES est effectué avec un maillage tel que la distance inter-points est 0.25 Å [102]. Le calcul d'un spectre XANES est relativement coûteux en temps de calcul, ce qui constitue l'inconvénient majeur de cette approche ( $\simeq$  200-250 heures pour obtenir le spectre XANES d'un système contenant une centaine d'atomes, sur une machine vectorielle NEC SX-5 telle que Uqbar à l'IDRIS).

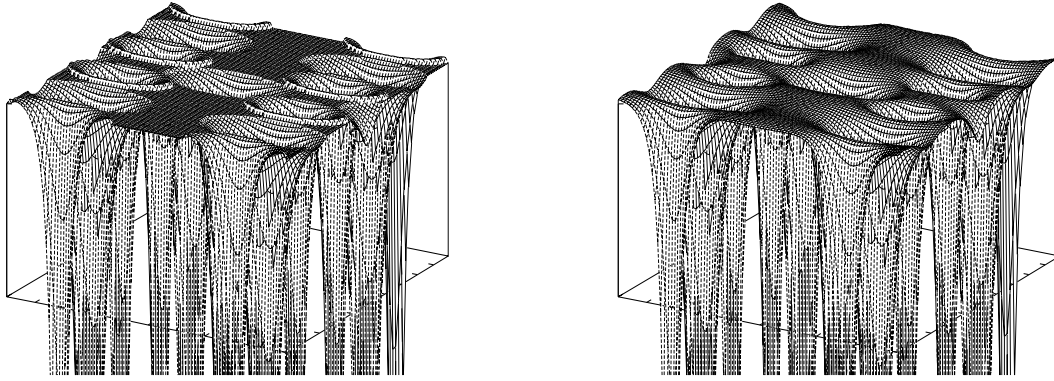


FIG. 5.2: Comparaison du potentiel de  $\text{TiO}_2$  (plan (110)) pris en compte dans le calcul *muffin-tin* (à gauche) et dans celui des différences finies (à droite). On s'aperçoit que le potentiel dans la région interstitielle est très mal décrit dans le cas *muffin-tin*, avec présence de discontinuités entre les sphères atomiques et la région interstitielle. C'est pour cette raison qu'on utilise en général des sphères *muffin-tin* assez larges, voire même du recouvrement entre les sphères, pour réduire cette zone dans laquelle le potentiel est mal décrit.

### 5.2.3 Comparaison du calcul de la section efficace d'absorption par les méthodes *muffin-tin* et différences finies

On a calculé la section efficace d'absorption au seuil K du chrome dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) par la méthode de diffusion multiple dans l'approximation *muffin-tin* et par la méthode des différences finies. On a testé deux modèles structuraux pour le rubis. Le premier modèle, appelé modèle structural non relaxé, a exactement la même structure que  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , un atome de chrome se substituant exactement à un atome d'aluminium. Le second modèle, appelé modèle structural relaxé, est le résultat d'un calcul de minimisation d'énergie. Une présentation détaillée de ce calcul est donnée dans la section 7.1.2 (page 122) du chapitre 7 de la partie IV. Les différences structurales entre les deux modèles sont petites (cf. tableau 7.2, page 123). En effet, on montre dans la partie IV, section 7.1.4, page 136 que la relaxation est très locale et concerne principalement les premiers voisins de l'atome de chrome. Les atomes situés au-delà de la sphère de coordination du chrome ne subissent quasiment pas l'influence de l'impureté. Le chrome en impureté présent dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) tend à imposer le site qu'il occupe dans l'eskolaïte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), de telle sorte que les distances des Cr-O des premiers voisins du chrome dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) sont assez proches des distances Cr-O dans l'eskolaïte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Le calcul du seuil K en utilisant chacun des deux modèles structuraux peut nous permettre de valider l'un des deux modèles (relaxé ou non relaxé), si l'accord entre le spectre expérimental et le spectre calculé est bon.

Le calcul avec la méthode *muffin-tin* a été effectué sur un système contenant 150 atomes, avec les densités d'états de Clementi et Roetti [44] pour les atomes, que l'on a choisis neutres. Le trou sur l'orbitale 1s est pris en compte par l'approximation "Z+1". Les rayons *muffin-tin* sont choisis pour minimiser les discontinuités entre la zone des sphères

atomiques et la zone interstitielle. Le calcul avec la méthode des différences finies a été effectué sur un système de 100 atomes <sup>15</sup>, en utilisant les densités d'états d'atomes neutres de Clementi et Roetti [44]. Le maillage est tel que la distance entre les points du maillage est 0.25 Å. Ces calculs (méthode de la diffusion multiple dans l'approximation *muffin-tin* et méthode des différences finies) ont été réalisés grâce au code FDMNES développé par Y. Joly [102, 101].

Les résultats sont représentés sur la figure 5.3. Ces calculs n'ont pas été convolués, et ne tiennent donc pas compte de la durée de vie finie du trou  $1s$ , de la diffusion inélastique du photoélectron et de la largeur instrumentale. En effet, l'objectif d'un tel calcul était de mettre en évidence les différences entre les sections efficaces calculées en utilisant les modèles structuraux relaxé et non relaxé. On remarque que les deux calculs reproduisent globalement les structures principales du spectre XANES expérimental. Cependant, la forme des structures, ainsi que la position et l'intensité de certains pics, sont très mal reproduites. Le calcul en différences finies est beaucoup plus proche du spectre expérimental. Cependant, les intensités relatives des pics ne sont pas conformes à celles du spectre expérimental. Le dédoublement du pic vers 6011 eV n'est pas reproduit par le calcul. Ces calculs ne permettent pas du tout de trancher sur la validité du modèle structural utilisé. En effet, les différences entre le calcul effectué à partir du modèle structural non relaxé et celui effectué à partir du modèle structural relaxé sont plus petites que les différences entre un calcul et l'expérience. Ces calculs ne permettent donc pas dans notre cas de faire une analyse structurale fine.

La différence essentielle entre le calcul de diffusion multiple dans l'approximation *muffin-tin* et le calcul non *muffin-tin* des différences finies est la description de la région interstitielle. La différence entre le calcul et l'expérience fait apparaître les insuffisances de ces méthodes. Dans les deux cas, le potentiel est calculé par une superposition des densités atomiques d'atomes neutres, le trou est pris en compte par l'approximation "Z+1", le potentiel n'est pas calculé de façon autocohérente et ne prend pas en compte la polarisation en spin. La polarisation en spin est pourtant nécessaire dans le calcul de la relaxation autour du chrome dans la structure  $Al_2O_3$ .

Le spectre XANES au seuil K d'un élément est l'image de la densité d'états  $p$  vide sur cet élément en présence d'un trou  $1s$  (cf. référence [35]). Il existe des méthodes performantes pour calculer la structure électronique dans les solides. Ces méthodes utilisent en général la théorie de la fonctionnelle de la densité, et sont autocohérentes. Dans la suite, je détaille le calcul de sections efficaces d'absorption par une telle méthode.

### 5.3 Une méthode de l'espace réciproque utilisant un potentiel total et autocohérent pour décrire le système.

Dans cette partie, je détaille une approche de calcul de sections efficaces d'absorption qui s'appuie sur une des nombreuses méthodes de calcul de structure électronique de so-

<sup>15</sup>Il est nécessaire ici de faire un compromis entre la taille du système traité et le temps du calcul.

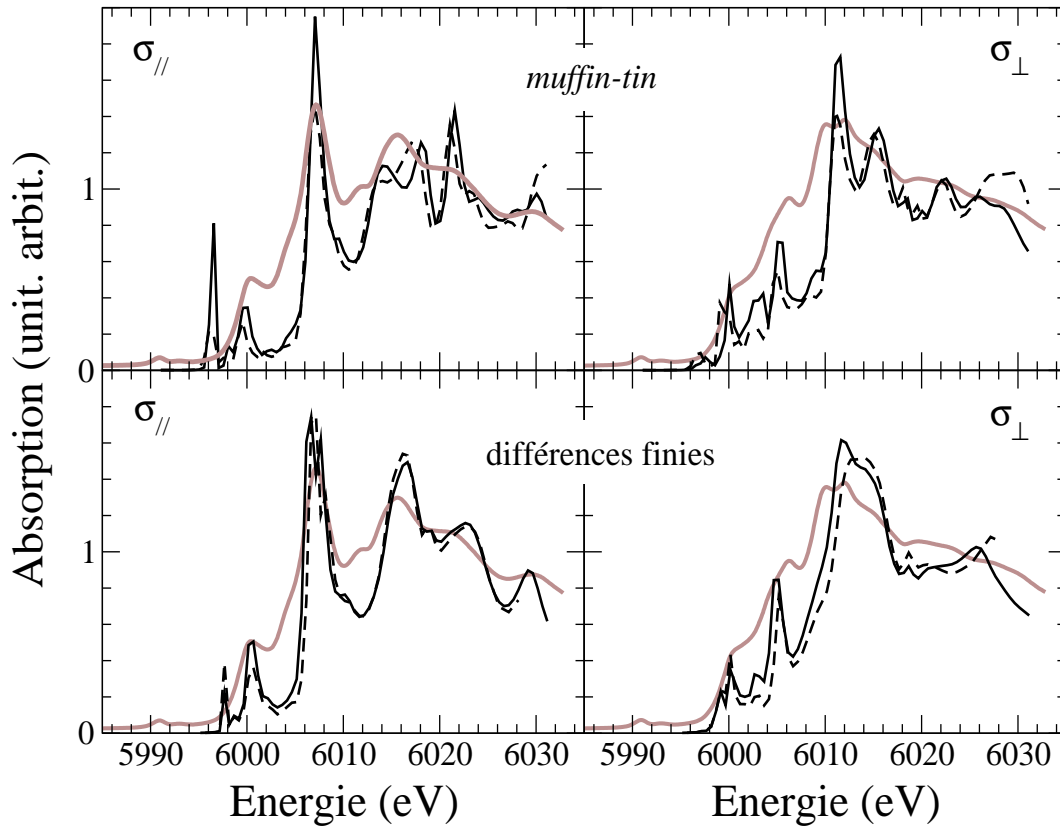


FIG. 5.3: Calcul de la section efficace d'absorption d'un cluster de rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) par la méthode *muffin-tin* (haut) et la méthode des différences finies (bas). Les sections efficaces  $\sigma_{//}$  (gauche) et  $\sigma_{\perp}$  (droite) sont présentées. Le calcul utilisant le modèle structural relaxé est en traits pleins, le calcul utilisant le modèle structural non relaxé est en traits pointillés. Les spectres expérimentaux sont en gris.

lides. Ces méthodes tiennent généralement compte du potentiel total du système cristallin ou moléculaire considéré, et fournissent un calcul précis et autocohérent des densités de charge électronique du système. Elles utilisent souvent des conditions aux limites périodiques tirant parti des symétries éventuelles des solides étudiés : toutes les sommes sur l'ensemble des atomes peuvent alors être réduites par des sommes sur les atomes situés dans une plus petite zone, contenant toutes les informations du solide. Ces méthodes sont en général fondées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dans l'approximation de la densité locale, l'état fondamental du système est donc bien décrit [74, 67, 146, 80]. Dans la suite, on va utiliser un tel code de calcul pour calculer les sections efficaces d'absorption (code PARATEC [152]).

Malgré tout, il existe plusieurs difficultés à résoudre avant de pouvoir implanter le calcul de la section efficace d'absorption dans un tel code de calcul. La première difficulté rencontrée est le fait que la méthode de calcul sur laquelle on veut se fonder utilise des conditions aux limites périodiques. Comment tenir compte de la présence du trou sur



l'atome absorbeur? Il suffit pour cela de créer une supercellule <sup>16</sup>. Prenons l'exemple du calcul du seuil K de l'aluminium dans le corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). La cellule unitaire rhomboédrique est représentée sur la figure 5.4 (gauche). Si on calcule le seuil K, un des atomes d'aluminium de cette cellule est l'atome absorbeur, et se distingue alors des autres atomes d'aluminium de la cellule unitaire (figure 5.4, milieu), ce qui, du fait de la périodicité, introduit des atomes absorbeurs dans chaque cellule équivalente. Pour éviter d'avoir deux atomes absorbeurs trop proches, la solution est d'envisager une supercellule (figure 5.4, droite), qui soit suffisamment grande pour que deux atomes absorbeurs de deux cellules jointives n'interagissent pas. Grâce à l'utilisation de supercellules, il est possible de prendre en compte de façon satisfaisante le trou de cœur sur l'atome absorbeur dans les codes de calcul de structures électroniques travaillant dans l'espace réciproque pour calculer les spectres XANES <sup>17</sup>.

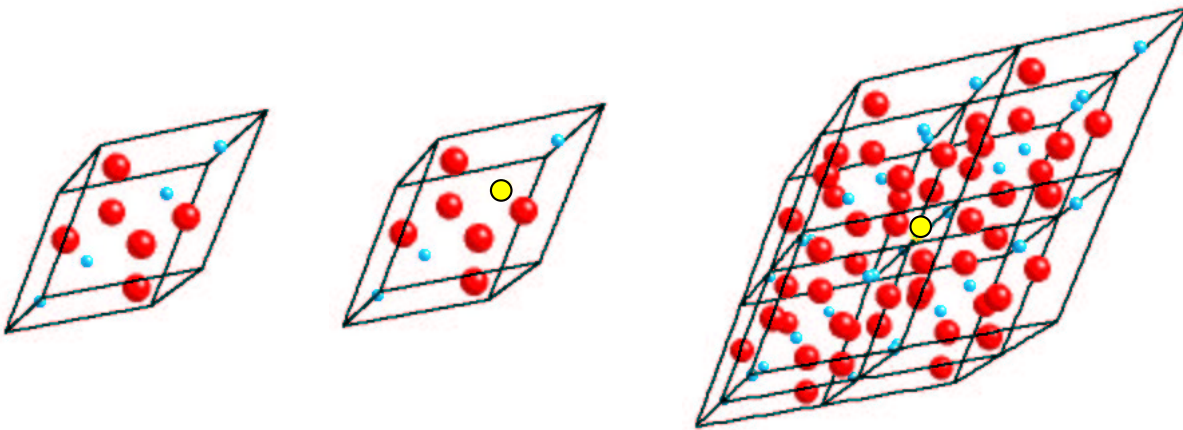


FIG. 5.4: Gauche : cellule rhomboédrique unitaire de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , contenant 4 atomes d'aluminium (petites sphères) et 6 atomes d'oxygène (grosses sphères). Milieu : supercellule  $1 \times 1 \times 1$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , contenant 1 atome absorbeur d'aluminium (sphère grise), 3 atomes d'aluminium (petites sphères) et 6 atomes d'oxygène (grosses sphères). Droite : supercellule  $2 \times 2 \times 2$  constituée de 8 cellules unitaires. Cette supercellule contient alors 1 atome absorbeur d'aluminium (sphère grise), 31 atomes d'aluminium (petites sphères) et 48 atomes d'oxygène (grosses sphères).

Il existe une autre difficulté à résoudre avant de calculer des sections efficace d'absorption avec des codes de calcul de structures électroniques de solides. En effet, ces codes (c'est le cas du code PARATEC) utilisent pour certains des *pseudopotentiels* [46, 67, 146, 158] pour traiter plus rapidement des systèmes de taille importante (jusqu'à une centaine d'atomes). Les *pseudopotentiels* ont été créés en partant du constat que les fonctions d'onde ont des comportements très différents en fonction de la région dans laquelle on les considère :

<sup>16</sup>On remarquera ici que le fait de construire une supercellule pour prendre correctement en compte le trou de cœur sur l'atome absorbeur est la même démarche que celle visant à construire une supercellule pour prendre correctement en compte une impureté isolée dans un cristal (cf. section 7.1.2, page 122).

<sup>17</sup>Il est possible également de ne pas prendre en compte le trou de cœur sur l'atome absorbeur et de travailler avec des cellules unitaires. Les effets du trou sont parfois négligeables : seuils K du sélénium et  $L_1$  de l'indium dans  $\text{CuInSe}_2$  [11], seuil K du fer dans la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) [36]. Cependant, en toute rigueur, il faut décrire les effets du trou profond. Ces effets sont parfois cruciaux : seuil K du cuivre dans  $\text{CuInSe}_2$  [11], seuil K du silicium dans le quartz  $\alpha$  ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ) [183].

elles présentent des variations très rapides proche du noyau alors qu'elles ont un comportement monotone plus loin de celui-ci. Par exemple, les fonctions d'onde  $3s$  doivent être orthogonales aux fonctions d'onde  $1s$  et  $2s$ . Leurs parties radiales présentent alors deux nœuds : elles oscillent beaucoup près du cœur. Si on utilise la description en ondes planes, une bonne description des fonctions d'onde nécessite alors de prendre en compte un très grand nombre d'ondes planes pour bien décrire leur comportement près du noyau. Les *pseudopotentiels* sont créés pour contourner ce problème. Les électrons sont répartis entre les électrons de valence et les électrons de cœur<sup>18</sup>. Les électrons de valence sont les électrons des couches les plus externes qui interviennent dans la liaison chimique. Les électrons de cœur sont les électrons des couches internes, plus proches du noyau et donc peu sensibles à l'environnement chimique de l'atome, ils peuvent être considérés comme gelés. On a alors un ion rigide formé du noyau et des électrons de cœur, en interaction avec les électrons de valence. En plus de ce découpage en électrons de cœur et de valence, l'idée des *pseudopotentiels* est de construire des potentiels pour les électrons de valence de telle sorte que les *pseudofonctions* d'onde associées varient le moins possible dans la région de cœur. Ces *pseudopotentiels* remplacent le potentiel *all electron* et ont les caractéristiques suivantes :

- Les valeurs propres de l'hamiltonien construit à partir des *pseudopotentiels* doivent être les mêmes que les valeurs propres de l'hamiltonien *all electron* (pour les énergies des états de valence).
- À l'extérieur de la région de cœur, les fonctions d'onde *pseudo* et *all electron* coïncident.

Les *pseudopotentiels* que nous avons utilisés conservent la norme (*norm conserving*), c'est-à-dire qu'ils sont tels que la densité électronique à l'intérieur de la région de cœur est identique pour les fonctions d'onde *pseudo* et *all electron*<sup>19</sup>. Ils sont du type Troullier-Martins [190] dans nos calculs des sections efficaces d'absorption. Sur la figure 5.5 sont représentés la fonction d'onde  $3p$  du titane (haut), ainsi que les potentiels *pseudo* et *all electron* correspondants. On observe le lissage de la fonction d'onde  $\phi(r)$ , qui n'a plus de nœuds dans la région de cœur. Au-delà de cette région de cœur, les fonctions d'onde et potentiels associés *pseudo* et *all electron* coïncident.

L'utilisation des *pseudopotentiels* permet de représenter correctement la liaison chimique (la partie des fonctions d'ondes qui est intéressante pour décrire la liaison chimique se trouve en dehors de la région des nœuds [179]). De plus, du fait de la simplification des calculs qu'elle induit, elle permet d'aborder des systèmes de taille importante. Néanmoins, comme on modifie le potentiel dans la région proche des noyaux, il n'est plus possible d'avoir accès aux propriétés des grandeurs dépendant des fonctions d'onde électroniques dans la région du cœur. Or, dans le cas du calcul de spectres XANES, il est essentiel d'avoir une bonne description des fonctions d'onde de l'état initial et final dans la région proche du noyau de l'atome absorbeur. Un calcul de spectre XANES utilisant des *pseudopotentiels* semble alors impossible. Dans la suite, je présente une méthode qui permet de reconstruire les fonctions d'onde *all electron* à partir des *pseudofonctions* d'onde

<sup>18</sup>Attention, cette séparation n'est pas forcément celle utilisée par les chimistes, c'est-à-dire qu'elle ne suit pas forcément la notion de valence des chimistes.

<sup>19</sup>Pour plus de détails concernant la construction des *pseudopotentiels*, voir la référence [66].

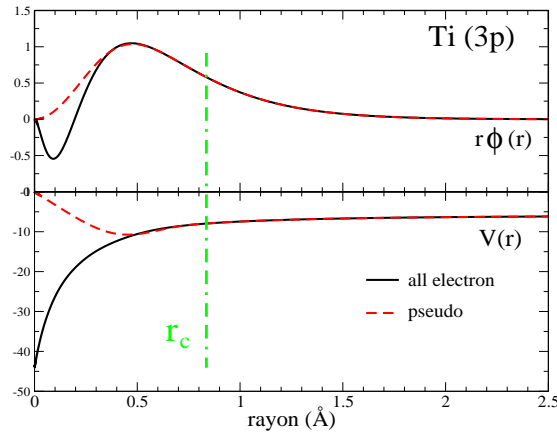


FIG. 5.5: Fonction d'onde (haut) et potentiel (bas) associé *pseudo* et *all electron* du titane correspondant à  $\ell = 1$ .

(section 5.3.1). Puis je détaille la façon dont a été implanté le calcul de la section efficace d'absorption (section 5.3.2). Les paramètres du calcul sont choisis pour obtenir la convergence (cette notion sera définie à la section 5.3.3). Le calcul dans l'approximation dipolaire et quadrupolaire électrique est ensuite validé sur l'exemple du seuil K du titane dans le rutile ( $\text{TiO}_2$ ) dans la section 5.3.4.

### 5.3.1 Éléments de théorie pour le calcul de la section efficace d'absorption

Dans ce paragraphe, on va exprimer la section efficace d'absorption utilisant la fonction de Green (équation 3.1, page 39) dans le formalisme des *pseudopotentiels*. Pour cela, on exprime la probabilité de transition  $|M_{\psi_i \rightarrow \psi_f}|^2$  depuis un état initial de cœur  $\psi_i$  ayant une énergie  $E_i$  et localisé sur le site de l'atome absorbeur, vers un état final  $\psi_f$ , d'énergie  $E_f$ . La section efficace d'absorption s'écrit alors dans l'approche monoélectronique :

$$\sigma(\hbar\omega) = 4\pi^2\alpha\hbar\omega \sum_f |M_{i \rightarrow f}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (5.6)$$

où  $\hbar\omega$  est l'énergie des photons incidents,  $\alpha$  la constante de structure fine et  $|M_{\psi_i \rightarrow \psi_f}|^2$  est donnée par :  $|M_{i \rightarrow f}|^2 = |\langle \psi_f | \mathcal{O} | \psi_i \rangle|^2$ , où  $\mathcal{O}$  est un opérateur de transition qui couple les états initial et final.

Blöchl [17], dans le cadre de la théorie PAW (*projector augmented waves*) a montré qu'il est possible de reconstruire la réponse d'un opérateur *all electron* à partir de calculs utilisant des *pseudopotentiels*. Pour cela, il introduit un opérateur linéaire et inversible  $\mathcal{T}$  qui fait le lien entre les fonctions d'onde  $|\tilde{\psi}_f\rangle$  *pseudo* et  $|\psi_f\rangle$  *all electron* :

$$|\psi_f\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\psi}_f\rangle. \quad (5.7)$$

Étant donné qu'on va exploiter les caractéristiques de types d'atomes particuliers, on considère  $\mathcal{T}$  comme une transformation qui diffère de l'identité par une somme de contributions locales  $\hat{\mathcal{T}}_{\mathbf{R}}$ , centrées sur chaque atome :

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_{\mathbf{R}} \hat{\mathcal{T}}_{\mathbf{R}}. \quad (5.8)$$

Chaque contribution locale  $\hat{\mathcal{T}}_{\mathbf{R}}$  agit à l'intérieur une région  $\Omega_{\mathbf{R}}$  entourant chaque atome. Cela implique que les fonctions d'onde *pseudo* et *all electron* coïncident en dehors de ces régions  $\Omega_{\mathbf{R}}$ . Les termes locaux  $\hat{\mathcal{T}}_{\mathbf{R}}$  sont définis pour chaque région  $\Omega_{\mathbf{R}}$  en précisant les fonctions cibles  $|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle$  de la transformation  $\mathcal{T}$  pour une base de fonctions initiales  $|\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle$  :  $|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle = (1 + \hat{\mathcal{T}}_{\mathbf{R}})|\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle$  dans  $\Omega_{\mathbf{R}}$ . On appelle les fonctions  $|\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle$  fonctions d'onde partielles *pseudo* et on appelle les fonctions cibles  $|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle$  fonctions d'onde partielles *all electron*. Les fonctions d'onde partielles *all electron* sont de type atomique, on peut les choisir comme les solutions de l'équation de Schrödinger radiales pour l'atome isolé, que l'on orthogonalise aux états de cœur si nécessaire. L'indice  $n$  correspond aux nombres quantiques  $(l, m)$  et à un nombre supplémentaire utilisé s'il y a plus d'un projecteur par canal  $(l, m)$ . Pour chaque fonction d'onde partielle *all electron*, on choisit une fonction d'onde partielle *pseudo*, qui est identique à la fonction d'onde *all electron* en dehors de  $\Omega_{\mathbf{R}}$  et qui forme une "base complète" dans  $\Omega_{\mathbf{R}}$ . Dans la suite, on donne une expression plus compacte pour la transformation  $\mathcal{T}$ .

Dans chaque région  $\Omega_{\mathbf{R}}$ , chaque fonction d'onde *pseudo*  $|\tilde{\psi}\rangle$  peut s'exprimer en fonction des fonctions d'ondes partielles  $|\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle$  (les  $|\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle$  forment une "base complète" pour  $|\tilde{\psi}\rangle$  dans  $\Omega_{\mathbf{R}}$ ) :

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_{\mathbf{R},n} |\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle c_{\mathbf{R},n} \quad \text{dans } \Omega_{\mathbf{R}} \quad (5.9)$$

Étant donné que  $|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle$ , la fonction d'onde *all electron* correspondante est de la forme (les  $|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle$  forment une base complète pour  $|\psi\rangle$  dans  $\Omega_{\mathbf{R}}$ ) :

$$|\psi\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\psi}\rangle = \sum_{\mathbf{R},n} |\phi_{\mathbf{R},n}\rangle c_{\mathbf{R},n} \quad \text{dans } \Omega_{\mathbf{R}} \quad (5.10)$$

avec le même coefficient  $c_{\mathbf{R},n}$  dans les deux expressions. On peut alors exprimer la fonction d'onde *all electron* comme :

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle - \sum_{\mathbf{R},n} |\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle c_{\mathbf{R},n} + \sum_{\mathbf{R},n} |\phi_{\mathbf{R},n}\rangle c_{\mathbf{R},n} \quad (5.11)$$

On choisit ces coefficients  $c_{\mathbf{R},n}$  comme des produits scalaires :

$$c_{\mathbf{R},n} = \langle \tilde{p}_{\mathbf{R},n} | \tilde{\psi} \rangle \quad (5.12)$$

Les fonctions *pseudo*  $\langle \tilde{p}_{\mathbf{R},n} |$  sont appelées projecteurs<sup>20</sup>. Il y a exactement un projecteur correspondant à chaque fonction d'onde partielle *pseudo*. Les projecteurs doivent remplir

<sup>20</sup>Un projecteur  $p$  est un endomorphisme d'espace vectoriel tel que  $p^2 = p$ . Ici, ce qui est appelé projecteur ( $\langle \tilde{p}_{\mathbf{R},n} |$ ) est en fait une forme linéaire.

la condition  $\sum_{\mathbf{R},n} |\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle \langle \tilde{p}_{\mathbf{R},n}| = 1$  dans  $\Omega_{\mathbf{R}}$ . Cela implique que  $\langle \tilde{p}_{\mathbf{R},n} | \tilde{\phi}_{\mathbf{R}',n'} \rangle = \delta_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} \delta_{n,n'}$  dans  $\Omega_{\mathbf{R}}$ . On choisit des projecteurs localisés dans les régions  $\Omega_{\mathbf{R}}$  pour que les projecteurs  $\tilde{p}_{\mathbf{R},n}$  soient nuls en dehors de  $\Omega_{\mathbf{R}}$ .

En résumé, l'opérateur linéaire  $\mathcal{T}$  s'écrit :

$$\mathcal{T} = \mathbf{1} + \sum_{\mathbf{R},n} [|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle - |\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle] \langle \tilde{p}_{\mathbf{R},n}|. \quad (5.13)$$

Quelle que soit la fonction d'onde *pseudo*  $|\tilde{\psi}\rangle$ , les  $|\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle$  forment une base complète pour  $|\tilde{\psi}\rangle$  dans  $\Omega_{\mathbf{R}}$ . De même, les  $|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle$  forment une base complète pour  $|\psi\rangle$  dans  $\Omega_{\mathbf{R}}$ . En particulier, quelle que soit la fonction  $\langle \mathbf{r} | \chi_{\mathbf{R}} \rangle$  centrée sur le site atomique  $\mathbf{R}$  et égale à zéro en dehors de  $\Omega_{\mathbf{R}}$ , on a :

$$\sum_n \langle \tilde{\psi} | \tilde{p}_{\mathbf{R},n} \rangle \langle \tilde{\phi}_{\mathbf{R},n} | \chi_{\mathbf{R}} \rangle = \langle \tilde{\psi} | \chi_{\mathbf{R}} \rangle. \quad (5.14)$$

On va maintenant appliquer le formalisme précédent au calcul de la section efficace d'absorption. À partir des équations 5.7 et 5.13, on montre que  $M_{i \rightarrow f}$  devient :

$$\begin{aligned} M_{\psi_i \rightarrow \psi_f} &= \langle \psi_f | \mathcal{O} | \psi_i \rangle \\ &= \langle \tilde{\psi}_f | \mathcal{O} | \psi_i \rangle + \sum_{\mathbf{R},n} [ \langle \phi_{\mathbf{R},n} | \mathcal{O} | \psi_i \rangle - \langle \tilde{\phi}_{\mathbf{R},n} | \mathcal{O} | \psi_i \rangle ] \langle \tilde{\psi}_f | \tilde{p}_{\mathbf{R},n} \rangle. \end{aligned} \quad (5.15)$$

La fonction d'onde de l'état initial  $\langle \mathbf{r} | \psi_i \rangle$  est localisée sur le site de l'atome absorbeur  $\mathbf{R}_a$ , seul le terme  $\mathbf{R}_a$  est à prendre en compte dans les sommes. En conséquence,  $\langle \mathbf{r} | \mathcal{O} | \psi_i \rangle$  vaut zéro en dehors de  $\Omega_{\mathbf{R}_a}$ . En utilisant les équations 5.14 et 5.15, on montre que :

$$\begin{aligned} M_{\psi_i \rightarrow \psi_f} &= \langle \psi_f | \mathcal{O} | \psi_i \rangle \\ &= \sum_n \langle \phi_{\mathbf{R}_a,n} | \mathcal{O} | \psi_i \rangle \langle \tilde{\psi}_f | \tilde{p}_{\mathbf{R}_a,n} \rangle \\ &= \langle \psi_f | \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_a} \rangle \end{aligned} \quad (5.16)$$

où on a introduit la grandeur  $|\tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_a}\rangle$  définie par :

$$|\tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_a}\rangle = \sum_n |\tilde{p}_{\mathbf{R}_a,n}\rangle \langle \phi_{\mathbf{R}_a,n} | \mathcal{O} | \psi_i \rangle. \quad (5.17)$$

On peut alors récrire la section efficace d'absorption (équation 5.6) en utilisant l'expression 5.16 pour  $M_{\psi_i \rightarrow \psi_f}$  :

$$\sigma(\hbar\omega) = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_f |\langle \tilde{\psi}_f | \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_a} \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (5.18)$$

L'expression de la section efficace d'absorption de l'équation 5.18 contient une somme sur tous les états finals, ce qui est assez long à calculer. Comme précédemment (cf. page

63), la réécriture de cette section efficace d'absorption grâce à la fonction de Green va rendre cette expression plus compacte :

$$\sum_f |\tilde{\psi}_f\rangle \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \langle \tilde{\psi}_f | = -\frac{1}{\pi} \Im[\tilde{G}(E)] \quad (5.19)$$

avec

$$\tilde{G}(E) = (E - \tilde{H} + i\gamma)^{-1}. \quad (5.20)$$

Dans l'équation 5.20,  $\tilde{G}(E)$  est l'opérateur de Green associé au *pseudo* hamiltonien  $\tilde{H} = T^\dagger H T$ , qui est hermitien. L'énergie  $E$  est donnée par  $E_i + \hbar\omega$  et  $\gamma$  est un nombre positif. La section efficace d'absorption est alors :

$$\sigma(\hbar\omega) = -4\pi\alpha\hbar\omega \Im[\langle \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_a} | \tilde{G}(E) | \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_a} \rangle]. \quad (5.21)$$

Calculer la quantité  $\langle \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_a} | \tilde{G}(E) | \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_a} \rangle$  nécessite l'inversion d'une matrice (cf. équation 5.20). Pour cela, plusieurs stratégies peuvent être envisagées. L'inversion directe est longue, si on emploie une technique classique. Pour éviter cette inversion directe, on peut penser à diagonaliser la matrice (étape longue), puis à inverser la matrice diagonale et faire un changement de base pour retrouver la matrice inverse dans la base de départ (étapes rapides). La stratégie que l'on utilise fait un compromis : la matrice à inverser est tridiagonalisée (ce qui est assez rapide en général). De plus, on tire parti de la forme hermitique de la matrice à inverser pour obtenir directement l'expression de  $\langle \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_a} | \tilde{G}(E) | \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_a} \rangle$  sous la forme d'une fraction continue, dont le calcul est très rapide. L'algorithme de tridiagonalisation est itératif (algorithme de Lanczos). Il est très stable, très efficace et très rapide [160]. De plus, cet algorithme se prête bien à la parallélisation. Cette technique a déjà été largement utilisée en physique du solide, pour calculer les structures de bande, depuis le travail de Haydock, Heine and Kelly dans les années 1970 [89, 90, 88].

La méthode récursive crée une nouvelle base orthonormale dans laquelle le *pseudo* hamiltonien  $\tilde{H}$  a une représentation tridiagonale. Cette nouvelle base (base de Lanczos) est obtenue par l'action répétée de  $\tilde{H}$  sur le vecteur normalisé initial  $|u_0\rangle = \frac{|\tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_a}\rangle}{\sqrt{\langle \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_a} | \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_a} \rangle}}$ .

La première itération définit  $a_0$  par  $a_0 = \langle u_0 | \tilde{H} | u_0 \rangle$ . Le vecteur  $u_1$  et la quantité  $b_1$  sont ensuite construits :  $b_1 |u_1\rangle = \tilde{H}|u_0\rangle - a_0|u_0\rangle$  ( $b_1$  est la norme du vecteur  $\tilde{H}|u_0\rangle - a_0|u_0\rangle$ ). Les coefficients  $a_i$  et  $b_i$  suivants sont construits de proche en proche, en utilisant la relation de récurrence<sup>21</sup> :

$$\tilde{H}|u_i\rangle = a_i|u_i\rangle + b_{i+1}|u_{i+1}\rangle + b_i|u_{i-1}\rangle \quad (5.22)$$

avec

$$\begin{aligned} a_i &= \langle u_i | \tilde{H} | u_i \rangle \\ b_i &= \langle u_{i-1} | \tilde{H} | u_i \rangle \\ &= \langle u_i | \tilde{H} | u_{i-1} \rangle. \end{aligned}$$

Si on connaît les termes de rang  $i$  ( $a_i$ ,  $b_i$  et  $u_i$ ), on peut calculer les termes de rang  $i+1$  de la façon suivante. Le terme  $b_{i+1}|u_{i+1}\rangle$  est donné par  $b_{i+1}|u_{i+1}\rangle = \tilde{H}|u_i\rangle - a_i|u_i\rangle - b_i|u_{i-1}\rangle$ . On obtient  $b_{i+1}$  en calculant la norme de  $b_{i+1}|u_{i+1}\rangle$ . Le vecteur  $|u_{i+1}\rangle$  est alors connu. Il

<sup>21</sup>Dans le cas particulier où  $i = 0$ , alors  $\tilde{H}|u_0\rangle = a_0|u_0\rangle + b_1|u_1\rangle$ .

reste à calculer  $a_{i+1}$  par  $a_{i+1} = \langle u_{i+1} | \tilde{H} | u_{i+1} \rangle$ . La matrice  $\tilde{H}$  a ainsi la forme suivante dans la base des  $|u_i\rangle$  :

$$\begin{pmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ b_1 & a_1 & b_2 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & b_2 & a_2 & b_3 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b_3 & a_3 & b_4 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & a_{n-1} & b_{n-1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & b_{n-1} & a_n \end{pmatrix}$$

La forme tridiagonale de la matrice  $\tilde{H}$  permet de donner une expression du produit scalaire  $\langle \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_a} | \tilde{G}(E) | \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_a} \rangle$  sous la forme d'une fraction continue :

$$\langle \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_a} | \tilde{G}(E) | \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_a} \rangle = \frac{\langle \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_a} | \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_a} \rangle}{a_0 - E - i\gamma - \frac{b_1^2}{a_1 - E - i\gamma - \frac{b_2^2}{\dots}}}. \quad (5.23)$$

Dans la suite, il s'agit de détailler comment le calcul des quantités  $|\tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_a}\rangle$  a été implémenté dans le code PARATEC [152]. Ce code a été initialement conçu pour calculer l'énergie totale d'un système. Il est fondé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité que j'ai utilisée principalement dans l'approximation de la densité locale<sup>22</sup>. Il utilise des *pseudopotentiels* et une base d'ondes planes. Ce code utilise des algorithmes de calcul parallèle, ce qui permet aussi de réduire considérablement le temps de calcul des densités de charge et du XANES.

### 5.3.2 Implantation du calcul de $|\tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_a}\rangle$ dans PARATEC

Dans ce paragraphe, on décrit comment on a implémenté le calcul de  $|\tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_a}\rangle$  dans PARATEC. Ce calcul utilise des décompositions en harmoniques sphériques. C'est pourquoi, je rappelle ici les expressions des harmoniques sphériques  $Y_\ell^m(\hat{u})$ , à la fois dans un repère sphérique et cartésien (cf. figure 5.6). Dans ces repères, le vecteur  $\vec{u} = \overrightarrow{OM}$  de norme égale à un, a pour coordonnées  $(1, \theta, \phi)$  dans un repère sphérique, ou  $(u_x, u_y, u_z)$  dans un repère cartésien.

<sup>22</sup>Des tests de calculs de spectres XANES dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) montrent que l'approximation de la densité locale est bien adaptée.

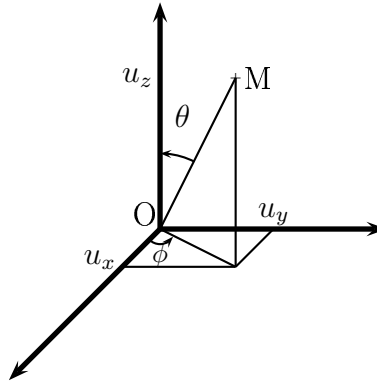


FIG. 5.6: Correspondances entre un repère sphérique et un repère cartésien.

$$\begin{aligned}
 Y_1^1(\hat{u}) &= -\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{2}}\sin\theta e^{i\phi} &= -\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{2}}(u_x + iu_y) \\
 Y_1^{-1}(\hat{u}) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{2}}\sin\theta e^{-i\phi} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{2}}(u_x - iu_y) \\
 Y_1^0(\hat{u}) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}u_z \\
 Y_2^2(\hat{u}) &= \sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{8}}\sin^2\theta e^{2i\phi} \\
 Y_2^{-2}(\hat{u}) &= \sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{8}}\sin^2\theta e^{-2i\phi} \\
 Y_2^1(\hat{u}) &= -\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{2}}\sin\theta\cos\theta e^{i\phi} \\
 Y_2^{-1}(\hat{u}) &= \sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{2}}\sin\theta\cos\theta e^{-i\phi} \\
 Y_2^0(\hat{u}) &= \sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{4}}(3\cos^2\theta - 1)
 \end{aligned}$$

Les deux relations suivantes seront utiles dans la suite<sup>23</sup> :

$$Y_\ell^{-m}(\hat{r}) = (-1)^m Y_\ell^m(\hat{r})^*$$

et

$$\int_{\Omega} d\Omega Y_{\ell_1}^{m_1}(\hat{r})^* Y_{\ell_2}^{m_2}(\hat{r}) = \delta_{\ell_1, \ell_2} \delta_{m_1, m_2}.$$

**Notations :** Dans la suite, et uniquement dans cette section "Implantation dans PARATEC", l'indice  $n$  précédent, qui correspondait à  $(l, m)$  et un nombre supplémentaire (nombre de projecteur par canal  $(l, m)$ ), n'est plus utilisé. Pour plus de commodité, on note classiquement le nombre quantique principal  $n$ , on utilise toujours  $l$  et  $m$ , et on note  $s$  le nombre de projecteurs par canal  $(l, m)$ . Dans la suite, j'essaie de noter de façon individuelle les indices  $\ell$ ,  $m$  et  $s$  dont dépendent les fonctions.

Les projecteurs  $|\tilde{p}_{\mathbf{R}_a, l, m, s}\rangle$  précédents sont calculés par le code <sup>24</sup>. Les fonctions d'onde radiales  $R_\ell^s(r)$  *all electron* sont contenues dans des fichiers fournis par l'utilisateur (fichiers

<sup>23</sup>La deuxième relation est la relation d'orthogonalité. Elle vient du fait que les représentations irréductibles de SO(3) et de SO(2) sont orthonormées.

<sup>24</sup>Les projecteurs  $|\tilde{p}_{\mathbf{R}_a, l, m, s}\rangle$  sont donnés dans la subroutine `setup_bloch1_operator.f90` pour  $\ell = 1$  ( $m = 1, 0, -1$ ) et  $\ell = 2$  ( $m = 2, 1, 0, -1, -2$ ) [153].



de type AEPS, voir l'annexe B). Elles dépendent de  $\ell$  et du nombre supplémentaire  $s$  déjà évoqué. On a alors les expressions suivantes pour les fonctions d'onde partielles *all electron* ( $\phi_{\mathbf{R}_a, \ell, m, s}$ ) et pour la fonction d'onde *all electron* de l'état initial ( $\psi_i$ , notée pour plus de clarté  $\psi_{n=1, \ell=0}^{init}$ ) :

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\mathbf{R}_a, \ell, m, s} | \mathbf{r} \rangle &= Y_\ell^m(\hat{r})^* R_\ell^s(r) \\ \langle \mathbf{r} | \psi_{n=1, \ell=0}^{init} \rangle &= Y_{\ell=0}^{m=0}(\hat{r}) R_0(r) \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_0(r). \end{aligned}$$

La fonction d'onde  $\phi_{\mathbf{R}_a, \ell, m, s}$  dépend de  $s$  via  $R_\ell^s(r)$ . Dans la suite, on cherche à évaluer les éléments de matrice  $\langle \phi_{\mathbf{R}_a, \ell, m, s} | \mathcal{O} | \psi_{n=1, \ell=0}^{init} \rangle$ , puis les fonctions  $|\tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_a}\rangle$  correspondantes (équation 5.17, page 76). On traite successivement les cas où  $\mathcal{O}$  est l'opérateur de transition dipolaire électrique ou l'opérateur de transition quadrupolaire électrique.

### Terme dipolaire électrique

Dans ce cas, l'opérateur de transition est  $\mathcal{O} = \hat{\epsilon} \cdot \vec{r}$  avec  $\hat{\epsilon} \cdot \vec{r} = \frac{4\pi}{3} r \sum_\lambda (-1)^\lambda Y_1^{-\lambda}(\hat{\epsilon}) Y_1^\lambda(\hat{r})$  [140] (cf. annexe C).

L'élément de matrice  $\langle \phi_{\mathbf{R}_a, \ell, m, s} | \mathcal{O} | \psi_{n=1, \ell=0}^{init} \rangle$  s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\mathbf{R}_a, \ell, m, s} | \mathcal{O} | \psi_{n=1, \ell=0}^{init} \rangle &= \frac{4\pi}{3} \sum_\lambda (-1)^\lambda \int_{\Omega_{\mathbf{R}_a}} d\Omega_{\mathbf{R}_a} \int_r r^3 dr Y_1^{-\lambda}(\hat{\epsilon}) Y_1^\lambda(\hat{r}) Y_\ell^m(\hat{r})^* R_\ell^s(r) \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_0(r) \\ &= \frac{\sqrt{4\pi}}{3} \sum_\lambda (-1)^\lambda Y_1^{-\lambda}(\hat{\epsilon}) \left( \int_\Omega d\Omega Y_1^\lambda(\hat{r}) Y_\ell^m(\hat{r})^* \right) \left( \int_r r^3 dr R_\ell^s(r) R_0(r) \right). \end{aligned}$$

Le terme  $\int_{\Omega_{\mathbf{R}_a}} d\Omega_{\mathbf{R}_a} Y_1^\lambda(\hat{r}) Y_\ell^m(\hat{r})^*$  est non nul si  $\ell = 1$  et  $m = \lambda$ . L'équation précédente devient :

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\mathbf{R}_a, \ell, m, s} | \mathcal{O} | \psi_{n=1, \ell=0}^{init} \rangle &= \frac{4\pi}{3} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} (-1)^m Y_1^{-m}(\hat{\epsilon}) \int_r r^3 dr R_1^s(r) R_0^s(r) \\ &= \frac{4\pi}{3} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} (-1)^m Y_1^{-m}(\hat{\epsilon}) I_r^{dip}(s). \end{aligned}$$

On note  $I_r(s)^{dip}$  l'intégrale radiale  $\int_r r^3 dr R_1^s(r) R_0(r)$ , qui dépend de l'indice  $s$  qui distingue les projecteurs correspondant au même canal  $(\ell, m)$ . On cherche maintenant à évaluer :

$$\begin{aligned} |\tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_a}\rangle &= \sum_{s, m} |\tilde{p}_{\mathbf{R}_a, s, \ell=1, m}\rangle \frac{4\pi}{3} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} (-1)^m Y_1^{-m}(\hat{\epsilon}) I_r^{dip}(s) \\ &= \frac{4\pi}{3} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sum_s I_r^{dip}(s) \mathcal{A}_s, \end{aligned}$$

avec  $\mathcal{A}_s = \sum_m (-1)^m Y_1^{-m}(\hat{\epsilon}) |\tilde{p}_{\mathbf{R}_a, s, \ell=1, m}\rangle$ . On voudrait obtenir la section efficace d'absorption isotrope, mais aussi la section efficace correspondant à une polarisation de la lumière selon  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$ , et  $\hat{z}$ , où  $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$  est le repère orthonormé dans lequel on définit les positions des atomes de la structure dont on cherche à calculer la section efficace d'absorption.

Les expressions des éléments  $\sum_m |\tilde{p}_{\mathbf{R}_a, s, \ell=1, m}\rangle (-1)^m Y_1^{-m}(\hat{\epsilon})$  avec  $\hat{\epsilon}$  selon successivement  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$ ,  $\hat{z}$  sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

	$\hat{\epsilon}$ selon $\hat{x}$	$\hat{\epsilon}$ selon $\hat{y}$	$\hat{\epsilon}$ selon $\hat{z}$
$\theta$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	0
$\phi$	0	$\frac{\pi}{2}$	
$(-1)^1 Y_1^{-1}(\hat{\epsilon})$ ( $m = 1$ )	$-Y_1^{-1}(\hat{\epsilon})$ $= -\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-Y_1^{-1}(\hat{\epsilon})$ $= i\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-Y_1^{-1}(\hat{\epsilon})$ $= 0$
$(-1)^{-1} Y_1^1(\hat{\epsilon})$ ( $m = -1$ )	$-Y_1^1(\hat{\epsilon})$ $= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-Y_1^1(\hat{\epsilon})$ $= i\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-Y_1^1(\hat{\epsilon})$ $= 0$
$(-1)^0 Y_1^0(\hat{\epsilon})$ ( $m = 0$ )	$Y_1^0(\hat{\epsilon})$ $= 0$	$Y_1^0(\hat{\epsilon})$ $= 0$	$Y_1^0(\hat{\epsilon})$ $= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\sqrt{3}$
$\mathcal{A}_s$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{2}}(- p_1\rangle +  p_{-1}\rangle)$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{2}}i( p_1\rangle +  p_{-1}\rangle)$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\sqrt{3} p_0\rangle$

Dans le tableau, on a noté  $|p_1\rangle$ ,  $|p_0\rangle$ ,  $|p_{-1}\rangle$  les projecteurs  $|\tilde{p}_{\mathbf{R}_a, s, \ell=1, m}\rangle$  correspondant respectivement aux valeurs  $m = 1$ ,  $m = 0$ ,  $m = -1$ . La fonction  $|\tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_a}\rangle$  calculée est ensuite utilisée par l'algorithme de Lanczos pour obtenir l'expression de la section efficace d'absorption.

On peut noter que le code ne calcule ici que trois termes du tenseur cartésien de la section efficace d'absorption, qui en contient six (cf. page 39). Pour avoir les trois autres termes, il faudrait calculer la section efficace d'absorption pour une polarisation  $\hat{\epsilon}$  des rayons X parallèle à  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + \hat{y})$ ,  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + \hat{z})$  et  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{z} + \hat{y})$ .

### Terme quadrupolaire électrique

On calcule un seul terme du tenseur cartésien de rang 4 de la section efficace d'absorption (les symétries de ce tenseur réduisent le nombre de termes indépendants à quinze dans le cas d'un échantillon non magnétique), correspondant à un vecteur donné de propagation des photons ( $\vec{k} = k\hat{k}$ ) et une polarisation donnée de la lumière  $\hat{\epsilon}$  (ces vecteurs sont précisés par l'utilisateur). Les coordonnées de ces vecteurs sont lues dans le fichier d'entrée (voir l'annexe B). Dans le cas de l'approximation quadrupolaire électrique, l'opérateur de transition est (convention de phase de Condon Shortley)  $\mathcal{O} = \frac{1}{2}k(\hat{k}\cdot\vec{r})(\hat{\epsilon}\cdot\vec{r})$  avec (cf. annexe C [140, 55]) :

$$(k\hat{k}\cdot\vec{r})(\hat{\epsilon}\cdot\vec{r}) = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 k \sqrt{\frac{3}{10\pi}} \sum_{\lambda, \mu, \nu} (-1)^\nu Y_1^{-\lambda}(\hat{\epsilon}) Y_1^{-\mu}(\hat{k}) (1\lambda 1\mu | 2\nu) r^2 Y_2^\nu(\hat{r}).$$

L'élément de matrice  $\langle \phi_{\mathbf{R}_a, \ell, m, s} | \frac{1}{2}k(\hat{k}\cdot\vec{r})(\hat{\epsilon}\cdot\vec{r}) | \psi_{n=1, \ell=0}^{init} \rangle$  peut se récrire sous la forme :

$$\langle \phi_{\mathbf{R}_a, \ell, m, s} | \frac{1}{2}k(\hat{k}\cdot\vec{r})(\hat{\epsilon}\cdot\vec{r}) | \psi_{n=1, \ell=0}^{init} \rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 \sqrt{\frac{3}{10\pi}} k \sum_{\lambda, \mu, \nu} (-1)^\nu Y_1^{-\lambda}(\hat{\epsilon}) Y_1^{-\mu}(\hat{k}) (1\lambda 1\mu | 2\nu) \int_{\Omega} d\Omega Y_2^\nu(\hat{r}) Y_\ell^m(\hat{r})^* \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int_r r^4 dr R_\ell^s(r) R_0(r).$$

Le terme  $\int_{\Omega_{\mathbf{R}_a}} d\Omega_{\mathbf{R}_a} Y_2^\nu(\hat{r}) Y_\ell^m(\hat{r})^*$  est non nul si  $\ell = 2$  et  $m = \nu$ . L'équation précédente devient :

$$\langle \phi_{\mathbf{R}_a, s, \ell=2, m} | \frac{1}{2} (k \hat{k} \cdot \vec{r}) (\hat{e} \cdot \vec{r}) | \psi_{n=1, \ell=0}^{init} \rangle = \frac{1}{2} \left( \frac{4\pi}{3} \right)^2 \sqrt{\frac{3}{10\pi}} k \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sum_{\lambda, \mu, m} (-1)^m Y_1^{-\lambda}(\hat{e}) Y_1^{-\mu}(\hat{k}) (1\lambda 1\mu | 2m) \int_r r^4 dr R_2^s(r) R_0(r).$$

On doit additionner 5 termes correspondant aux 5 valeurs de  $m = 2, 1, 0, -1, -2$ , avec les valeurs suivantes pour les coefficients de Clebsch-Gordan (CG)  $(1\lambda 1\mu | 2m)$  non nuls (le coefficient  $(1\lambda 1\mu | 2m)$  est nul si  $m \neq \lambda + \mu$ )<sup>25</sup> :

$m$	$\lambda$	$\mu$	Coefficient CG
2	1	1	$(1 \ 1 \ 1 \ 1 \   \ 2 \ 2) = 1$
-2	-1	-1	$(1 \ -1 \ 1 \ -1 \   \ 2 \ -2) = 1$
-1	-1	0	$(1 \ -1 \ 1 \ 0 \   \ 2 \ -1) = \frac{1}{\sqrt{2}}$
-1	0	-1	$(1 \ 0 \ 1 \ -1 \   \ 2 \ -1) = \frac{1}{\sqrt{2}}$
1	0	1	$(1 \ 0 \ 1 \ 1 \   \ 2 \ 1) = \frac{1}{\sqrt{2}}$
1	1	0	$(1 \ 1 \ 1 \ 0 \   \ 2 \ 1) = \frac{1}{\sqrt{2}}$
0	-1	1	$(1 \ -1 \ 1 \ 1 \   \ 2 \ 0) = \frac{1}{\sqrt{6}}$
0	1	-1	$(1 \ 1 \ 1 \ -1 \   \ 2 \ 0) = \frac{1}{\sqrt{6}}$
0	0	0	$(1 \ 0 \ 1 \ 0 \   \ 2 \ 0) = \sqrt{\frac{2}{3}}$

On cherche à évaluer

$$\begin{aligned} |\tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_a}\rangle &= \sum_{s, m} |\tilde{p}_{\mathbf{R}_a, s, m}\rangle \langle \phi_{\mathbf{R}_a, s, \ell=2, m} | \frac{1}{2} k (\hat{k} \cdot \vec{r}) (\hat{e} \cdot \vec{r}) | \psi_{n=1, \ell=0}^{init} \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{s, m} |\tilde{p}_{\mathbf{R}_a, s, m}\rangle \left( \frac{4\pi}{3} \right)^2 \sqrt{\frac{3}{10\pi}} k \frac{1}{\sqrt{4\pi}} I_r^{qua}(s) \sum_{\lambda, \mu} (-1)^m Y_1^{-\lambda}(\hat{e}) Y_1^{-\mu}(\hat{k}) (1\lambda 1\mu | 2m) \end{aligned}$$

avec  $I_r^{qua}(s) = \int_r r^4 dr R_2^s(r) R_0(r)$ .

L'expression de  $|\tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_a}\rangle$  contient une somme sur  $s$ ,  $\lambda$  et  $m$  (car  $\mu = m - \lambda$ ). La somme sur  $m$  est constituée de 5 termes,  $\alpha_m = \sum_{\lambda, \mu} (-1)^m Y_1^{-\lambda}(\hat{e}) Y_1^{-\mu}(\hat{k}) (1\lambda 1\mu | 2m)$ , correspondant aux 5 valeurs de  $m$  (2, 1, 0, -1, -2) possibles. Ces termes sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

<sup>25</sup>On a aussi la relation  $(1\lambda 1\mu | 2m) = (1 - \lambda - \mu | 2 - m)$ .

$m = 2$	$Y_1^{-1}(\hat{\epsilon})Y_1^{-1}(\hat{k}) = (\epsilon_x - i\epsilon_y)(k_x - ik_y)\frac{1}{4\pi}\frac{3}{2}$
$m = 1$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1^{-1}(\hat{\epsilon})Y_1^0(\hat{k}) + Y_1^0(\hat{\epsilon})Y_1^{-1}(\hat{k}))$ $= -((\epsilon_x - i\epsilon_y)k_z + (k_x - ik_y)\epsilon_z)\frac{3}{4\pi}\frac{1}{2}$
$m = 0$	$((\sqrt{\frac{2}{3}}Y_1^0(\hat{\epsilon})Y_1^0(\hat{k}) + \frac{1}{\sqrt{6}}Y_1^1(\hat{\epsilon})Y_1^{-1}(\hat{k}) + \frac{1}{\sqrt{6}}Y_1^{-1}(\hat{\epsilon})Y_1^1(\hat{k}))$ $= (\sqrt{\frac{2}{3}}\epsilon_z k_z - \frac{1}{2\sqrt{6}}(\epsilon_x + i\epsilon_y)(k_x - ik_y) - \frac{1}{2\sqrt{6}}(\epsilon_x - i\epsilon_y)(k_x + ik_y))\frac{3}{4\pi}$
$m = -1$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1^1(\hat{\epsilon})Y_1^0(\hat{k}) + Y_1^0(\hat{\epsilon})Y_1^1(\hat{k}))$ $= ((\epsilon_x + i\epsilon_y)k_z + (k_x + ik_y)\epsilon_z)\frac{3}{4\pi}\frac{1}{2}$
$m = -2$	$Y_1^1(\hat{\epsilon})Y_1^1(\hat{k}) = (\epsilon_x + i\epsilon_y)(k_x + ik_y)\frac{1}{4\pi}\frac{3}{2}$

La fonction  $|\tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_a}\rangle$  calculée est ensuite utilisée par l'algorithme de Lanczos pour obtenir l'expression de la section efficace d'absorption. On note qu'ici, chaque calcul correspond à un terme du tenseur cartésien de la section efficace d'absorption (ce tenseur contient 15 termes). On peut obtenir tous ces termes en choisissant judicieusement les vecteurs de polarisation  $\hat{\epsilon}$  et de propagation  $\hat{k}$  des rayons X.

### 5.3.3 Paramètres de convergence du calcul

Le calcul de la section efficace d'absorption est effectué en deux étapes dans le code PARATEC [152] :

- Calcul de la densité de charge autocohérente de la supercellule contenant un atome absorbeur possédant un trou 1s.
- Calcul de la section efficace d'absorption.

Le calcul de la section efficace d'absorption consiste à évaluer les coefficients  $a_i$  et  $b_i$  issus de la construction de la base de Lanczos (section 5.3.1, page 74). On considère que le calcul du spectre XANES a convergé si les opérations suivantes n'ont pas d'effet sur le spectre calculé :

- augmenter la taille de la supercellule,
- augmenter l'énergie de coupure de la base d'onde plane,
- ajouter des vecteurs dans la base de Lanczos,
- ajouter des points dans la zone de Brillouin.

Dans la suite, je vais donner quelques exemples pour illustrer la convergence d'un calcul XANES. Ces exemples concernent le calcul de la section efficace d'absorption au seuil K de l'aluminium dans le corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). La structure corindon (cf. section 1.2.1, page 14) peut être décrite soit par une maille H hexagonale triple ( $a_H = 4.759 \text{ \AA}$  et  $c_H$

= 12.991 Å [151]), soit par une maille R rhomboédrique ( $a_R = 5.128$  Å,  $\alpha=55.33^\circ$  [151]). Le *pseudopotential*<sup>26</sup> de l'aluminium est construit en considérant les états de cœur 1s, 2s et 2p, et les états de valence 3s, 3p, 3d (rayon de coupure 1.06 Å). Le *pseudopotential* de l'oxygène est généré avec l'état de cœur 1s et les états de valence 2s et 2p (rayon de coupure 0.77 Å). Les calculs ont été effectués dans l'approximation de la densité locale. Pour ces tests, on a utilisé un seul projecteur de Blöchl par canal. Les autres calculs de cette thèse ont été réalisés avec deux projecteurs par canal. Dans les cas traités dans cette thèse, le fait de prendre un ou deux projecteur par canal n'a pas d'influence significative sur le résultat.

## Taille de la supercellule

Nous avons calculé la section efficace d'absorption au seuil K de l'aluminium dans le corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dans des supercellules contenant un nombre croissant d'atomes (voir figure 5.7) [38]. On indique dans le tableau 5.1 le nombre de points de la zone de Brillouin et le nombre de vecteurs de Lanczos ( $n_{vec}$ ) requis pour atteindre la convergence du calcul dans chaque cas. Ce nombre est fixé par le critère de convergence de la fraction continue<sup>27</sup>. Les calculs ont tous été effectués avec une énergie de coupure de 870.4 eV.

supercellule	dimension	$n_k^\rho$	$n_k^\sigma$	$n_{vec}$
$2 \times 2 \times 1$ H	$a_H=9.518$ Å, $c_H=12.991$ Å	1	8	~1400
$2 \times 2 \times 2$ R	$a_R=10.257$ Å, $\alpha=55.33^\circ$	1	11	~1200
$1 \times 1 \times 1$ H	$a_H=4.759$ Å, $c_H=12.991$ Å	8	32	~1300
$1 \times 1 \times 1$ R	$a_R=5.128$ Å, $\alpha=55^\circ$	6	38	~700
cellule unité R	$a_R=5.128$ Å, $\alpha=55^\circ$	6	38	~700

TAB. 5.1: Influence de la taille de la cellule sur le calcul du seuil K de l'aluminium dans le corindon (figure 5.7). La quantité  $n_k^\rho$  (resp.  $n_k^\sigma$ ) est le nombre de points de la zone de Brillouin effectif (en tenant compte de la symétrie) utilisé pour le calcul de la densité de charge,  $\rho$  (resp. la section efficace d'absorption,  $\sigma$ ). Le nombre  $n_{vec}$  est le nombre de vecteurs de Lanczos requis pour la convergence du calcul avec  $\gamma=0.3$  eV ( $\gamma$  est le paramètre intervenant dans l'expression de la fraction continue).

Les spectres présentés sur la figure 5.7 sont calculés pour un paramètre final  $\gamma=0.7$  eV<sup>28</sup>. On note que la convergence du calcul est atteinte pour une taille de cellule de 80 atomes ( $2 \times 2 \times 2$  pour une maille rhomboédrique R), puisque les deux courbes du haut de la figure 5.7 (4 et 5) sont identiques. Le signal calculé en bas de la figure 5.7 (1),

<sup>26</sup>On rappelle que les *pseudopotentiels* utilisés sont du type Troullier-Martins [190].

<sup>27</sup>C'est le paramètre `xanes_error`. On admet que la fraction continue est convergée avec  $n_{vec}$  s'il n'y a pas de différences entre deux spectres XANES calculés avec  $n_{vec}$  et  $n'_{vec}$  où  $n'_{vec} > n_{vec}$ . On notera que la convergence de la fraction continue dépend aussi du paramètre  $\gamma$  de la fraction continue. En général, prendre  $\gamma=0.3$  eV et `xanes_error`= $10^{-3}$  assure un calcul correct de la section efficace d'absorption. Pour plus de détails sur la réalisation d'un calcul XANES, voir l'annexe B.

<sup>28</sup>On fait converger le calcul en utilisant un paramètre  $\gamma=0.3$  eV ici. Le spectre final est tracé avec un paramètre d'élargissement constant ( $\gamma=0.7$  eV).

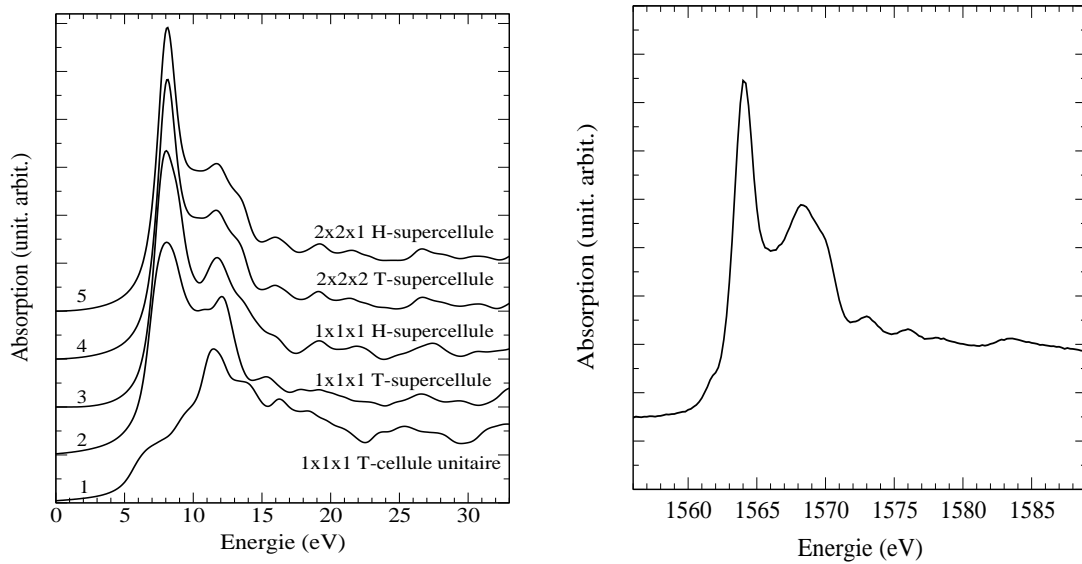


FIG. 5.7: Gauche : spectres XANES calculés au seuil K de l'aluminium dans le corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pour différentes tailles de supercellules. Tous les calculs (2 à 5) sont effectués avec un trou sur l'orbitale  $1s$  de l'atome absorbeur, sauf le calcul dénommé *ground state calculation* et noté cellule unitaire (1) pour lequel l'atome absorbeur ne se distingue pas des autres atomes de la supercellule. De bas en haut, on a représenté des calculs (1) sur une cellule rhomboédrique unitaire (R) contenant 10 atomes (*ground state calculation*), (2) sur une supercellule rhomboédrique (R)  $1 \times 1 \times 1$  contenant 10 atomes, (3) sur une supercellule hexagonale (H)  $1 \times 1 \times 1$  contenant 30 atomes, (4) sur une supercellule rhomboédrique (R)  $2 \times 2 \times 2$  contenant 80 atomes, (5) sur une supercellule hexagonale (H)  $2 \times 2 \times 1$  contenant 120 atomes. Droite : spectre expérimental.

sans prendre en compte le trou de cœur, diffère beaucoup des autres calculs<sup>29</sup>. Il met en évidence l'effet important du trou  $1s$  sur le calcul de la section efficace d'absorption. Prendre en compte des tailles de supercellules croissantes permet de voir l'influence de la concentration en trou sur le calcul. On s'aperçoit que dès que le trou de cœur est présent (même dans le cas de cellules de 10 atomes), la forme globale du spectre calculé n'est pas trop éloignée de celle du spectre expérimental (il reproduit notamment le seuil vers 1564 eV). Ceci dit, les interactions entre trous de deux cellules adjacentes impliquent sans doute une mauvaise relaxation de la densité de charge, ce qui implique des différences entre les spectres calculés et expérimentaux. Plus la taille de la supercellule augmente, moins les interactions entre trous de cellules adjacentes sont importantes, meilleur est le calcul.

On peut noter aussi qu'il faut plus de points  $k$  pour obtenir la section efficace d'absorption que pour calculer la densité de charge. Ces comportements différents s'expliquent par le fait que le calcul de la densité de charge utilise les états liés et que le calcul de

<sup>29</sup>Dans ces autres calculs, le trou de cœur est pris en compte directement lors de la création du *pseudopotentiel*.

la section efficace d'absorption utilise les états du continuum. Plus on veut calculer un spectre étendu, plus on a besoin de points  $k$ .

### Énergie de coupure de la base d'ondes planes

On a représenté sur la figure 5.8 deux calculs de spectres XANES au seuil K de l'aluminium, dans une cellule de 10 atomes (cellule unitaire rhomboédrique), sans trou sur l'orbitale  $1s$  de l'atome absorbeur. La densité de charge et le spectre XANES sont calculés sur une grille de 6 points de la zone de Brillouin ( $\gamma = 0.7$  eV). On a effectué deux calculs correspondant à deux énergies de coupure de la base d'onde plane (870.4 eV et 1088 eV). Il n'y a pas de différence entre ces deux calculs. On en déduit alors que le calcul a convergé pour une énergie de coupure de 870.4 eV.

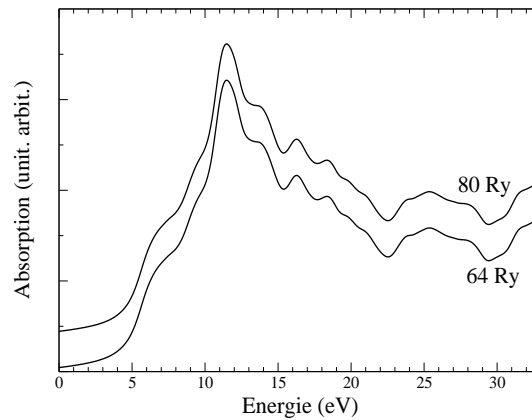


FIG. 5.8: Spectres XANES calculés au seuil K de l'aluminium dans le corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pour deux énergies de coupure différentes (870.4 eV et 1088 eV). La densité de charge et le spectre XANES sont calculés sur une cellule unitaire rhomboédrique, sans trou  $1s$  sur l'atome absorbeur (*ground state calculation*) sur une grille de 8 points de la zone de Brillouin ( $\gamma = 0.7$  eV).

### Nombre de points de la zone de Brillouin

Dans ce paragraphe, l'énergie de coupure de la base d'onde plane est fixée à 870.4 eV.

**Calcul de la densité de charge :** On a représenté sur la figure 5.9 (gauche) le calcul du spectre XANES dans une maille hexagonale de 30 atomes. Ce calcul est effectué à partir d'une densité de charge calculée en un seul point de la zone de Brillouin ou sur une grille de 8 points de la zone de Brillouin. La différence entre les deux spectres se limite à un petit décalage sur les structures présentes au seuil. L'expérience que l'on a sur la convergence de la densité de charge nous pousse à dire que le calcul du spectre XANES n'est donc pas très sensible à la qualité de la convergence de la densité de charge.

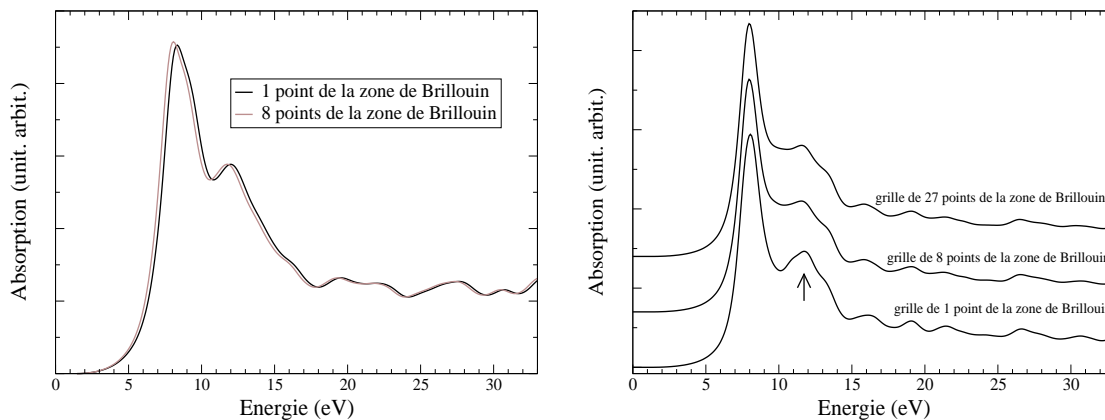


FIG. 5.9: Gauche : spectres XANES calculés au seuil K de l'aluminium dans le corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) à partir de deux calculs de la densité de charge sur deux grilles différentes de points de la zone de Brillouin (1 point et 8 points). Le calcul du XANES a été réalisé avec une grille de 8 points de la zone de Brillouin. La supercellule utilisée est une cellule hexagonale (H)  $1 \times 1 \times 1$  (avec un trou  $1s$  sur l'atome absorbeur). L'énergie de coupure est fixée à 870.4 eV. Droite : spectres XANES calculés au seuil K de l'aluminium dans le corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en augmentant le nombre de points de la zone de Brillouin. La densité de charge a été calculée en un seul point de la zone de Brillouin. La supercellule utilisée est une cellule hexagonale (H)  $2 \times 2 \times 1$  contenant 120 atomes (l'atome absorbeur possède un trou de cœur). L'énergie de coupure est fixée à 870.4 eV.

**Calcul du XANES :** On a représenté sur la figure 5.9 (droite) le calcul du spectre XANES dans une maille hexagonale de 120 atomes. Plusieurs grilles de points de la zone de Brillouin ont été testées. On remarque que la convergence n'est pas parfaitement atteinte pour un calcul sur 1 point de la zone de Brillouin (la structure à environ 10 eV n'est pas reproduite si on augmente le nombre de points de la zone de Brillouin). Le calcul a convergé pour une grille de 8 points de la zone de Brillouin (les calculs avec une grille de 8 et de 27 points de la zone de Brillouin sont identiques).

### 5.3.4 Validation du calcul sur l'exemple du rutile ( $\text{TiO}_2$ )

Le calcul du spectre XANES dans l'approximation dipolaire électrique a été validé sur un certain nombre d'exemples : seuil K du carbone dans le diamant, seuils K du silicium et de l'oxygène dans le quartz  $\alpha$  ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ) [183], seuil K de l'aluminium dans le corindon [38]. Cependant, il reste à valider le calcul dans l'approximation quadrupolaire électrique. Pour cela, il faut trouver un exemple pour lequel on dispose de spectres expérimentaux et de spectres calculés avec une méthode différente. Nous avons choisi l'exemple du rutile  $\text{TiO}_2$  pour plusieurs raisons :

- Le seuil K du titane dans le rutile ( $\text{TiO}_2$ ) présente un préseuil constitué de trois pics (notés A1, A2 et A3). L'existence de ce préseuil est due à la fois à des transitions quadrupolaires électriques ( $1s \rightarrow 3d$ ), toujours permises, et à des transitions dipolaires électriques ( $1s \rightarrow p$ ), les orbitales  $p$  intervenant dans le préseuil à travers une



hybridation  $d-p$ . Y. Joly *et al.* ont montré que l'existence du pic A1 est dû uniquement à des transitions quadrupolaires électriques, que l'existence du pic A3 est dû uniquement à des transitions dipolaires électriques. Les deux types de transitions interviennent dans la formation du pic A2 [102, 39].

- On dispose des résultats au seuil K du Ti par la méthode des différences finies [102, 39].
- De plus, une approche monoélectronique est justifiée dans le cas du seuil K du titane dans  $\text{TiO}_2$ , car aucun effet multiplet n'est attendu. En effet, le titane est sous la forme  $\text{Ti}^{4+}$  (configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^0$ ). Toutes les couches sont pleines, il n'y a donc pas de répulsions coulombiennes dans l'état initial. Dans l'état final (configuration électronique  $1s^1 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^1$ ), le couplage  $1s^1-3d^1$  est faible.

**Structure du rutile  $\text{TiO}_2$**  Le rutile  $\text{TiO}_2$  appartient au groupe d'espace  $P4/mnm$ . Il y a 2 motifs  $\text{TiO}_2$  par maille ( $Z=2$ ). Les paramètres de maille sont  $a = 4.594 \text{ \AA}$  et  $c = 2.959 \text{ \AA}$  [151]. Les cations occupent les sites ( $2a$ ), et les anions occupent les sites ( $4f$ ) avec  $x = 0.305$ .

$$\begin{array}{llll} 2a & m.mm & 0, 0, 0 & \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \\ 4f & m.2m & x, x, 0 & \bar{x}, \bar{x}, 0 \quad \bar{x} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \quad x + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \end{array}$$

On peut noter que la structure du rutile, représentée sur les figures 5.10 et 5.11, est constituée d'octaèdres  $\text{TiO}_2$ . Il y a deux types de sites (équivalents cristallographiquement) pour le cation titane, qui se déduisent l'un de l'autre par une rotation de  $\frac{\pi}{2}$  autour de l'axe  $[001]$  (voir la figure 5.10). L'expérience d'absorption de rayons X au seuil K du titane de la référence [156] a été réalisée avec le vecteur d'onde  $\hat{k}$  dans la direction  $[110]$ , l'absorption est mesurée pour les polarisations  $[001]$  et  $[1\bar{1}0]$  (voir la figure 5.10).

Il est intéressant de s'interroger sur la nature des orbitales sondées par une telle expérience, notamment dans la région du préseuil. Les sites 1 et 2 sont équivalents du point de vue de la cristallographie. Ils ne le sont pas du point de vue de l'absorption des rayons X. Il est alors nécessaire de faire la moyenne sur les 2 sites de titane inéquivalents pour obtenir la section efficace d'absorption.

**Transitions dipolaires électriques** Comme le groupe d'espace du rutile est  $P4/mnm$ , la dépendance angulaire du terme dipolaire électrique en fait un minéral dichroïque [25]. On mesure ainsi deux sections efficaces selon que la polarisation est parallèle à l'axe optique  $C_4$  (direction  $[001]$ ) ou perpendiculaire à cet axe (direction  $[1\bar{1}0]$ ). Les mesures pour ces deux polarisations permettent d'obtenir la dépendance angulaire du signal et la section efficace d'absorption isotrope.

Le terme dipolaire électrique de la section efficace d'absorption ne dépend que de la direction de la polarisation des rayons X ( $\hat{\epsilon}$ ). La transition dipolaire électrique va sonder les orbitales de type  $p_{z_j^i}$  ( $i = 1$  et  $2$ ) pour la polarisation  $[001]$ . Pour la polarisation  $[1\bar{1}0]$ , les orbitales sondées seront celles de type  $p_{x_j^2}$  pour les sites de type 2, ou  $p_{y_j^1}$  pour les sites de type 1 (voir la figure 5.10). Il est nécessaire de faire une moyenne sur les deux types de site pour obtenir la section efficace totale correspondant à une polarisation  $[1\bar{1}0]$ .

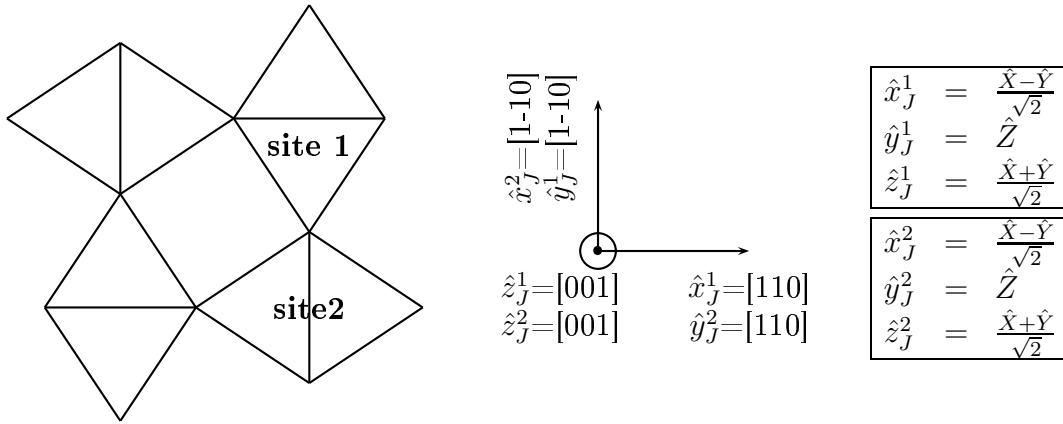


FIG. 5.10: Gauche : projection de la structure du rutile ( $\text{TiO}_2$ ) dans un plan perpendiculaire à  $[001]$ . On note qu'il y a deux types de sites (1 et 2) équivalents cristallographiquement pour le cation titane, qui se déduisent l'un de l'autre par une rotation de  $\frac{\pi}{2}$  autour de l'axe  $[001]$ . Milieu : directions des vecteurs d'onde  $\hat{k}$  ( $[110]$ ) et des polarisations  $\hat{e}$  utilisées ( $[001]$  ou  $[1\bar{1}0]$ ) dans l'expérience de Poumellec *et al.* On a précisé l'orientation du repère orthonormé  $(\hat{x}_j^1, \hat{y}_j^1, \hat{z}_j^1)$  lié au site 1 du titane (resp.  $(\hat{x}_j^2, \hat{y}_j^2, \hat{z}_j^2)$  lié au site 2 du titane) dans la structure [156]. Droite : correspondances entre un repère orthonormé  $(\hat{x}_j^1, \hat{y}_j^1, \hat{z}_j^1)$  lié au site 1 du titane (resp.  $(\hat{x}_j^2, \hat{y}_j^2, \hat{z}_j^2)$  lié au site 2 du titane) dans la structure et un repère orthonormé  $(\hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z})$  lié à l'octaèdre  $\text{TiO}_6$ , les vecteurs  $\hat{X}$ ,  $\hat{Y}$  et  $\hat{Z}$  pointant dans les directions des ligands oxygène du titane.

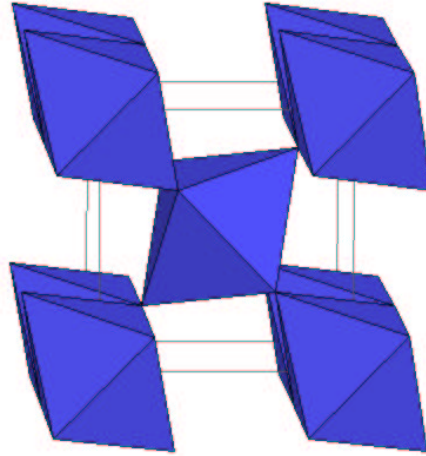


FIG. 5.11: Structure du rutile ( $\text{TiO}_2$ ), constituée d'octaèdres.

**Transitions quadrupolaires électriques** La dépendance du terme quadrupolaire électrique est donnée par [25] :

$$\begin{aligned} \sigma^Q(\hat{e}, \hat{k}) = & \sigma(0, 0) + \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{14}}(3 \sin^2 \theta \sin^2 \psi - 1)\sigma^Q(2, 0) \\ & + \frac{1}{\sqrt{14}}[35 \sin^2 \theta \cos^2 \theta \cos^2 \psi + 5 \sin^2 \theta \sin^2 \psi - 4]\sigma^Q(4, 0) \\ & + \sqrt{5} \sin^2 \theta [(\cos^2 \theta \cos^2 \psi - \sin^2 \psi) \cos(4\phi) \\ & - 2 \cos \theta \sin \psi \cos \psi \sin(4\phi)]\sigma^{Qr}(4, 4) \end{aligned}$$

avec les notations des vecteurs  $\hat{e}$  et  $\hat{k}$  de la page 42. Les deux mesures effectuées ne permettent pas d'obtenir l'ensemble des termes de la dépendance angulaire du terme quadrupolaire électrique. En effet, la section efficace enregistrée avec  $\hat{e}$  selon  $[001]$  ( $\theta = 0$ ) permet de mesurer  $\sigma_{[001]}^Q = \sigma(0, 0) - \sqrt{\frac{5}{14}}\sigma^Q(2, 0) - 4\frac{1}{\sqrt{14}}\sigma^Q(4, 0)$ . La section efficace enregistrée avec  $\hat{e}$  selon  $[\bar{1}\bar{1}0]$  et  $\hat{k}$  selon  $[110]$  ( $\theta = \frac{\pi}{2}$ ,  $\psi = \frac{\pi}{2}$  et  $\phi = \frac{3\pi}{4}$ ) permet de mesurer  $\sigma_{[\bar{1}\bar{1}0]}^Q = \sigma(0, 0) + 2\sqrt{\frac{5}{14}}\sigma^Q(2, 0) + \frac{1}{\sqrt{14}}\sigma^Q(4, 0) + \sqrt{5}\sigma^{Qr}(4, 4)$ .

La transition quadrupolaire électrique ( $1s \rightarrow 3d$ ), pour la polarisation  $[001]$ , va sonder les orbitales  $3d$  de type  $d_{x_j^1 z_j^1}$  pour le site 1 ou  $d_{y_j^2 z_j^2}$  pour le site 2. Cela correspond aux orbitales  $d_{X^2-Y^2}$  (de type  $e_g(O_h)$ ) pour les sites de type 1 et aux orbitales  $d_{XZ}$  et  $d_{YZ}$  (de type  $t_{2g}(O_h)$ ) pour les sites de type 2 (cf. figure 5.10). Pour la polarisation  $[\bar{1}\bar{1}0]$ , les orbitales sondées sont celles de type  $d_{x_j^1 y_j^1}$  et  $d_{x_j^2 y_j^2}$ , soit les orbitales  $d_{XZ}$  et  $d_{YZ}$  (type  $t_{2g}(O_h)$ ) pour les sites 1 et 2 (cf. figure 5.10). Dans chaque cas, il est nécessaire de faire une moyenne sur les deux types de site pour obtenir la section efficace totale.

**Résultats** Les résultats donnés par les deux calculs (différences finies et *pseudopotentiels*) sont représentés sur les figures 5.12 et 5.13. Le calcul avec la méthode des *pseudopotentiels* (code PARATEC) a été réalisé avec une supercellule  $2 \times 2 \times 3$ , une grille de 8 points  $k$  (pour le calcul du XANES) et une énergie de coupure de 816 eV. La convergence du calcul a été vérifiée. Pour le *pseudopotentiel*<sup>30</sup> du titane, on a pris en compte les états de cœur  $1s$ ,  $2s$ , and  $2p$  et les états de valence  $3s$  (rayon de coupure 0.63 Å),  $3p$  et  $3d$  (rayons de coupure 0.89 Å) avec la configuration électronique  $3s^2 3p^6 3d^1$ . Le *pseudopotentiel* de l'oxygène est le même que celui de l'exemple précédent (seuil K de Al dans  $Al_2O_3$ , décrit page 84) L'atome absorbeur de titane se distingue des autres atomes de titane par la présence d'un trou sur l'orbitale  $1s$ . En comparant les figures 5.12 et 5.13, notamment la surface sous chaque pic, on valide le calcul.

Les contributions quadrupolaires électriques de l'absorption se traduisent par deux pics pour la polarisation  $[001]$  et par un seul pic pour la polarisation  $[\bar{1}\bar{1}0]$  (cf. figures 5.12 et 5.13). On retrouve les résultats obtenus dans les références [102, 39] : le pic A1 est dû seulement à des transitions quadrupolaires électriques, le pic A3 est dû seulement à des transitions dipolaires électriques et le pic A2 est formé de contributions dipolaires et quadrupolaires électriques.

**Effet du trou de cœur sur la section efficace d'absorption** On retrouve avec le calcul du code PARATEC les mêmes effets de trou de cœur sur l'atome absorbeur que ceux mis en évidence par [102]. Pour mettre en évidence ces effets, un calcul a été mené sur une cellule  $TiO_2$ , sans trou sur le titane. Je n'ai représenté ici que le calcul correspondant à une polarisation des rayons X selon  $[001]$  (voir figure 5.14). Les positions des pics des deux spectres calculés (avec un trou et sans trou) sont similaires. La différence la plus importante se situe dans le préseuil. Le préseuil est dû à des transitions quadrupolaires électriques ( $1s$  vers  $3d$ ) et à des transitions dipolaires électriques vers des états  $p$  hybridés avec des orbitales  $3d$ . Ici, le site du titane est centrosymétrique, une hybridation  $p$ - $d$  intrasite est interdite de symétrie. Les transitions dipolaires électriques se produisent vers

<sup>30</sup>On rappelle que les *pseudopotentiels* utilisés sont du type Troullier-Martins [190].

les orbitales  $p$  du titane absorbeur (avec un trou sur l'orbitale  $1s$ ) hybridées avec les orbitales  $d$  des atomes de titane voisins (sans trou sur l'orbitale  $1s$ ).

Sur la figure 5.14, on constate que la composante quadrupolaire électrique du calcul sans trou est décalée vers les hautes énergies, de 2.2 eV environ. Le pic à plus basse énergie correspond alors au pic A2 sur le spectre expérimental, et le pic à plus haute énergie correspond au pic A3 expérimental. Le pic A1 n'est plus reproduit par le calcul. La présence du trou  $1s$  sur le titane est nécessaire pour obtenir un bon accord entre le calcul et l'expérience. La présence du trou sur l'atome de titane absorbeur induit un déplacement relatif des composantes dipolaires électriques par rapport aux composantes quadrupolaires électriques, dues à une hybridation  $p-d$  entre l'atome de titane absorbeur (avec un trou sur l'orbitale  $1s$ ) et des atomes de titane seconds voisins (sans trou sur l'orbitale  $1s$ ).

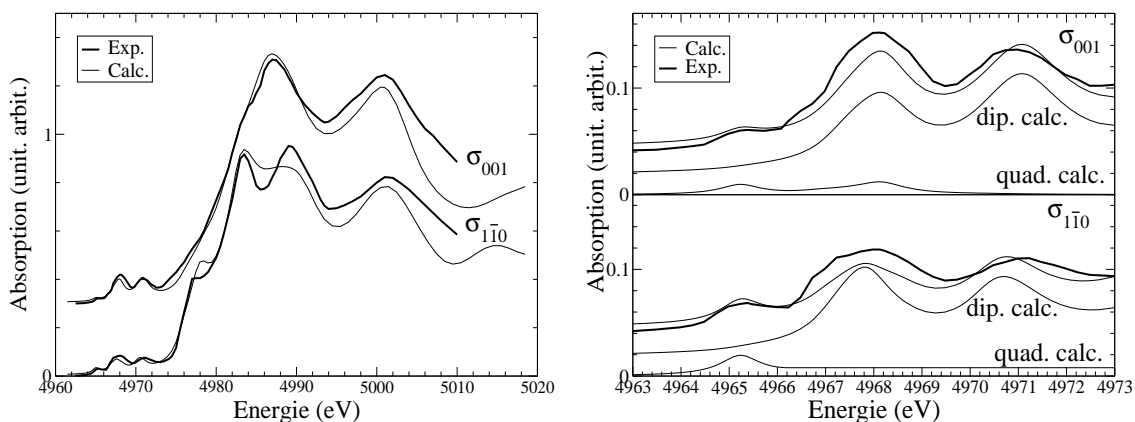


FIG. 5.12: Seuil K du titane dans  $\text{TiO}_2$ . Les spectres expérimentaux et les spectres calculés par la méthode des différences finies sont représentés. Ils proviennent de la référence [102, 39]. À droite, le zoom dans la région du préseuil permet de préciser les contributions des termes dipolaire électrique et quadrupolaire électrique.

## 5.4 Bilan

Dans cette section, on montre pourquoi il est si important de bien reproduire un spectre XANES par le calcul pour en tirer des informations pertinentes. Pour cela, on prend l'exemple du calcul du seuil K du chrome dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ), calculé avec les trois méthodes présentées : théorie de la diffusion multiple dans l'approximation *muffin-tin*, méthode des différences finies, méthode utilisant les *pseudopotentiels* (code **PARATEC**). On rappelle que la dépendance angulaire du terme dipolaire électrique de l'absorption des rayons X du rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) est dichroïque. On enregistre alors deux sections efficaces d'absorption, selon que la polarisation des rayons X est parallèle (noté  $\sigma_{\parallel}$ ) ou perpendiculaire (noté  $\sigma_{\perp}$ ) à l'axe optique de l'échantillon. Dans la suite, on a choisi d'illustrer les différents calculs sur une seule des deux sections efficaces d'absorption ( $\sigma_{\parallel}$  ou  $\sigma_{\perp}$  selon les cas). Les calculs effectués avec le code **PARATEC** utilisent une supercellule rhomboédrique

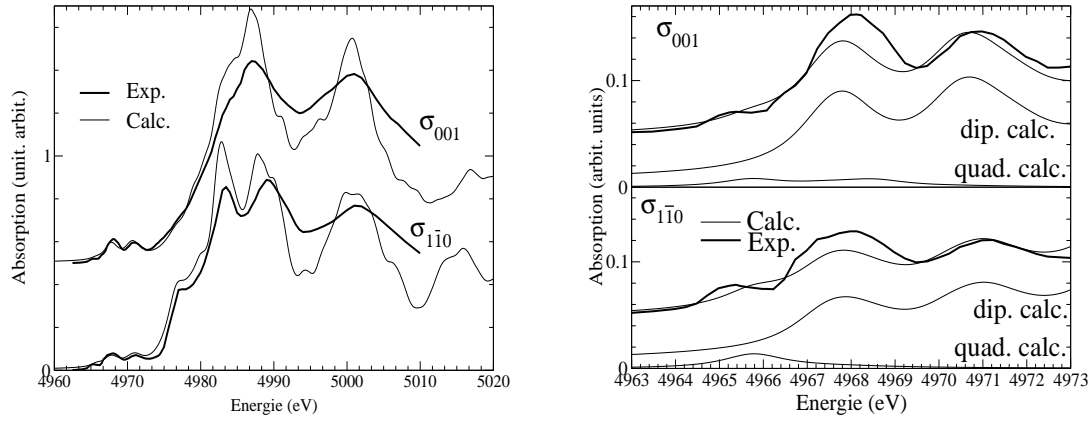


FIG. 5.13: Seuil K du titane dans  $\text{TiO}_2$ . Les spectres expérimentaux et les spectres calculés par le code PARATEC sont représentés. À droite, le zoom dans la région du préseuil permet de préciser les contributions des termes dipolaire électrique et quadrupolaire électrique pour permettre une comparaison directe avec les résultats des différences finies [102, 39]. La convolution effectuée sur le spectre calculé avec le code PARATEC est différente de celle utilisée lors du calcul des différences finies (la convolution de ce calcul PARATEC est une convolution par une lorentzienne de largeur  $\gamma = 0.8$  eV).

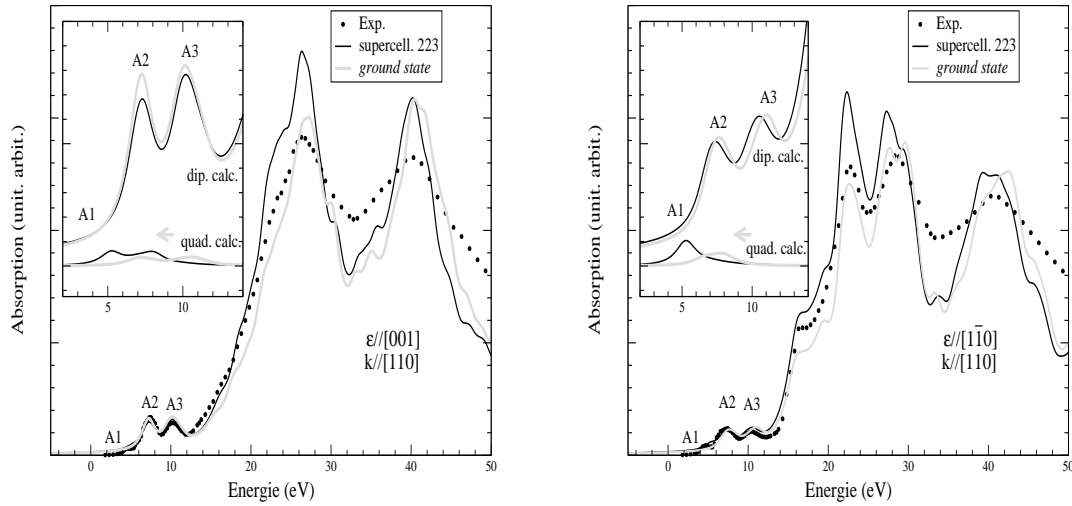


FIG. 5.14: Seuil K du titane dans  $\text{TiO}_2$ . Le calcul a été effectué sur une supercellule  $2 \times 2 \times 3$ , en tenant compte d'un trou sur l'orbitale  $1s$  du titane (trait noir) et sur une cellule unitaire, sans trou sur l'orbitale  $1s$  du titane (trait gris). À droite, on a représenté la section efficace correspondant à une polarisation des rayons X parallèle à l'axe optique ( $\hat{\epsilon}$  selon  $[001]$ ). À gauche, on a représenté la section efficace correspondant à une polarisation des rayons X perpendiculaire à l'axe optique ( $\hat{\epsilon}$  selon  $[1\bar{1}0]$ ). Le vecteur  $\hat{k}$  est selon  $[110]$ .

$2 \times 2 \times 2$  contenant 80 atomes (1 Cr, 31 Al et 48 O). L'énergie de coupure est de 870.4 eV. La densité de charge est calculée en un seul point de la zone de Brillouin. On a utilisé une

grille contenant 63 points dans la zone de Brillouin pour le XANES. Les *pseudopotentiels* utilisés sont ceux décrits dans le tableau 7.4, page 123.

### 5.4.1 Choix du potentiel utilisé

Pour mettre en évidence l'influence de la forme du potentiel (*muffin-tin* ou non *muffin tin*), on a effectué le calcul du seuil K du chrome par deux méthodes autocohérentes, l'une dans l'approximation *muffin-tin* (code **FEFF8**), l'autre avec le code **PARATEC**. Le résultat est présenté sur la figure 5.15 (gauche), pour une polarisation des rayons X parallèle à l'axe  $C_3$  du cristal. Le calcul *muffin-fin* a été réalisé sur un système contenant une centaine d'atomes. Le rayon des sphères est 1.113 Å pour le chrome absorbeur, 0.844 Å pour les atomes d'aluminium et 1.050 Å pour les atomes d'oxygène. Deux calculs **PARATEC** ont été réalisés : un calcul polarisé en spin, l'autre calcul non polarisé en spin, pour le comparer au calcul *muffin-fin* non polarisé en spin. Le spectre calculé par la méthode *muffin-fin* présente des structures vers 6000 eV, absentes du spectre expérimental. L'épaule vers 6010 eV et le pic vers 6030 eV du spectre expérimental ne sont pas reproduits. Le spectre calculé avec le code **PARATEC** est beaucoup plus semblable au spectre expérimental.

Pour mettre en évidence l'influence de l'autocohérence du potentiel, on a effectué le calcul du seuil K du chrome par deux méthodes sans approximation sur la forme du potentiel, l'une autocohérente (code **PARATEC**), l'autre non autocohérente (méthode des différences finies). Comme précédemment deux calculs **PARATEC** ont été réalisés : un calcul polarisé en spin, l'autre calcul non polarisé en spin, pour le comparer au calcul avec la méthode des différences finies non polarisé en spin (les contributions des spins up et down dans le cas du calcul polarisé en spin **PARATEC** sont précisées sur la figure 5.16). Le calcul en différences finies est effectué sur un système contenant une centaine d'atomes neutres. Le maillage est tel que la distance inter-points est 0.25 Å. Les densités atomiques utilisées sont celles tabulées par Clementi et Roetti [44]. Les résultats sont représentés sur la figure 5.15 (droite), pour une polarisation des rayons X perpendiculaire à l'axe  $C_3$  du cristal. Le spectre calculé en utilisant la méthode des différences finies ne reproduit pas le dédoublement du pic expérimental vers 6010 eV. Il présente aussi une structure vers 6025 eV absente du spectre expérimental. À nouveau, le spectre calculé avec le code **PARATEC** est beaucoup plus semblable au spectre expérimental. Seul le calcul polarisé en spin permet de reproduire le dédoublement du pic expérimental vers 6010 eV.

On s'aperçoit que seul un calcul en potentiel total **et** autocohérent peut reproduire de façon satisfaisante les positions et les intensités relatives des pics du spectre expérimental. L'autocohérence effectuée sur un potentiel trop différent du potentiel réel ne permet pas d'accéder à un calcul satisfaisant, que ce soit proche du seuil ou loin du seuil. C'est peut être la raison pour expliquer le fait que la polarisation en spin a aussi une influence sur les contributions dipolaires électriques de la section efficace d'absorption (cf. figure 5.16).

### 5.4.2 Influence du trou sur l'orbitale 1s du cation absorbeur

La présence du trou est nécessaire pour reproduire un spectre satisfaisant. On l'a déjà remarqué au seuil K de l'aluminium dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (page 85), au seuil K du titane dans  $\text{TiO}_2$  (page 90). On peut le voir aussi au seuil K du chrome dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ )

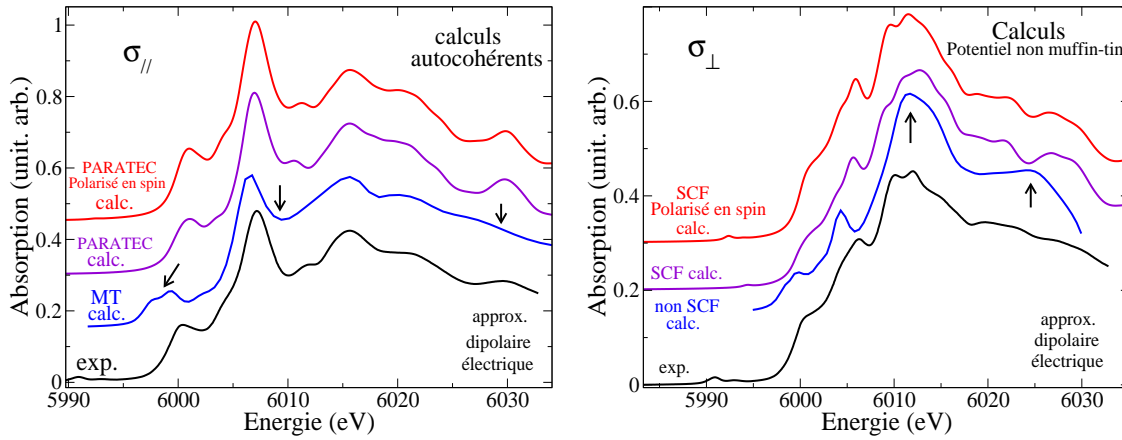


FIG. 5.15: Gauche : Influence de la forme du potentiel sur le calcul ( $\sigma_{\parallel}$ ) du seuil K du chrome dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ). On compare le spectre expérimental avec deux calculs autocohérents : *muffin-tin* (MT) non polarisé en spin, non *muffin-tin* non polarisé en spin et non *muffin-tin* polarisé en spin (code PARATEC). Droite : Influence de l'autocohérence (SCF) du potentiel utilisé sur le calcul ( $\sigma_{\perp}$ ) du seuil K du chrome dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ). On compare le spectre expérimental avec deux calculs non *muffin-tin* : non autocohérent non polarisé en spin, autocohérent non polarisé en spin et autocohérent polarisé en spin. Les calculs autocohérents (SCF) sont réalisés grâce au code PARATEC. Le calcul non autocohérent (non polarisé en spin) est effectué avec la méthode des différences finies.

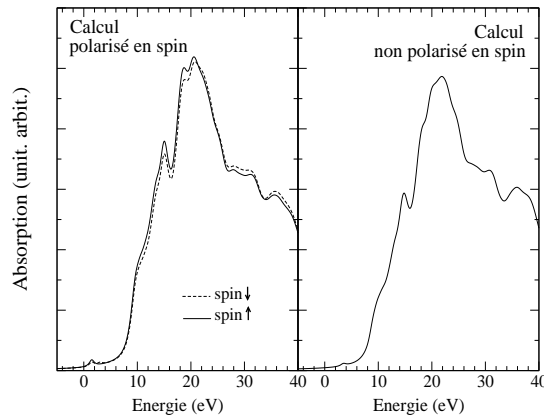


FIG. 5.16: Influence de la polarisation en spin sur le calcul de la section efficace d'absorption du seuil K du chrome dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ). Les calculs sont réalisés avec le code PARATEC. Seule la section efficace correspondant à un vecteur polarisation de la lumière ( $\hat{\epsilon}$ ) perpendiculaire à l'axe optique du rubis est représentée. Gauche : calcul avec prise en compte de la polarisation en spin. Droite : calcul non polarisé en spin.

sur la figure 5.17. Le spectre calculé en présence d'un trou sur l'orbitale 1s de l'atome absorbeur (code PARATEC) est en meilleur accord avec le spectre expérimental que celui calculé sans prendre en compte l'effet du trou. Le trou a aussi pour effet de déplacer les

pics du préseuil ou du seuil vers les basses énergies (cf. figure 5.17). Les termes dipolaire électrique et quadrupolaire électrique sont déplacés de la même valeur, contrairement à ce qu'on a observé dans  $\text{TiO}_2$  (où les orbitales  $p$  et  $d$  présentent une hybridation intersite, mettant en évidence un effet du solide). Ici, contrairement à ce qui se passe dans  $\text{TiO}_2$ , l'atome absorbeur est l'impureté, il n'y a donc pas d'hybridation possible avec des orbitales liées ou quasi liées d'un atome de chrome voisin (l'atome de chrome absorbeur a des voisins aluminium). On constate cependant que la position calculée du préseuil n'est pas correcte, elle est à une énergie trop haute. De plus, l'écart calculé (1.5 eV) entre les deux structures du préseuil est inférieur à la valeur expérimentale (2.0 eV). Cela peut être dû :

- aux limites de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans l'approximation de la densité locale dans le cas de systèmes dans lesquels les corrélations électroniques sont fortes,
- à la modification statique des effets du trou de cœur par le code. *A priori*, seul un calcul similaire effectué avec une approche de type GW et Bethe Salpeter peut nous permettre d'éclaircir ce point [178, 148].

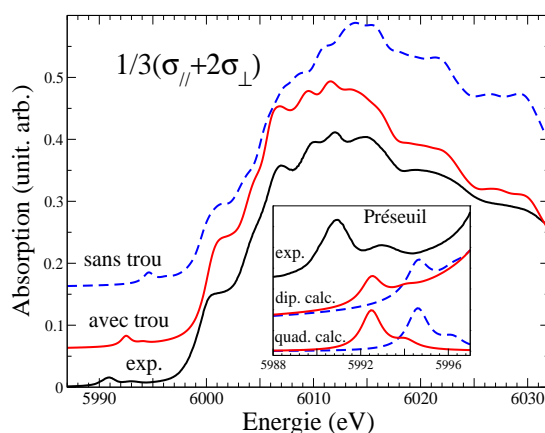


FIG. 5.17: Influence de la présence du trou sur le calcul du seuil K du chrome dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ).

### 5.4.3 Une analyse structurale fine est-elle possible avec le code PARATEC ?

Dans cette section, on veut montrer qu'une analyse structurale fine est possible en utilisant les calculs de XANES du code PARATEC. Pour cela, on a repris l'exemple du calcul du seuil K du rubis en utilisant les deux modèles structuraux déjà présentés à la section 5.2.3. Le modèle structural relaxé est obtenu par un calcul de minimisation d'énergie (cf. section 5.1, page 64). Le modèle structural non relaxé est obtenu avec la structure  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en remplaçant un atome d'aluminium par un atome de chrome. Pour valider l'un des deux modèles structuraux, on a calculé le seuil K du chrome et comparé au spectre expérimental.

On rappelle que les deux modèles structuraux, sont assez proches (voir la section 7.1.4,



partie IV, page 136 et le tableau 7.2, page 123). Seule la sphère de coordination du chrome présente des différences importantes entre ces deux modèles (voir les figures 7.15, page 138 et 7.16, page 141). L'impureté chrome dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) est située dans un site similaire au site du chrome dans l'eskolaïte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) : les distances Cr-O des premiers voisins du chrome dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) sont assez proches des distances Cr-O dans l'eskolaïte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

On a vu (section 5.2.3, page 69) que les calculs *muffin-tin* ou de différences finies ne permettent pas de valider un modèle structural par rapport à l'autre. Sur la figure 5.18, sont présentés les calculs (code PARATEC) de la section efficace d'absorption correspondant à une polarisation des rayons X perpendiculaire à l'axe  $C_3$  du cristal pour chaque modèle structural. Le code PARATEC permet de faire la différence entre les deux modèles structuraux. Le spectre calculé avec la structure relaxée est en très bon accord avec le spectre expérimental. En revanche, le spectre calculé avec la structure non relaxée présente des différences notables avec le spectre expérimental : il ne reproduit pas la double structure vers 6010 eV et présente une bosse vers 6030 eV beaucoup trop prononcée par rapport au spectre expérimental.

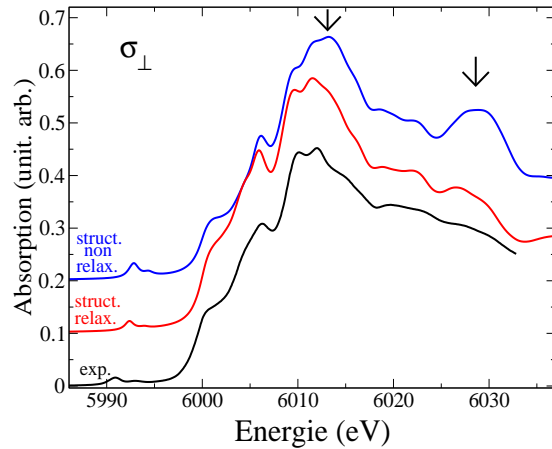


FIG. 5.18: Seuils K du chrome dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) calculés pour les deux modèles structuraux envisagés (structure relaxée et structure non relaxée).

#### 5.4.4 Conclusion

Le calcul du code PARATEC est très efficace et permet réellement d'extraire des informations fines et précises des spectres XANES. Le calcul est cependant conditionné par le paramètre  $\gamma$  de convolution<sup>31</sup>, imposé par l'utilisateur. Ce paramètre prend en compte la durée de vie finie du trou  $1s$ , ainsi que les interactions inélastiques qui atténuent le libre parcours moyen du photoélectron. Un choix possible est d'utiliser la partie imaginaire de l'opérateur énergie propre (*self energy*  $\Sigma(E)$ ). Le photoélectron est alors traité comme une vraie quasiparticule. L'énergie d'échange et de corrélation du photoélectron

<sup>31</sup>Ce paramètre dépend de l'énergie du photoélectron.

dépend de l'énergie du photoélectron. Ce type de calculs est possible dans le cadre de l'approximation  $GW$  [161, 178].



# Chapitre 6

## État final localisé : théorie des multiplets

Dans cette section, nous nous intéressons au calcul des spectres d'absorption pour des systèmes dans lesquels les interactions multiélectroniques sont fortes. C'est typiquement le cas des seuils  $L_{2,3}$  des éléments de transition  $3d$ . La théorie des multiplets a été appliquée aux spectroscopies de cœur par T. Thole qui fut le grand pionnier dans ce domaine. Cette méthode a été détaillée très soigneusement dans la thèse de M.-A. Arrio, dans le cas des seuils  $L_{2,3}$  des éléments de transition  $3d$  [6]. Elle est aussi très bien décrite dans la littérature [45, 32, 188, 48, 7]. Dans la suite, je rappelle donc très brièvement le principe de cette méthode (section 6.1) et le déroulement du calcul des seuils  $L_{2,3}$  (section 6.2). La méthode des multiplets peut aussi être appliquée au calcul du préseuil K des éléments de transition  $3d$  [201, 8]. Étant donné que ce type de calcul est moins classique, il est détaillé dans la section 6.3. Les codes de calculs utilisés sont ceux développés par Cowan, Butler et Thole [45, 32]

### 6.1 Principe du calcul

Le modèle multiplet est un modèle paramétré. Il se distingue des modèles *ab initio* détaillés dans la section précédente (chapitre 5, page 63) par trois aspects principaux :

- Les calculs multiplets nécessitent l'ajustement de paramètres (champ cristallin, délocalisation électronique autour de l'ion absorbeur due à la liaison chimique) sur les spectres expérimentaux. Ainsi, il est possible d'extraire avec ce type de calcul des paramètres quantitatifs sur l'ion absorbeur à partir de la simulation des spectres d'absorption. Ces paramètres sont tous des intégrales radiales d'opérateurs (champ cristallin, interaction de couplage spin-orbite, répulsions coulombiennes...).
- L'ion absorbeur est considéré avec tous ses électrons, plus précisément avec sa configuration électronique dans l'état initial et dans l'état final. Par exemple, la configuration électronique de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  est  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$ . Cette configuration contient 120 états différents, correspondant au nombre de façons de placer 3 électrons dans 10 orbitales  $3d$  (la formule générale pour déterminer la dégénérescence d'une configuration  $d^n$  est  $\frac{10!}{(10-n)!n!}$ ). On peut aussi envisager des interactions de configuration

(modèle d'hybridation) pour mieux représenter la liaison chimique entre le cation absorbeur et ses ligands. Ainsi, on tient compte plus précisément des effets de délocalisation dus à la mise en commun d'électrons de l'ion métallique et des ligands [9]. Ce modèle ne sera pas abordé ici, il est développé dans la thèse de M.-A. Arrio [6].

- Le cristal dans son ensemble est représenté par la symétrie qu'il impose aux fonctions d'onde de l'atome. On fait alors un usage abondant de la théorie des groupes pour réduire la taille des déterminants séculaires.

### 6.1.1 Section efficace d'absorption

La simulation des spectres d'absorption passe par le calcul de la section efficace d'absorption :

$$\sigma(\hbar\omega) = 4\pi^2\alpha\hbar\omega \sum_{i,f} \frac{1}{d_i} |\langle\psi_f|\mathcal{O}|\psi_i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (6.1)$$

où  $\hbar\omega$  est l'énergie des photons incidents,  $\alpha$  ( $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \simeq \frac{1}{137}$  en unités S.I.) la constante de structure fine. La probabilité de la transition depuis un état initial de cœur  $|\psi_i\rangle$  ayant une énergie  $E_i$ , dégénéré  $d_i$  fois, et localisé sur le site de l'atome absorbeur, vers un état final  $|\psi_f\rangle$ , d'énergie  $E_f$ , est donné par  $|\langle\psi_f|\mathcal{O}|\psi_i\rangle|^2$ , où  $\mathcal{O}$  est l'opérateur de transition qui rend compte de l'interaction rayonnement-matière. Cette expression de la section efficace d'absorption est rigoureusement exacte (les états sont multiélectroniques et dégénérés). Elle est légèrement différente de celle donnée à la page 39 (équation 3.1), qui est déduite de celle-ci (équation 6.1) dans l'approximation monoélectronique.

Dans la section 6.2, on va principalement considérer le cas des transitions dipolaires électriques. L'opérateur de transition  $\mathcal{O}$  s'écrit alors  $\mathcal{O} = \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r}$  où  $\hat{\epsilon}$  est la polarisation des rayons X. Les calculs des sections efficaces d'absorption isotrope et dichroïque circulaire magnétique (XMCD, soit *X-ray Magnetic Circular Dichroism*) sont utiles pour interpréter les spectres expérimentaux enregistrés. Le signal isotrope est le signal enregistré sur une poudre, correspondant à la moyenne des sections efficaces d'absorption pour toutes les orientations de la polarisation des rayons X par rapport aux axes du cristal. Le signal XMCD est en général enregistré sur des poudres, et correspond à la différence entre un premier spectre d'absorption enregistré en lumière polarisée circulairement à droite et un deuxième spectre d'absorption enregistré en lumière polarisée circulairement à gauche, un champ magnétique étant appliqué sur l'échantillon le long du vecteur d'onde des photons. Le calcul des signaux isotrope et XMCD sur une poudre nécessite l'évaluation de la section efficace d'absorption pour différentes polarisation des rayons X :

- $\sigma_0$  pour une polarisation linéaire parallèle à  $\vec{z}$  ( $\hat{\epsilon} = \vec{z}$ )
- $\sigma_{-1}$  pour une polarisation circulaire droite perpendiculaire à  $\vec{z}$  ( $\hat{\epsilon} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{x} - i\vec{y})$ )
- $\sigma_1$  pour une polarisation circulaire gauche perpendiculaire à  $\vec{z}$  ( $\hat{\epsilon} = \frac{-1}{\sqrt{2}}(\vec{x} + i\vec{y})$ )

où  $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$  est un repère orthonormé direct. L'axe  $\vec{z}$  est généralement parallèle à l'induction magnétique externe  $\vec{B}$ .

La théorie des multiplets utilise le formalisme des tenseurs sphériques pour exploiter au maximum les analogies avec les harmoniques sphériques. Les différents opérateurs utilisés dans le calcul vont donc s'exprimer sous forme de tenseurs, notés  $\mathbf{P}^{(k)}$ . Un tenseur

sphérique  $\mathbf{P}^{(k)}$  est une quantité constituée de  $2k + 1$  composantes  $P_r^{(k)}$ . Ces composantes  $P_r^{(k)}$  se transforment par rotation comme les harmoniques sphériques  $Y_\ell^m$  ( $k$  est analogue à  $\ell$  et  $r$  est analogue à  $m$ ). On note alors le vecteur polarisation  $\hat{\epsilon}_q$ , avec  $q = 0$  pour une polarisation linéaire parallèle à  $\vec{z}$ ,  $q = -1$  pour une polarisation circulaire droite et  $q = 1$  pour une polarisation circulaire gauche. Ainsi, dans l'approximation dipolaire électrique, l'opérateur de transition s'écrit  $\mathcal{O} = \hat{\epsilon}_q \cdot \mathbf{r} = \frac{4\pi}{3} r \sum_\lambda (-1)^\lambda Y_1^{-\lambda}(\hat{\epsilon}_q) Y_1^\lambda(\hat{r})$ . Chaque terme correspondant à un  $q$  donné est une combinaison linéaire de partenaires d'un tenseur sphérique de rang 1. L'opérateur de transition  $\mathcal{O}$  se met sous forme d'un tenseur sphérique de rang 1 (noté  $\mathbf{P}^{(1)}$ ) :  $\mathcal{O} = \hat{\epsilon}_q \cdot \mathbf{r} = P_q^{(1)}$ .

Le calcul de la section efficace d'absorption consiste à évaluer les amplitudes de transition  $|\langle \psi_f | \mathcal{O} | \psi_i \rangle|^2$  pour tous les états initiaux et finals. Pour cela, il faut d'abord calculer les différents états initiaux et finals.

### 6.1.2 Énergie des fonctions de base

On doit déterminer les valeurs propres de l'atome à  $N$  électrons, pour les états initiaux et finals. Pour cela, il faut résoudre l'équation de Schrödinger  $\mathcal{H}\psi = E\psi$  où  $\mathcal{H}$  est l'hamiltonien du système,  $E$  et  $\psi$  sont respectivement l'énergie propre et la fonction propre correspondante.

L'hamiltonien du système s'écrit sous la forme suivante :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{cin} + \mathcal{H}_{e-N} + \mathcal{H}_{e-e} + \mathcal{H}_{so} + \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{cristal} \quad (6.2)$$

où  $\mathcal{H}_{cin}$  est l'énergie cinétique totale des électrons,  $\mathcal{H}_{e-N}$  est l'interaction coulombienne entre les électrons et le noyau,  $\mathcal{H}_{e-e}$  est l'interaction coulombienne entre les électrons,  $\mathcal{H}_{so}$  est l'interaction de couplage spin-orbite,  $\mathcal{H}_Z$  est l'hamiltonien de l'effet Zeeman, qui traduit l'interaction d'un champ magnétique avec le moment magnétique de l'atome,  $\mathcal{H}_{cristal}$  l'hamiltonien de champ cristallin, qui prend en compte l'environnement local autour de l'ion absorbeur.

Les différents termes de l'hamiltonien sont exprimés sous forme de tenseur  $T_q^{(k)}$ . Les états initiaux sont évalués grâce à des éléments de matrice du type  $\langle \psi' | T_q^{(k)} | \psi \rangle$ , où  $\psi$  et  $\psi'$  sont des fonctions de base de l'état initial. On procède de même pour les états finals. L'énergie cinétique totale des électrons et l'interaction coulombienne entre les électrons et le noyau ne contribuent qu'à l'énergie moyenne de la configuration [6]. On tire parti de la symétrie sphérique des interactions coulombiennes entre les électrons, des interactions d'échange et des interactions de couplage spin-orbite pour les calculer dans l'état initial et dans l'état final [6]. L'hamiltonien de champ cristallin est évalué dans la symétrie du site de l'atome absorbeur.

On a donc besoin d'exprimer les fonctions de base de l'état initial et final dans la symétrie du site de l'atome absorbeur. En symétrie sphérique, les fonctions de l'état initial et final se transforment comme les partenaires d'une base d'une représentation irréductible groupe double du groupe sphérique  $SO_3$ . Dans la symétrie du site de l'atome absorbeur, les fonctions de l'état initial et final ont la symétrie de représentations irréductibles du groupe ponctuel de symétrie de l'atome absorbeur, noté  $S_{abs}$  (éventuellement du groupe double de  $S_{abs}$  pour un nombre impair d'électron). La théorie des subductions permet d'exprimer

les fonctions de l'état initial et final dans  $S_{abs}$  par une succession de représentations irréductibles d'une suite de sous-groupes du groupe sphérique ( $SO_3$ ), jusqu'à arriver dans le groupe ponctuel de symétrie de l'atome absorbeur ( $S_{abs}$ ). Le théorème de Wigner-Eckart généralisé (formule 4.2.3 de la référence [32]) est utilisé pour calculer les éléments de matrice. Ce calcul est analogue au calcul des éléments de matrice  $\langle \alpha j m | T_q^{(k)} | \alpha' j' m' \rangle$  d'un tenseur irréductible  $T_q^{(k)}$  pris entre deux états ( $\alpha j m$  et  $\alpha' j' m'$ , où les nombres  $j$ ,  $j'$ ,  $m$  et  $m'$  sont les valeurs propres des opérateurs  $J^2$  et  $J_z$  respectivement, et  $\alpha$  et  $\alpha'$  représentent les quantités nécessaires pour spécifier complètement les fonctions de base). Le théorème de Wigner-Eckart dit :

$$\langle \alpha j m | T_q^{(k)} | \alpha' j' m' \rangle = (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & k & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \langle \alpha j || \mathbf{T}^{(k)} || \alpha' j' \rangle,$$

où  $\langle \alpha j || \mathbf{T}^{(k)} || \alpha' j' \rangle$  est appelé élément de matrice réduit et  $\begin{pmatrix} j & k & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix}$  est un symbole  $3j$ . Le théorème de Wigner-Eckart est utilisé dans le cas des fonctions définies par la suite  $SO_3$ - $SO_2$  ( $j(SO_3)$  et  $m(SO_2)$ ). Lorsque les fonctions de base ne sont pas définies par la suite  $SO_3$ - $SO_2$  mais par une autre suite (du type  $SO_3$ - $S_{abs}$ ), il existe une forme généralisée du théorème de Wigner-Eckart qui permet de calculer les éléments de matrice.

Dans la section suivante, on va dérouler les différentes étapes du calcul de la section efficace d'absorption sur l'exemple des seuils  $L_{2,3}$  dans le cas d'un ion en symétrie octaédrique ( $O_h$ ) puis  $C_3$ .

## 6.2 Exemple des seuils $L_{2,3}$

On veut calculer le spectre d'absorption aux seuils  $L_{2,3}$  d'un ion de transition, c'est-à-dire évaluer la transition d'un atome isolé, dans une certaine symétrie, depuis un état  $2p^6 3d^n$  vers un état  $2p^5 3d^{n+1}$  par les calculs multiplet. Dans la suite, on étudie les cas d'une symétrie octaédrique et d'une symétrie  $C_3$ . Les différentes étapes du calcul de la section efficace d'absorption sont détaillées dans le cas octaédrique, dans l'approximation dipolaire électrique. Dans cette section, on n'a pas donné d'exemple de calcul de spectre d'absorption aux seuils  $L_{2,3}$ . On se reportera au chapitre 8, page 151 pour voir l'influence des paramètres (paramètre de champ cristallin, paramètre de Racah  $B$ ) sur le calcul des seuils  $L_{2,3}$  du chrome dans le rubis ( $Al_2O_3:Cr^{3+}$ ) et dans l'eskolaïte ( $Cr_2O_3$ ).

### 6.2.1 Cas d'un site octaédrique ( $O_h$ )

Le calcul d'un spectre d'absorption se déroule en quatre étapes principales.

#### Étape 1 : calcul des paramètres atomiques

Les orbitales atomiques d'un ion donné sont calculées dans l'état initial et final dans un modèle Hartree-Fock autocohérent et atomique. La configuration électronique de l'ion dans l'état initial ( $2p^6 3d^n$  pour des seuils  $L_{2,3}$ ) est utilisé pour faire ce calcul. Dans l'état

final, on gèle un trou sur une orbitale de cœur :  $2p$  pour des seuils  $L_{2,3}$  et  $1s$  pour un seuil K.

Les répulsions coulombiennes interélectroniques et les interactions d'échange sont évaluées en utilisant les intégrales de Slater directes intracouche, les intégrales de Slater directes intercouche, ainsi que les intégrales de Slater d'échange. Les interactions de couplage spin-orbite sont évaluées dans l'approximation du champ central. Le calcul de ces quantités dépend des parties radiales des fonctions d'onde monoélectroniques, qui sont ici calculées dans un modèle Hartree-Fock assez simple (pas de dépendance en spin ou en  $m$  des fonctions radiales). Dans le cas du calcul de seuils  $L_{2,3}$ , les termes à évaluer sont les intégrales de Slater directes intracouche, notées  $F^k(p, p)$  et  $F^k(d, d)$ , pour  $k = 2, 4$  (cf. page 131 de la référence [6])<sup>32</sup>, les intégrales de Slater directes intercouche, notées  $F^k(p, d)$ , pour  $k = 2$  (cf. page 132 de la référence [6])<sup>33</sup>, ainsi que les intégrales de Slater d'échange, notées  $G^{k'}(p, d)$ , pour  $k' = 1, 3$  (cf. page 132 de la référence [6]). Les interactions de couplage spin-orbite sont évaluées en utilisant les intégrales radiales  $\zeta_{2p}$  et  $\zeta_{3d}$  (cf. page 133 de la référence [6]). Le couplage spin-orbite est essentiel pour différentes raisons :

- Il est responsable de la séparation entre les seuils  $L_2$  et  $L_3$  (des seuils  $L_{2,3}$ ). Par exemple, dans le cas des seuils  $L_{2,3}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  (transitions de  $2p^63d^9$  vers  $2p^53d^{10}$ ), l'interaction de couplage spin-orbite sur le trou  $2p$  crée deux états (qui sont par ordre d'énergie croissante  ${}^2P_{\frac{3}{2}}$  et  ${}^2P_{\frac{1}{2}}$ ) séparés de  $\frac{3}{2}\zeta_{2p}$
- Le signal de dichroïsme circulaire magnétique (XMCD) d'un échantillon provient essentiellement des propriétés magnétiques de cet échantillon (le magnétisme lié au spin). La spectroscopie des rayons X sonde des variables d'orbite (sonde des orbitales  $3d$  pour des seuils  $L_{2,3}$  dans l'approximation dipolaire électrique). Le couplage spin-orbite sur les orbitales  $3d$  joue ainsi un rôle important.

## Étape 2 : calcul des éléments de matrice réduits en symétrie sphérique

Les paramètres atomiques précédents sont utilisés pour calculer les éléments de matrice réduits en symétrie sphérique. Ces éléments de matrice réduits permettent d'évaluer les différents termes de l'hamiltonien du système dans la symétrie de l'atome absorbeur (équation 6.2) :

- Les répulsions électroniques et les interactions de couplage spin-orbite sont prises en compte par un tenseur de rang 0 dans  $\text{SO}_3$ , noté  $\mathbf{T}^{(0)}(\text{SO}_3)$  [6]. Ce tenseur est associé à la représentation totalement symétrique  $\mathbf{0}(\text{SO}_3)$  (notations de la référence [32]).
- Le terme de champ cristallin est évalué par un potentiel électrostatique dont la symétrie est donnée par le groupe ponctuel de l'atome dans son environnement. L'hamiltonien de champ cristallin se développe dans la base des harmoniques sphériques selon

$$\mathcal{H}_{cristal} = \sum_{i=1}^N \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{g=-k}^k b_{kg}(r_i) C_k^g(\hat{r}_i) \quad (6.3)$$

<sup>32</sup>Le terme correspondant à  $k = 0$  ne contribue qu'à l'énergie moyenne de la configuration.

<sup>33</sup>Le terme correspondant à  $k = 0$  ne contribue qu'à l'énergie moyenne de la configuration.



où  $i$  indexe les  $N$  électrons de l'ion absorbeur considéré, et où  $C_k^g = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_k^g$  sont les harmoniques renormalisées. L'hamiltonien de champ cristallin peut alors s'exprimer sous la forme d'une somme de tenseurs de rang  $k$ . On montre que l'hamiltonien de champ cristallin s'écrit (cf. page 73 de la référence [6]) :

$$\mathcal{H}_{cristal} = \sum_{k=0, k \text{ pair}}^{2\ell} \sum_{g=-k}^k \sum_{j=1}^q X_j^{kg} U_{(j)}^{(kg)} \quad (6.4)$$

où  $\ell = 2$  si on considère que le champ cristallin n'agit que sur les couches  $s$ ,  $p$  ou  $d$  de l'ion considéré,  $j$  indexe les couches ( $q$  est le numéro de la dernière couche), les  $X_j^{kg}$  sont les paramètres de champ cristallin et  $U_{(j)}^{(k)}$  est un tenseur unitaire irréductible de rang  $k$ , associé à la représentation irréductible  $\mathbf{k}$  du groupe  $\text{SO}_3$  (notations de la référence [32])<sup>34</sup>. En résumé, le terme de champ cristallin est pris en compte dans  $\text{SO}_3$  par la somme d'un tenseur de rang 4, noté  $\mathbf{U}^{(4)}(\text{SO}_3)$  et d'un tenseur de rang 2, noté  $\mathbf{U}^{(2)}(\text{SO}_3)$ <sup>35</sup>. Ces tenseurs sont associés à la représentation  $\mathbf{4}(\text{SO}_3)$  et  $\mathbf{2}(\text{SO}_3)$  respectivement.

- Le terme de l'interaction Zeeman  $\mathcal{H}_Z = \mu_B \vec{B} \cdot (\vec{L} + g_s \vec{S})$  où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr et  $g_s$  est le facteur gyromagnétique de l'électron, est pris en compte par deux tenseur de rang 1 dans  $\text{SO}_3$ , notés  $\mathbf{S}^{(1)}(\text{SO}_3)$  et  $\mathbf{L}^{(1)}(\text{SO}_3)$ . Ces tenseurs sont associés à la représentation  $\mathbf{1}(\text{SO}_3)$  (notations de la référence [32]).

Dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique, les transitions entre les configurations initiale et finale sont prises en compte par un tenseur de rang 1 dans  $\text{SO}_3$ , noté  $\mathbf{P}^{(1)}(\text{SO}_3)$ . Ce tenseur est associé à la représentation  $\mathbf{1}(\text{SO}_3)$  (notations de la référence [32]) [6].

Les intégrales de Slater sont multipliées par un facteur de réduction  $\kappa$  ( $0 \leq \kappa < 1$ ) afin de prendre en compte les effets de la liaison chimique sur les répulsions coulombiennes ([45], page 464).

### Étape 3 : calcul des états initiaux et finals, et des transitions dans la symétrie du site de l'atome absorbeur

Les états et les énergies propres du système dans son état initial et final sont évalués dans la symétrie du site de l'atome absorbeur grâce aux éléments de matrice réduits calculés précédemment. Ces éléments de matrice sont calculés dans la symétrie choisie, grâce à la théorie des subductions et au théorème de Wigner-Eckart généralisé aux groupes ponctuels. Pour un site de l'atome absorbeur de symétrie  $O_h$ , on utilise le branchement  $O_3 \supset O_h$ . Étant donné que les représentations de  $O_h$  ne sont pas toutes de dimension 1, on utilise la subduction dans un sous-groupe de  $O_h$  dont toutes les représentations sont de dimension 1 (sous-groupe abélien). On peut choisir par exemple  $O_h \supset D_{4h} \supset C_{4h}$ , ou bien  $O_h \supset D_{3h} \supset C_{3h}$ .

<sup>34</sup>Voir page 316 de la référence [45] pour la définition du tenseur unitaire irréductible  $U_{(j)}^{(k)}$ .

<sup>35</sup>Dans le cas des métaux de transition, le champ cristallin agit sur les états  $3d$  ( $\ell = 2$ ). Le tenseur  $U_{(j)}^{(k)}$  a alors un rang pair car il couple des états  $3d$  ( $\ell = 2$ ). Seules les valeurs de  $k$  égales à 0, 2 ou 4 peuvent apparaître dans la somme. Le tenseur de rang 0 ne contribue qu'à l'énergie moyenne de la configuration.

Les quantités  $|\langle f|\mathcal{O}|i\rangle|^2$  sont ensuite calculées pour tous les états propres initiaux  $i$  et finals  $f$ . Les paramètres de calcul sont les paramètres de champ cristallin et le champ d'échange. En symétrie cubique (c'est-à-dire octaédrique ou tétraédrique), pour les états  $3d$ , il n'y a qu'un seul paramètre de champ cristallin, noté  $X^{4000}$  et proportionnel au paramètre de champ cristallin  $10Dq$  plus couramment utilisé <sup>36</sup> [6]. En effet, en symétrie octaédrique, l'hamiltonien de champ cristallin ayant la symétrie du site de l'atome absorbeur ( $O_h$ ), il est invariant par toutes les opérations de  $O_h$ . Il est donc associé à la représentation  $\mathbf{0}$  du sous-groupe  $O_h$ . Les branchements des représentations irréductibles  $\mathbf{4}$  et  $\mathbf{2}$  de  $O_3$  dans le sous-groupe  $O_h$  pris en compte dans le calcul sont ceux qui permettent d'obtenir la représentation  $\mathbf{0}$  du sous-groupe  $O_h$ . Ainsi, le seul branchement pris en compte dans les groupes  $O_3 \supset O_h \supset D_{4h} \supset C_{4h}$  de la représentation  $\mathbf{4}$  de  $O_3$  est :

$$\mathbf{4}^+(O_3) \rightarrow \mathbf{0}^+(O_h) \rightarrow \mathbf{0}^+(D_{4h}) \rightarrow \mathbf{0}^+(C_{4h}).$$

La décomposition de la représentation  $\mathbf{2}$  de  $O_3$  ne contient pas la représentation  $\mathbf{0}(O_h)$ . Il n'y a donc qu'un seul paramètre de champ cristallin.

#### Étape 4 : convolution des spectres

Les pics correspondant à chacune des transitions d'énergie  $E_0$  et d'intensité  $|\langle f|\mathcal{O}|i\rangle|^2$  sont convolués par une gaussienne qui représente l'élargissement dû à la résolution instrumentale et par une lorentzienne qui représente la durée de vie finie de l'état final. La gaussienne a la forme suivante :

$$G(E) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (6.5)$$

où  $E$  est l'énergie des photons incidents. La largeur à mi-hauteur correspondante est  $2\sigma\sqrt{2\ln 2}$ . Le paramètre entré dans le calcul est  $\sigma$ . La lorentzienne a pour formule :

$$L(E) = \frac{\gamma}{\pi(\Gamma^2 + (E - E_0)^2)}. \quad (6.6)$$

La largeur à mi-hauteur correspondante est  $2\Gamma$ . Le paramètre entré dans le calcul est  $\Gamma$ .

La température est prise en compte par une loi de Boltzmann [6].

Un exemple d'un calcul multiplet de seuils  $L_{2,3}$  en symétrie  $O_h$  a été réalisé dans le cas du chrome dans le rubis ( $Al_2O_3:Cr^{3+}$ ). Les résultats sont présentés dans la partie IV, chapitre 8, section 8.2.3 (page 158).

### 6.2.2 Cas d'un site de géométrie $C_3$

Le calcul de la section efficace d'absorption dans l'approximation dipolaire électrique se déroule de la même façon que dans le cas octaédrique pour les deux premières étapes,

<sup>36</sup>On a  $X^{4000} = \frac{18}{\sqrt{30}}10Dq$  avec la définition de la page 316 de [45] pour le tenseur unitaire irréductible  $U_{(j)}^{(k)}$ .

et pour la dernière étape. La symétrie du site de l'atome absorbeur est maintenant  $C_3$ , il faut préciser dans l'étape 3 la subduction envisagée et les représentations de chaque tenseur dans chacun des sous-groupes de  $O_3$  de la subduction.

J'ai utilisé la subduction  $O_3 \supset O_h \supset D_{3d} \supset C_{3v} \supset C_3$ . Le tenseur des répulsions électroniques et de l'interaction de couplage spin-orbite ( $\mathbf{T}^{(0)}$ ) est associé à la représentation  $\mathbf{0}$  dans tous les groupes et sous-groupes de la subduction. Les branchements de la représentation  $\mathbf{4}$  de  $SO_3$  du tenseur de rang 4 de l'hamiltonien de champ cristallin dans le sous-groupe  $C_3$  pris en compte dans le calcul sont :

$$\begin{array}{ccccccccc}
 \mathbf{4}^+(O_3) & \longrightarrow & \mathbf{0}^+(O_h) & \longrightarrow & \mathbf{0}^+(D_{3d}) & \longrightarrow & \mathbf{0}(C_{3v}) & \longrightarrow & \mathbf{0}(C_3) \\
 & \searrow & & & & & & & \\
 & & \tilde{\mathbf{1}}^+(O_h) & \longrightarrow & \mathbf{0}^+(D_{3d}) & \longrightarrow & \mathbf{0}(C_{3v}) & \longrightarrow & \mathbf{0}(C_3) \\
 & & & \searrow & & & & & \\
 & & & & \tilde{\mathbf{0}}^+(D_{3d}) & \longrightarrow & \tilde{\mathbf{0}}(C_{3v}) & \longrightarrow & \mathbf{0}(C_3)
 \end{array}$$

Il existe un branchement de la représentation  $\mathbf{2}$  de  $SO_3$  du tenseur de rang 2 de l'hamiltonien de champ cristallin qui a la représentation  $\mathbf{0}$  dans  $C_3$ . Il est pris en compte dans le calcul :

$$\mathbf{2}^+(O_3) \rightarrow \tilde{\mathbf{1}}^+(O_h) \rightarrow \mathbf{0}^+(D_{3d}) \rightarrow \mathbf{0}(C_{3v}) \rightarrow \mathbf{0}(C_3).$$

Il y a donc 4 paramètres de champ cristallin à fixer pour effectuer le calcul. Celui correspondant au branchement

$$\mathbf{4}^+(O_3) \rightarrow \mathbf{0}^+(O_h) \rightarrow \mathbf{0}^+(D_{3d}) \rightarrow \mathbf{0}(C_{3v}) \rightarrow \mathbf{0}(C_3)$$

correspond au paramètre de champ cristallin  $10Dq$ . C'est le branchement de poids le plus important. Les branchement

$$\mathbf{4}^+(O_3) \rightarrow \tilde{\mathbf{1}}^+(O_h) \rightarrow \mathbf{0}^+(D_{3d}) \rightarrow \mathbf{0}(C_{3v}) \rightarrow \mathbf{0}(C_3)$$

et

$$\mathbf{2}^+(O_3) \rightarrow \tilde{\mathbf{1}}^+(O_h) \rightarrow \mathbf{0}^+(D_{3d}) \rightarrow \mathbf{0}(C_{3v}) \rightarrow \mathbf{0}(C_3)$$

contiennent la représentation totalement symétrique pour le sous-groupe  $C_{3v}$ . Ils représentent la baisse de symétrie de  $C_{3v}$  par rapport à  $O_h$  et jouent un rôle dans la levée de dégénérescence des états monoélectroniques  $t_{2g}(O_h)$  en  $e(C_{3v})$  et  $a_1(C_{3v})$ . Le branchement

$$\mathbf{4}^+(O_3) \rightarrow \mathbf{1}^+(O_h) \rightarrow \tilde{\mathbf{0}}^+(D_{3d}) \rightarrow \tilde{\mathbf{0}}(C_{3v}) \rightarrow \mathbf{0}(C_3)$$

ne contient pas la représentation totalement symétrique pour le sous-groupe  $C_{3v}$ . Il exprime le décalage entre les deux triangles équilatéraux formés par les deux groupes d'oxygène situés à des distances différentes du cation central (voir figure 1.7, page 19)<sup>37</sup>.

Un exemple d'un calcul multiplet en symétrie  $C_3$  a été réalisé dans le cas du chrome dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ), pour évaluer les énergies des niveaux de cet ion dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les résultats sont présentés dans la partie IV, chapitre 8, section 8.1.2 (page 153).

## 6.3 Exemple des préseuils K

Les préseuils K des ions de transition peuvent être interprétés dans le cadre du modèle des multiplets [201]. L'existence du préseuil est due à la fois à des transitions quadrupolaires électriques ( $1s \rightarrow 3d$ ), toujours permises, et à des transitions dipolaires électriques ( $1s \rightarrow p$ ). Les orbitales  $p$  interviennent dans le préseuil à travers une hybridation  $3d - p$ . Ceci n'est possible que si le site de l'atome absorbeur n'est pas centrosymétrique<sup>38</sup>. Dans le corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), le site de l'impureté a pour symétrie  $C_3$ , une hybridation  $3d - p$  est possible *a priori*. Dans le béryl ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$ ), le site de l'impureté a pour symétrie  $D_3$ , une hybridation  $3d - p$  est aussi possible *a priori*.

On a déjà vu page 39 que la section efficace d'absorption peut se décomposer en une somme de termes dipolaires et quadrupolaires électriques, sans couplage entre eux, dans le cas d'échantillons sans ordre magnétique macroscopique, pour une polarisation linéaire  $\hat{\epsilon}$  des rayons X [25, 13]. Dans la suite, on envisage successivement les termes quadrupolaire et dipolaire électriques pour un ion en symétrie  $C_3$ .

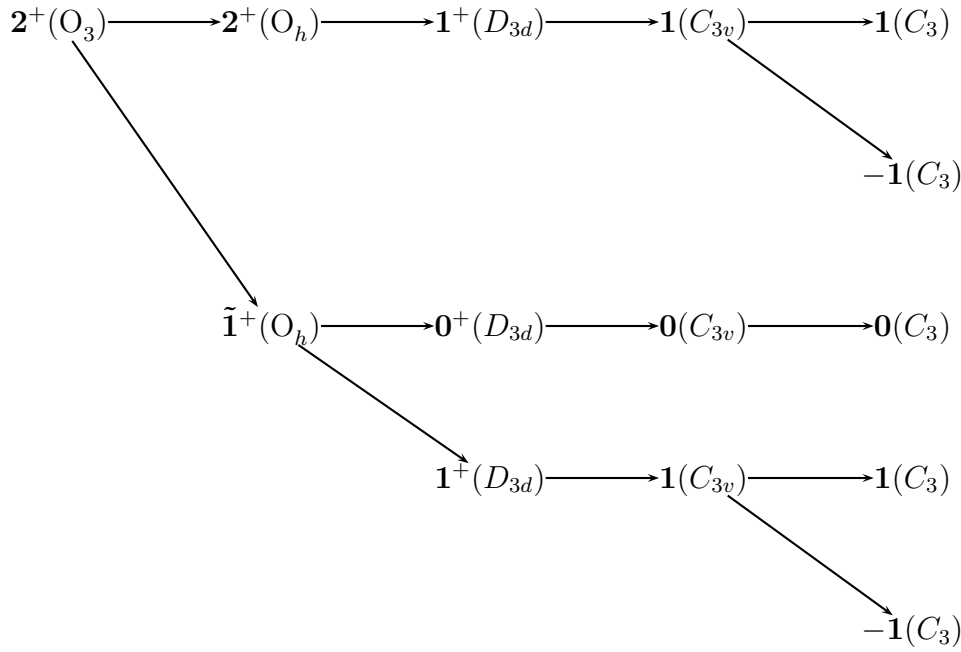
### 6.3.1 Terme quadrupolaire électrique

#### Opérateur de transition

Le principe du calcul de la section efficace d'absorption est le même que celui détaillé dans la section 6.2.1, page 102. La seule chose qui change est l'expression de l'opérateur de transition, qui s'écrit  $\mathcal{O} = \frac{1}{2}(\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r})(k \hat{k} \cdot \mathbf{r})$  dans l'approximation quadrupolaire électrique, où  $\hat{\epsilon}$  est la polarisation des rayons X et  $\vec{k} = k\hat{k}$  le vecteur de propagation des rayons X. Cet opérateur de transition est un tenseur sphérique de rang 2 dans  $\text{SO}_3$ . Il est associé à la représentation  $\mathbf{2}(\text{SO}_3)$  ou  $\mathbf{2}^+(\text{O}_3)$  (notations de la référence [32]). Pour une symétrie  $C_3$  du site de l'atome absorbeur (cas du site du chrome dans le rubis  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ), il faut préciser la subduction envisagée et les représentations de ce tenseur de rang 2 dans chacun des sous-groupes de  $\text{SO}_3$  de la subduction. J'ai utilisé la subduction  $\text{O}_3 \supset \text{O}_h \supset D_{3d} \supset C_{3v} \supset C_3$ . Le branchement de la représentation  $\mathbf{2}$  de  $\text{SO}_3$  du tenseur de rang 2 de l'hamiltonien de transition quadrupolaire électrique est :

<sup>37</sup>Dans les cas où aucun champ magnétique n'est appliqué à l'échantillon, ou que l'interaction de couplage spin-orbite est nulle, alors il n'y a pas de levée de dégénérescence des niveaux suite à la descente en symétrie  $C_{3v} \supset C_3$ .

<sup>38</sup>En effet, s'il n'y a pas de centre de symétrie, la parité n'est pas un bon nombre quantique. Les orbitales  $p$  et  $d$  peuvent alors s'hybrider.



### Dépendance angulaire

Pour connaître la dépendance angulaire de la section efficace d'absorption quadrupolaire électrique, il est nécessaire d'exprimer l'opérateur de transition  $\mathcal{O}$  avec les bonnes orientations des vecteurs polarisation  $\hat{\epsilon}$  et de propagation  $\hat{k}$  des rayons X. On se place dans un repère orthonormé  $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$  tel que l'axe  $\vec{z}$  soit parallèle à l'axe  $C_3$  du cristal. La dépendance angulaire des spectres dans le cas du rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) est totalement déterminée par les quatre quantités  $\sigma^Q(0, 0)$ ,  $\sigma^Q(2, 0)$ ,  $\sigma^Q(4, 0)$  et  $\sigma^Q(4, 3)$  de l'équation suivante (cf. équation 3.2.2, page 42) :

$$\begin{aligned}
 \sigma^Q(\hat{\epsilon}, \hat{k}) &= \sigma^Q(0, 0) + \sqrt{\frac{5}{14}}(3 \sin^2 \theta \sin^2 \psi - 1)\sigma^Q(2, 0) \\
 &+ \sqrt{\frac{1}{14}}(35 \sin^2 \theta \cos^2 \theta \cos^2 \psi + 5 \sin^2 \theta \sin^2 \psi - 4)\sigma^Q(4, 0) \\
 &- \sqrt{10} \sin \theta [(2 \cos^2 \theta \cos^2 \psi - 1) \cos \theta \cos(3\phi) \\
 &- (3 \cos^2 \theta - 1) \sin \psi \cos \psi \sin(3\phi)]\sigma^{Qr}(4, 3)
 \end{aligned}$$

où  $\theta$ ,  $\phi$  et  $\psi$ , définis page 42, déterminent l'orientation des vecteurs  $\hat{\epsilon}$  et  $\hat{k}$  par rapport aux axes du cristal.

Ces quatre quantités sont facilement calculées par combinaison linéaire des sections efficace d'absorption  $s_i$  ( $1 \leq i \leq 4$ ) pour les quatre jeux d'angles du tableau 6.1 ci-dessous (cf. tableau 3.1, page 43). Les quantités  $xy$ ,  $\frac{1}{2}(x^2 - y^2)$ ,  $\frac{1}{2}(x^2 - z^2)$  et  $\frac{-1}{\sqrt{2}}(xy + yz)$ , nécessaires pour évaluer les  $s_i$  ( $1 \leq i \leq 4$ ) sont exprimées dans la base des fonctions de  $C_3$  suivantes, notées  $\{\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5\}$ , avec les coefficients du tableau 6.2. On adopte ici une notation semblable à celle qui consiste à noter  $|\ell m\rangle$  l'harmonique sphérique  $Y_\ell^m$ , où  $\ell$

est une représentation irréductible de  $\text{SO}_3$  et  $m$  une représentation irréductible du groupe abélien  $\text{SO}_2$  (subduction  $\text{SO}_3 \supset \text{SO}_2$ ). Ici, on utilise la subduction  $\text{SO}_3 \supset \text{O} \supset \text{D}_3 \supset \text{C}_3$  où  $\text{C}_3$  est un groupe abélien.

$$\begin{aligned}
 \beta_1 &= |\mathbf{2}(\text{SO}_3) \quad \mathbf{2}(\text{O}) \quad \mathbf{1}(\text{D}_3) \quad \mathbf{1}(\text{C}_3)\rangle \\
 \beta_2 &= |\mathbf{2}(\text{SO}_3) \quad \mathbf{2}(\text{O}) \quad \mathbf{1}(\text{D}_3) \quad -\mathbf{1}(\text{C}_3)\rangle \\
 \beta_3 &= |\mathbf{2}(\text{SO}_3) \quad \tilde{\mathbf{1}}(\text{O}) \quad \mathbf{0}(\text{D}_3) \quad \mathbf{0}(\text{C}_3)\rangle \\
 \beta_4 &= |\mathbf{2}(\text{SO}_3) \quad \tilde{\mathbf{1}}(\text{O}) \quad \mathbf{1}(\text{D}_3) \quad \mathbf{1}(\text{C}_3)\rangle \\
 \beta_5 &= |\mathbf{2}(\text{SO}_3) \quad \tilde{\mathbf{1}}(\text{O}) \quad \mathbf{1}(\text{D}_3) \quad -\mathbf{1}(\text{C}_3)\rangle
 \end{aligned} \tag{6.7}$$

$\theta$	$\psi$	$\phi$	label	$\sigma^Q(\hat{\epsilon}, \hat{k})$	$(\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r})(\hat{k} \cdot \mathbf{r})$
0	0	0	$s_1$	$\sigma^Q(0, 0) - \sqrt{\frac{5}{14}}\sigma^Q(2, 0) - \frac{4}{\sqrt{14}}\sigma^Q(4, 0)$	$xy$
$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	$-\frac{\pi}{4}$	$s_2$	$\sigma^Q(0, 0) + 2\sqrt{\frac{5}{14}}\sigma^Q(2, 0) + \frac{1}{\sqrt{14}}\sigma^Q(4, 0)$	$\frac{1}{2}(x^2 - y^2)$
$\frac{\pi}{4}$	0	0	$s_3$	$\sigma^Q(0, 0) - \sqrt{\frac{5}{14}}\sigma^Q(2, 0) + \frac{1}{\sqrt{14}}\frac{19}{4}\sigma^Q(4, 0)$	$\frac{1}{2}(x^2 - z^2)$
$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{4}$	$\frac{\pi}{2}$	$s_4$	$\sigma^Q(0, 0) + \sqrt{\frac{5}{14}}\frac{1}{2}\sigma^Q(2, 0) - \frac{1}{\sqrt{14}}\frac{3}{2}\sigma^Q(4, 0) + \frac{\sqrt{10}}{2}\sigma^{Qr}(4, 3)$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}(xy + yz)$

TAB. 6.1: Expressions de la section efficace d'absorption  $\sigma^Q(\hat{\epsilon}, \hat{k})$  pour quelques valeurs particulières de  $\theta, \psi, \phi$ . Les coordonnées de  $\hat{\epsilon}, \hat{k}$  et  $\mathbf{r}$  sont exprimées dans un repère orthonormé  $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$  tel que l'axe  $\vec{z}$  est parallèle à l'axe  $\text{C}_3$  du cristal.

label	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_4$	$\beta_5$	$\beta_3$
$xy$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$\frac{1}{2\sqrt{3}}$	0
$\frac{1}{2}(x^2 - y^2)$	$\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$\frac{-1}{\sqrt{6}}$	$\frac{-1}{\sqrt{6}}$	0
$\frac{1}{2}(x^2 - z^2)$	$\frac{1}{4\sqrt{3}}$	$\frac{1}{4\sqrt{3}}$	$\frac{-\sqrt{2}}{4\sqrt{3}}$	$\frac{-\sqrt{2}}{4\sqrt{3}}$	$\frac{\sqrt{6}}{4}$
$\frac{-1}{\sqrt{2}}(xy + yz)$	$\frac{i}{2\sqrt{2}}\frac{\sqrt{2}-1}{\sqrt{3}}$	$\frac{i}{2\sqrt{2}}\frac{-\sqrt{2}+1}{\sqrt{3}}$	$\frac{i}{2\sqrt{2}}\frac{\sqrt{2}+1}{\sqrt{3}}$	$\frac{i}{2\sqrt{2}}\frac{-\sqrt{2}-1}{\sqrt{3}}$	0

TAB. 6.2: Expressions des quantités  $(\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r})(\hat{k} \cdot \mathbf{r})$  dans la base  $\{\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5\}$  des fonctions de 6.7.

Si on veut calculer uniquement la section efficace d'absorption pour un vecteur  $\hat{k}$  perpendiculaire à l'axe  $\text{C}_3$  et pour une polarisation  $\hat{\epsilon}$  des rayons X parallèle (notée  $\sigma_{\parallel}$ ) ou perpendiculaire (notée  $\sigma_{\perp}$ ), il suffit d'évaluer  $s_1$  (pour  $\sigma_{\parallel}$ ) et  $s_2$  (pour  $\sigma_{\perp}$ ). Un exemple d'un tel calcul est présenté à la section 6.3.2.

### 6.3.2 Exemple : calcul du préseuil $K$ de Cr dans $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$

Pour illustrer le calcul du préseuil  $K$  par la méthode des multiplets, on prend l'exemple du chrome dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ). On se limite au terme quadrupolaire électrique de la section efficace d'absorption.

### Géométrie $O_h$ ou $C_3$

On a représenté sur la figure 6.1 deux calculs effectués pour un atome de chrome en symétrie  $O_h$  et  $C_3$ . En géométrie octaédrique, le paramètre de champ cristallin est pris égal à 2.24 eV. C'est la valeur donnée expérimentalement par la spectroscopie optique [162]. En géométrie  $C_3$ , on a conservé la valeur de  $10Dq = 2.24$  eV pour le branchement

$$4^+(O_3) \rightarrow 0^+(O_h) \rightarrow 0^+(D_{3d}) \rightarrow 0(C_{3v}) \rightarrow 0(C_3).$$

Parmi les deux branchements qui expriment la descente en symétrie  $O_h \rightarrow C_{3v}$  :

$$4^+(O_3) \rightarrow \tilde{1}^+(O_h) \rightarrow 0^+(D_{3d}) \rightarrow 0(C_{3v}) \rightarrow 0(C_3)$$

et

$$2^+(O_3) \rightarrow \tilde{1}^+(O_h) \rightarrow 0^+(D_{3d}) \rightarrow 0(C_{3v}) \rightarrow 0(C_3),$$

on retient

$$4^+(O_3) \rightarrow \tilde{1}^+(O_h) \rightarrow 0^+(D_{3d}) \rightarrow 0(C_{3v}) \rightarrow 0(C_3)$$

et on choisit un coefficient qui reproduise l'écart expérimental extrait des spectres optiques entre les états  $E(C_{3v})$  et  $A_1(C_{3v})$ . On néglige le branchement

$$4^+(O_3) \rightarrow 1^+(O_h) \rightarrow \tilde{0}^+(D_{3d}) \rightarrow \tilde{0}(C_{3v}) \rightarrow 0(C_3),$$

qui ne contient pas la représentation totalement symétrique pour le sous-groupe  $C_{3v}$ , qui exprime le décalage entre les deux triangles équilatéraux formés par les deux groupes d'oxygène situés à des distances différentes du cation central (voir figure 1.7, page 19) et qui ne lève pas la dégénérescence des états en l'absence de champ magnétique.

On constate qu'il n'y a quasiment pas de différences entre les calculs réalisés dans les géométries  $O_h$  et  $C_3$ . La baisse de symétrie  $O_h \rightarrow C_{3v}$  n'entraîne pas de modification importante du spectre dans l'approximation dipolaire électrique.

### Calcul monoélectronique ou multiplet

On peut aussi comparer les résultats donnés par le calcul multiplet aux résultats donnés par un calcul monoélectronique, effectué avec le code PARATEC (voir la figure 6.2) sur le modèle structural relaxé (cf. partie III, chapitre 7, section 7.1.2, page 122).

Le calcul multiplet utilise des paramètres ajustables. Ici, on a choisi d'utiliser les paramètres donnés par la spectroscopie optique (transitions  $3d-3d$ ), tout en sachant que ces paramètres n'ont sans doute pas les mêmes valeurs dans le cas de transitions  $s \rightarrow d$  à cause du trou créé sur l'orbitale  $1s$  de l'atome absorbeur. Ainsi, on a utilisé dans l'état initial et dans l'état final les valeurs de paramètres déterminés par la spectroscopie optique ( $10Dq = 2.24$  eV, distorsion trigonale [162]). Ces paramètres reproduisent relativement bien le spectre expérimental (cf. figure 6.2 à gauche). L'écart calculé entre les deux structures (2.3 eV) est plus grand que l'écart expérimental (2.0 eV). Pour le calcul monoélectronique, l'écart en énergie calculé (1.5 eV) des deux structures est plus petit que l'écart expérimental (2.0 eV).

Sur la figure 6.2 (droite), on remarque que le dichroïsme calculé n'est pas bon, puisque le terme dipolaire électrique de la section efficace d'absorption n'est pas pris en compte

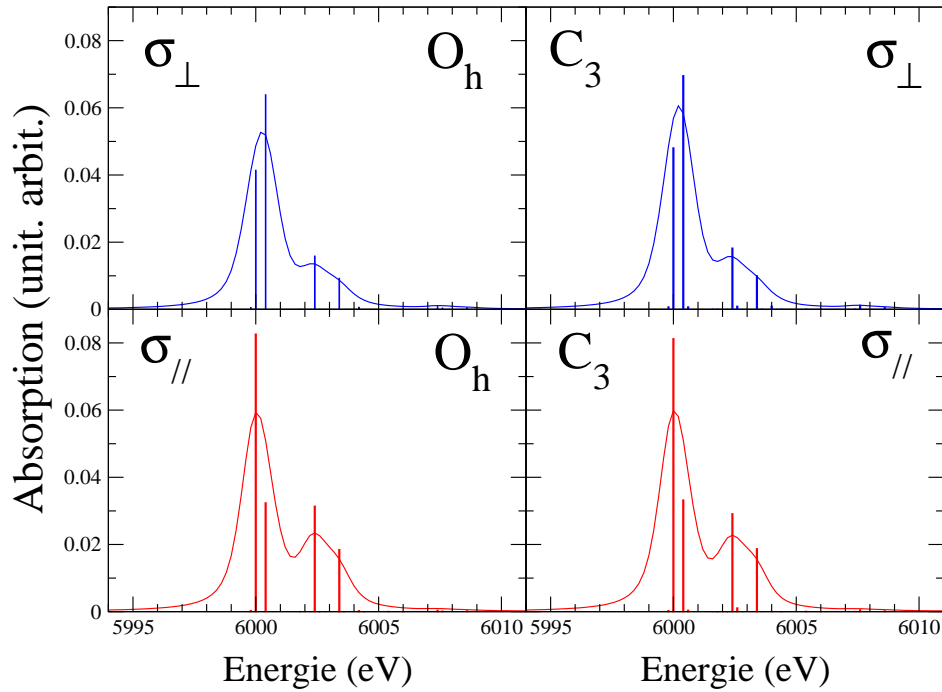


FIG. 6.1: Section efficace d'absorption au préseuil K du chrome dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) calculée par la méthode des multiplets dans l'approximation quadrupolaire électrique. Le calcul est réalisé dans deux géométries :  $O_h$  (gauche) et  $C_3$  (droite). Le vecteur  $\hat{k}$  des rayons X est perpendiculaire à l'axe optique. Les sections efficaces d'absorption correspondant à un vecteur polarisation  $\hat{e}$  parallèle à l'axe optique ( $\sigma_{\parallel}$ , en bas) ou perpendiculaire à l'axe optique ( $\sigma_{\perp}$ , en haut) sont représentées.

dans le calcul <sup>39</sup>. Le calcul monoélectronique du préseuil K du chrome dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  incluant les termes dipolaires et quadrupolaires électriques sera détaillé dans le chapitre 7 (section 7.1.3, page 127). Le calcul multiplet du terme dipolaire électrique n'est pas possible actuellement. En effet, dans le cadre de théorie des multiplets, l'hybridation  $3d - p$  est décrite par la combinaison des deux configurations  $3d^n p^0$  et  $3d^{n-1} p^1$ . Ces deux configurations se mélangent sous l'effet d'un hamiltonien d'hybridation  $\mathcal{H}_{hyb}$ . Le programme actuellement disponible pour calculer les éléments de matrice de cet hamiltonien n'accepte pas les éléments de matrice complexe. Dans le cas du rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ), le groupe  $C_3$  a des représentations irréductibles complexes. On ne peut donc pas calculer les éléments de matrice complexes de cet hamiltonien. Sur la figure 6.2 (droite), on note cependant que le dichroïsme du terme quadrupolaire électrique donné par les calculs monoélectroniques et multiplets est positif dans les deux cas.

<sup>39</sup>Les orbitales  $p$  interviennent dans le préseuil à travers une hybridation  $3d - p$ , ce qui est possible au préseuil K des impuretés dans le corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ou le béryl ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$ ) puisque le site de l'atome absorbeur n'est pas centrosymétrique



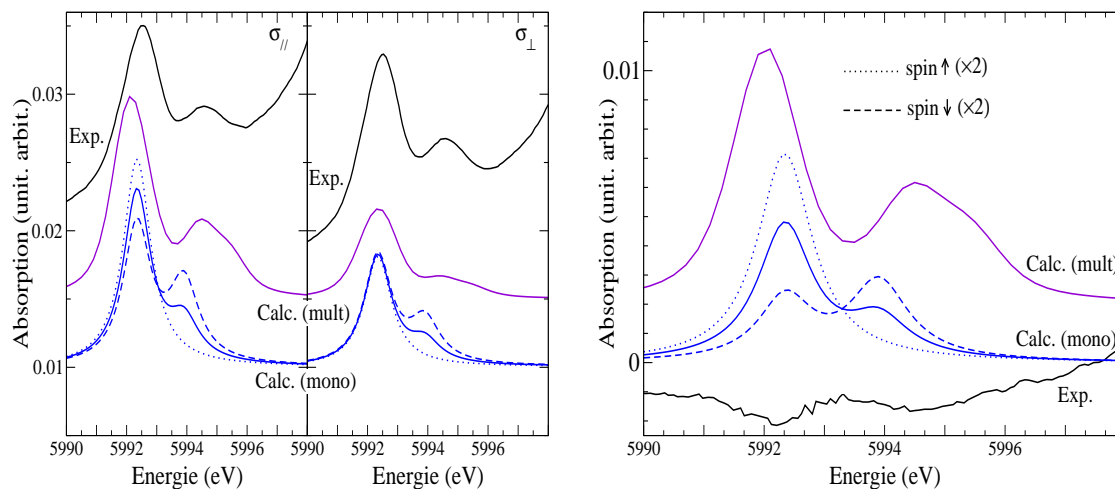


FIG. 6.2: Section efficace d'absorption au préseuil K du chrome dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) calculée par une méthode multiélectronique (multiplets) et monoélectronique (PARATEC) dans l'approximation quadrupolaire électrique. Pour le calcul monoélectronique, on a précisé les composantes de spin  $\uparrow$  en pointillés ( $2\sigma_{\uparrow}$ ) et de spin  $\downarrow$  en tirets ( $2\sigma_{\downarrow}$ ). Le vecteur  $\hat{k}$  est perpendiculaire à l'axe optique. Gauche : Sections efficace d'absorption calculées pour un vecteur polarisation  $\hat{e}$  parallèle ( $\sigma_{\parallel}$ ) ou perpendiculaire ( $\sigma_{\perp}$ ) à l'axe optique. Droite : dichroïsme linéaire.

# Quatrième partie

## Applications



# Introduction

La couleur des minéraux allochromatiques est due à la présence d'une impureté (en général, un ion de la série de transition) qui se substitue à un cation du cristal hôte. Pour un même cristal hôte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), selon que l'impureté est du chrome, du fer ou du titane, on obtiendra le rubis rouge ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ), le saphir jaune ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$ ) ou le saphir rose ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ ). Le saphir bleu doit sa couleur à la présence de paires Fe-Ti. La couleur de tels minéraux est interprétée dans le cadre de la théorie du champ cristallin. Elle doit donc s'expliquer par un champ cristallin spécifique autour de ces ions colorants, correspondant dans chaque cas à une structure locale précise. Ainsi, le champ cristallin du rubis rouge ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) est supérieur à celui de l'émeraude verte ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ). La liaison Cr-O plus "faible" dans l'émeraude que dans le rubis pourrait expliquer ces différences de champ cristallin entre le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) et l'émeraude ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ) [137]. De même, une liaison Cr-O plus longue dans l'eskolaïte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) que dans le rubis pourrait expliquer la différence de couleur entre ces deux composés [30]. Pour vérifier ces arguments, la détermination de la structure locale autour des impuretés dans ces structures est essentielle.

La couleur des minéraux allochromatiques dépend à la fois du type d'impureté, de sa concentration et du type du cristal hôte. Nous aborderons successivement ces trois thèmes dans cette partie. Dans le chapitre 7, nous étudions l'influence de la nature de l'impureté Cr, Fe ou Ti sur la couleur du corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dopé. Le chapitre 8 concerne l'étude de l'influence de la concentration en chrome dans la solution solide  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ . Dans le chapitre 9, nous nous intéressons à la différence de couleur entre le rubis rouge ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) et l'émeraude verte ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ).



# Chapitre 7

## Influence de la nature de l'impureté Cr, Fe ou Ti sur la couleur du corindon dopé.

Le but de ce chapitre est l'étude de l'influence de la nature de l'impureté Cr, Fe ou Ti sur la couleur du corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dopé. Pour déterminer la structure locale autour des impuretés dans le corindon, des expériences d'absorption de rayons X (EXAFS + XANES) et des calculs ont été effectués. Le chapitre est divisé en deux sections. Dans la première section (7.1), on s'intéresse aux corindons dopés par un seul type d'impureté. Dans la seconde section (7.2), on s'intéresse au phénomène de couplage entre les ions fer et titane <sup>40</sup>.

### 7.1 Corindons monosubstitués : rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ), saphirs jaunes ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$ ) et saphirs roses ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ )

Dans cette section, on s'intéresse à la relaxation autour d'une impureté isolée (Cr, Fe ou Ti) dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nous avons effectué à la fois des expériences d'absorption des rayons X (EXAFS + XANES) et des calculs *ab initio* de minimisation d'énergie nous permettant d'accéder à la structure locale autour de l'impureté. Les expériences d'absorption X ont été réalisées au cours de plusieurs campagnes de mesure, notamment en 1999 ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$ ) et en 2002 ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ ) sur la ligne ID12 (ESRF, Grenoble) selon le protocole expliqué dans la partie II, chapitre 4, section 3.1 (page 37). Les spectres au seuil K du chrome et du fer ont été reconstruits selon la méthode rappelée dans la partie II, section 4.2 (page 49). Le spectre XANES au seuil K du titane a été reconstruit selon la méthode de la partie II, chapitre 4, section 4.1 (page 47). Les spectres EXAFS enregistrés pendant la campagne 1999 ont été analysés par Amonmat Kiratisin pendant sa thèse [103].

Les échantillons utilisés ont été synthétisés par la méthode de Verneuil. Cette méthode est utilisée depuis le début des années 1900 pour obtenir des cristaux de qualité, homo-

---

<sup>40</sup>Le couplage Cr-Cr dans les solutions solides  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  sera abordé plus précisément dans le chapitre 8.

gènes, dont on contrôle la concentration en impureté [96]. Plusieurs échantillons de rubis contenant des concentrations variées de chrome (10000 ( $\pm 500$ ) ppm, 800 ( $\pm 30$ ) ppm, 60 ( $\pm 10$ ) ppm en masse de chrome) ont été utilisés (voir tableau 7.1). Ces échantillons ont la forme de disques de diamètre 15 mm et d'épaisseur 3 mm. L'axe  $C_3$  est dans le plan du disque, conformément au protocole expérimental rappelé dans la partie II, section 3.1 (page 37). L'échantillon de saphir synthétique  $S_{Fe}$  (cf. le tableau 7.1), utilisé lors des expériences au seuil K du fer, contient principalement du fer (1500 ( $\pm 50$ ) ppm en masse de fer) et du titane (750 ( $\pm 30$ ) ppm en masse de titane). Les saphirs jaunes synthétiques, contenant uniquement du fer, sont souvent très inhomogènes [56], et nous avons préféré utiliser l'échantillon  $S_{Fe}$ . On suppose dans la suite que la faible concentration en titane par rapport au fer dans le saphir bleu utilisé n'affecte pas la relaxation du site du fer dans le corindon. Cet échantillon de saphir bleu est taillé pour que l'axe  $C_3$  soit parallèle à la normale de la surface de l'échantillon. Il a ensuite été fixé au porte-échantillon pour pouvoir mesurer les spectres isotrope et dichroïque. L'échantillon de saphir rose ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ ) contient 540 ( $\pm 40$ ) ppm en masse de titane (cf. le tableau 7.1). Étant donné que la concentration en titane est très faible, et qu'aucune feuille métallique servant de filtre passe-bas ne pouvait être utilisée lors de l'expérience, seul le spectre XANES a été enregistré.

échantillon	Cr (wt ppm)	Fe (wt ppm)	Ti (wt ppm)	label	couleur
Rubis	10000 ( $\pm 500$ )	-	-	$S_{Cr}^1$	rouge
Rubis	800 ( $\pm 30$ )	-	-	$S_{Cr}^2$	rose
Rubis	60 ( $\pm 10$ )	-	-	$S_{Cr}^3$	rose
Saphir bleu	-	1500 ( $\pm 50$ )	750 ( $\pm 30$ )	$S_{Fe}$	bleu
Saphir bleu	-	300 ( $\pm 20$ )	350 ( $\pm 20$ )	$S_{Fe-Ti}$	bleu
Saphir rose	-	-	540 ( $\pm 30$ )	$S_{Ti}$	rose

 TAB. 7.1: Corindons ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dopés utilisés dans cette étude.

La détermination de la structure locale autour des ions  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans le corindon par l'analyse EXAFS et les calculs *ab initio* font l'objet d'une publication dans *Physical Review B* [71] et dans *Physica Scripta* [70]. Ces résultats sont repris dans les sections 7.1.1 et 7.1.2. Le paragraphe 7.1.3 reprend les principaux résultats des calculs de spectres XANES utilisant le code PARATEC [152] présenté dans la section 5.3 de la partie III (page 70). Une partie de ces résultats (ceux concernant le seuil K du chrome dans le rubis) est publiée dans *Physica Scripta* [69].

### 7.1.1 Analyse EXAFS des seuils K du chrome dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) et le saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$ )

Les spectres isotropes et dichroïques d'absorption de rayons X aux seuils K du chrome dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) et du fer dans le saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$ ) sont présentés sur les figures 7.1 et 7.2.

Les différents spectres au seuil K du chrome, correspondant à plusieurs concentrations en chrome, donnent des signaux EXAFS et XANES identiques, au rapport signal sur bruit près. Le site du chrome dans le corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) semble être indépendant de la

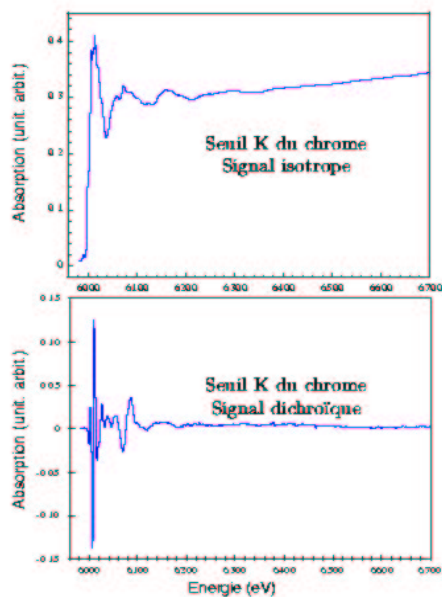


FIG. 7.1: Spectres d'absorption de rayons X isotrope (haut) et dichroïque (bas) au seuil K du chrome dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ).

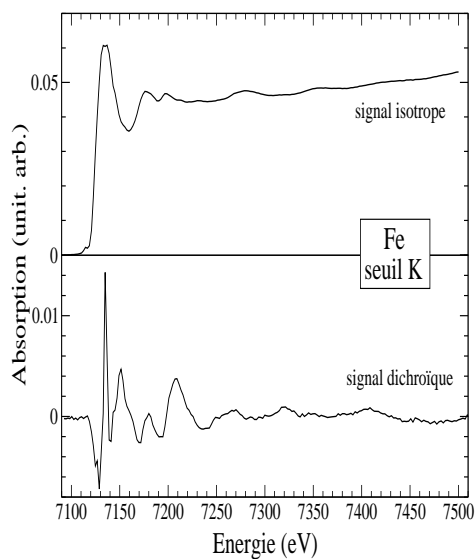


FIG. 7.2: Spectres d'absorption de rayons X isotrope (haut) et dichroïque (bas) au seuil K du fer dans le saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$ ).

concentration en chrome dans le domaine de concentrations [800 wt ppm - 10000 wt ppm]. Dans la suite, seule l'analyse du signal EXAFS de l'échantillon le plus concentré en chrome est présentée. Étant donné que le signal isotrope est peu sensible à la différence



entre les deux types de distances metal-ligand (cf. section 2.2.2, page 31), l'information structurale extraite d'une telle analyse donne seulement une image moyenne du site du métal. Le point sur lequel on insiste dans la suite est l'analyse du signal dichroïque, qui fournit des résultats précis concernant la distorsion du site de l'ion paramagnétique.

### Analyse du signal isotrope

Les spectres d'absorption, obtenus grâce à la méthode présentée dans la partie II, section 4.2 (page 49), ont été traités pour obtenir les signaux EXAFS  $\chi(k)$  normalisés correspondants [103, 71]. Ces signaux EXAFS sont ensuite analysés comme une série de Fourier [186] :

$$\chi(k) = -\frac{1}{k} \sum_j A_j \sin[2kr_j + \Phi_j(k)]. \quad (7.1)$$

La somme agit sur les  $j$  couches de voisins situés à une distance  $r_j$  du cation central. Le terme  $\Phi_j$  est la fonction de phase de l'EXAFS. Les amplitudes de diffusion  $A_j$  dépendent de la nature du voisin, de la position  $r_j$  du voisin, du libre parcours moyen  $\lambda_j$  du photoélectron émis, du nombre de coordination  $N_j$  et du facteur de Debye Waller  $\sigma_j$  spécifique à l'EXAFS, et des fonctions d'amplitude  $F_j$  [186] par :

$$A_j = \frac{N_j}{r_j^2} F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2r_j/\lambda_j(k)}. \quad (7.2)$$

Nous avons utilisé les fonctions de phase et d'amplitude calculées par le code **FEFF8** [5].

Le signal EXAFS isotrope est analysé avec un seul type de distance M-O. Les fits sont représentés sur la figure 7.3, et les résultats sont donnés dans les tableaux 7.2 et 7.3. Les distances sont données avec une précision de 0.02 Å pour les distances M-O et 0.05 Å pour les distances M-Al. Ces résultats sont discutés dans la section 7.1.4.

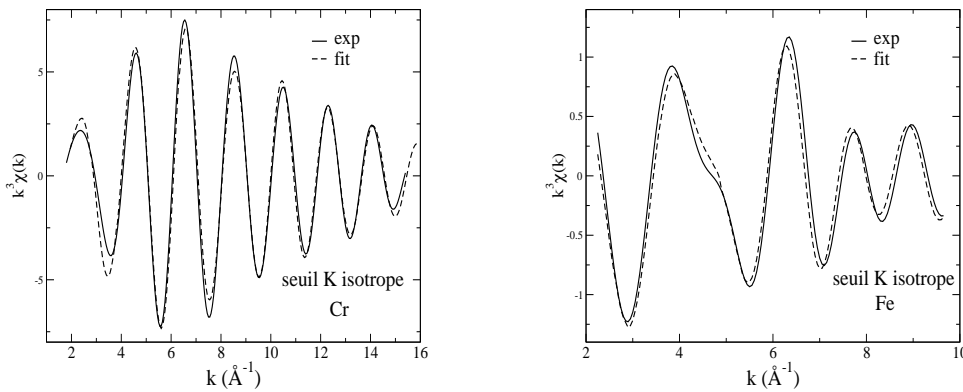


FIG. 7.3: Fits des signaux EXAFS isotropes au seuil K du chrome dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) (droite) et au seuil K du fer dans le saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$ ) (gauche).

## Analyse du signal dichroïque

Comme l'analyse d'un spectre EXAFS dichroïque est moins fréquente que celle d'un spectre EXAFS isotrope, nous détaillons la procédure. Une première étape de l'analyse consiste à transformer le coefficient d'absorption linéaire dichroïque  $\mu_{dichro}(k)$  en un signal EXAFS dichroïque  $\chi_{dichro}(k)$  par :

$$\chi_{dichro}(k) = \frac{\mu_{dichro}(k)}{\mu_0(k)} = \frac{\mu_{\parallel}(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} - \frac{\mu_{\perp}(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)}. \quad (7.3)$$

Si on conserve le formalisme développé dans la partie précédente, et si on considère un faisceau complètement polarisé linéairement, alors le signal EXAFS normalisé est donné par :

$$\chi_{dichro}(k) = -\frac{1}{k} \sum_j A'_j \sin[2kr_j + \Phi_j(k)], \quad (7.4)$$

où

$$A'_j = 3 \frac{N'_j}{r_j^2} F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2r_j/\lambda_j(k)} [\langle (\hat{\epsilon}_{\parallel} \cdot \hat{r}_j)^2 \rangle - \langle (\hat{\epsilon}_{\perp} \cdot \hat{r}_j)^2 \rangle] \quad (7.5)$$

et  $\hat{\epsilon}_{\parallel}$  et  $\hat{\epsilon}_{\perp}$  sont des vecteurs unitaires dans la direction de l'axe  $C_3$  (direction [111] dans un repère rhomboédrique), et dans une direction perpendiculaire quelconque (par exemple  $[\bar{1}2\bar{1}]$ ). La quantité  $\langle (\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_j)^2 \rangle$  vaut  $\frac{1}{N_j} \sum_i (\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_j^i)^2$ ,  $i$  courant sur les atomes de la couche  $j$ . On peut introduire le nombre  $N'_j = 3N_j [\langle (\hat{\epsilon}_{\parallel} \cdot \hat{r}_j)^2 \rangle - \langle (\hat{\epsilon}_{\perp} \cdot \hat{r}_j)^2 \rangle]$ . L'équation 7.4 devient :

$$\chi_{dichro}(k) = -\frac{1}{k} \sum_j \frac{N'_j}{r_j^2} F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2r_j/\lambda_j(k)} \sin[2kr_j + \Phi_j(k)]. \quad (7.6)$$

L'équation 7.6 est tout à fait similaire à l'équation 7.1 valable pour l'EXAFS isotrope, sauf que le nombre  $N'_j$  n'est pas un nombre entier positif représentant un nombre d'atomes. C'est un nombre fixé par la géométrie, qui peut être positif ou négatif. Dans une symétrie  $C_3$ , les atomes de la sphère de coordination se regroupent par paquets de trois atomes, pour lesquels l'angle  $\theta_j$  entre la liaison  $\hat{r}_j$  et l'axe  $C_3$  est le même (les atomes situés sur l'axe  $C_3$  sont seuls). Pour une telle couche,  $N'_j = \frac{3}{2}N_j(3 \cos^2 \theta_j - 1)$ .

En effet, avec les notations de la figure 7.4, les liaisons  $\hat{r}_j^i$  ( $i \in \{1, 2, 3\}$ ) de ces trois atomes (notés  $M_1$ ,  $M_2$  et  $M_3$ ) ont pour coordonnées dans un repère cartésien ( $\theta_j$  et  $\phi_j$  sont les angles des coordonnées sphériques) :

$$r_j^1 = \begin{pmatrix} \sin \theta_j \cos \phi_j \\ \sin \theta_j \sin \phi_j \\ \cos \theta_j \end{pmatrix} \quad r_j^2 = \begin{pmatrix} \sin \theta_j \cos(\phi_j + \frac{2\pi}{3}) \\ \sin \theta_j \sin(\phi_j + \frac{2\pi}{3}) \\ \cos \theta_j \end{pmatrix} \quad r_j^3 = \begin{pmatrix} \sin \theta_j \cos(\phi_j + \frac{4\pi}{3}) \\ \sin \theta_j \sin(\phi_j + \frac{4\pi}{3}) \\ \cos \theta_j \end{pmatrix}$$

Si la polarisation  $\hat{\epsilon}$  des rayons X est parallèle à l'axe optique, alors la quantité  $\langle (\hat{\epsilon}_{\parallel} \cdot \hat{r}_j)^2 \rangle$  vaut  $\cos^2 \theta_j$ . Si  $\hat{\epsilon}$  est perpendiculaire à l'axe optique, alors la quantité  $\langle (\hat{\epsilon}_{\perp} \cdot \hat{r}_j)^2 \rangle$  vaut  $\frac{1}{2} \sin^2 \theta_j$ . On retrouve bien  $N'_j = 3N_j [\langle (\hat{\epsilon}_{\parallel} \cdot \hat{r}_j)^2 \rangle - \langle (\hat{\epsilon}_{\perp} \cdot \hat{r}_j)^2 \rangle] = \frac{3}{2}N_j(3 \cos^2 \theta_j - 1)$ .

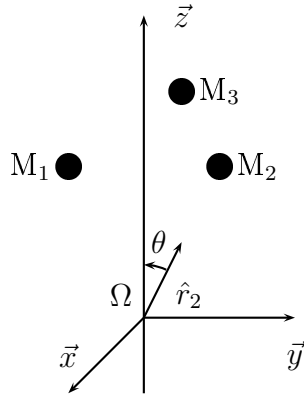


FIG. 7.4: Dans une symétrie  $C_3$ , les atomes de la sphère de coordination se regroupent par paquets de trois atomes (notés  $M_1$ ,  $M_2$  et  $M_3$  ici), pour lesquels l'angle  $\theta_j^i$  ( $i \in \{1,2,3\}$ ) entre la liaison  $\hat{r}_j^i$  et l'axe  $C_3$  est le même (quel que soit  $i$ ).

L'analyse des signaux EXAFS dichroïques s'effectue alors de la même façon que celle des signaux EXAFS isotropes. Les fits des signaux EXAFS dichroïques sont présentés sur la figure 7.5 et les résultats correspondants sont dans les tableaux 7.2 et 7.3. Les distances sont données avec une précision de  $0.02 \text{ \AA}$  pour les distances M-O et  $0.05 \text{ \AA}$  pour les distances M-Al. Ces résultats sont discutés dans la section 7.1.4.

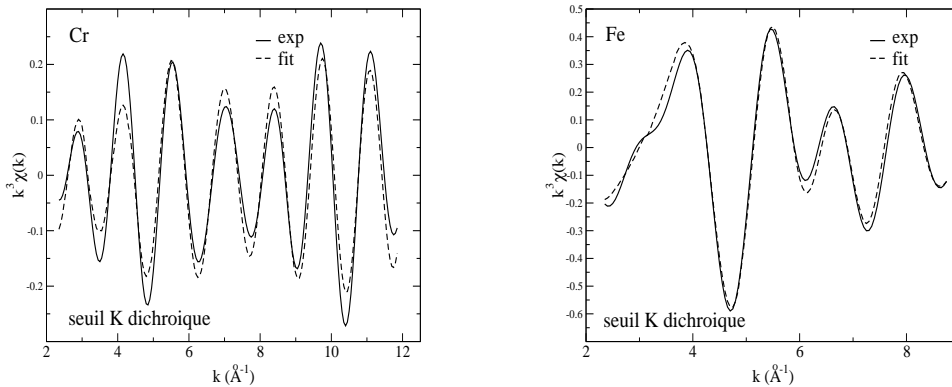


FIG. 7.5: Fits des signaux EXAFS isotropes au seuil K du chrome dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) (droite) et au seuil K du fer dans le saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$ ) (gauche).

### 7.1.2 Calculs de minimisation d'énergie

Parallèlement à l'analyse EXAFS, qui nous a permis de mesurer les distances des premiers voisins des ions paramagnétiques (Cr et Fe) dans le corindon dopé, des calculs de minimisation d'énergie ont été effectués pour calculer l'environnement autour des impuretés chrome, fer et titane dans le corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Ces calculs nous ont permis de relaxer un système ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopé) vers l'état fondamental et de déterminer les positions des atomes du système dans l'état final. Pour cela on

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ref [151]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cr <sup>3+</sup> isotrope	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cr <sup>3+</sup> dichroïque	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cr <sup>3+</sup> calcul	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ref [151]
M-O <sub>1</sub>	1.86	1.97	1.92	1.95	1.97
M-O <sub>2</sub>	1.97	1.97	2.01	2.00	2.02
M-Al (face)	2.65	2.76	2.65	2.64	2.65
M-Al (arête)	2.79	2.76	2.85	2.80	2.89

TAB. 7.2: Distances Cr-O and Cr-Al (Å) dans le rubis (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>) données par l'analyse des signaux EXAFS isotrope et dichroïque, et par les calculs. Ces distances sont comparées aux distances Al-O et Al-Al dans  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et aux distances Cr-O et Cr-Al dans  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ref [151]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Fe <sup>3+</sup> isotrope	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Fe <sup>3+</sup> dichroïque	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Fe <sup>3+</sup> calcul	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ref [60]
M-O <sub>1</sub>	1.86	2.01	1.90	1.92	1.94
M-O <sub>2</sub>	1.97	2.01	2.05	2.10	2.11
M-Al (face)	2.65	2.85	2.70	2.72	2.90
M-Al (arête)	2.79	2.85	3.04	2.83	2.97

TAB. 7.3: Distances Fe-O and Fe-Al (Å) dans le saphir (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Fe<sup>3+</sup>) données par l'analyse des signaux EXAFS isotrope et dichroïque, et par les calculs. Ces distances sont comparées aux distances Al-O et Al-Al dans  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et aux distances Fe-O et Fe-Al dans  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

minimise l'énergie du système en diminuant pas à pas les forces agissant sur les atomes de ce système. Tous les atomes sont libres de se déplacer, la taille du système étant maintenue fixe. Ces calculs de minimisation d'énergie ont été réalisés dans une approche monoélectronique, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) dans l'approximation de la densité locale, polarisée en spin (LSDA), avec la paramétrisation de la référence [75]. Aucun paramètre empirique, ajusté à partir de données expérimentales, n'est nécessaire ici. Pour être plus rapide, ce calcul est effectué avec des *pseudopotentiels* (cf. page 72). Ici, ils sont utilisés dans la forme de Kleinman-Bylander [190, 106], avec les paramètres du tableau 7.4.

élément	Al	O	Cr	Fe	Ti
états de cœur	1s	1s	1s	1s	1s
	2s		2s	2s	2s
	2p		2p	2p	2p
états de valence	3s (1.06)	2s (0.77)	3s (0.53)	3s (0.48)	3s (0.58)
	3p (1.06)	2p (0.77)	3p (0.90)	3p (0.79)	3p (0.90)
	3d (1.06)		3d (0.90)	3d (0.79)	3d (0.90)
conf. élec.	3s <sup>2</sup> 3p <sup>0</sup> 3d <sup>0</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>3</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>5</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>1</sup>

TAB. 7.4: Paramètres utilisés pour générer les *pseudopotentiels*. Entre parenthèses sont indiqués les rayons de coupure, en Å.

Le système de départ est une supercellule  $2 \times 2 \times 2$  construite sur les vecteurs  $2\vec{a}_R, 2\vec{b}_R, 2\vec{c}_R$  ( $\vec{a}_R, \vec{b}_R, \vec{c}_R$  sont les vecteurs de la cellule rhomboédrique unitaire). Elle contient 80 atomes : 1 atome paramagnétique (Cr, Fe ou Ti) situé initialement exactement à la place d'un atome d'aluminium de la structure, 31 atomes d'aluminium et 48 atomes d'oxygène. Les constantes de réseau sont celles issues de l'article de Duan *et al.* [51] :  $a_R = 5.11 \text{ \AA}$  et  $\theta = 55.41^\circ$ . Initialement, les atomes ont été placés dans les positions suivantes pour les atomes d'aluminium et d'oxygène :

$$\begin{aligned} \text{Al} & \pm(u, u, u; u + \frac{1}{2}, u + \frac{1}{2}, u + \frac{1}{2}) & u = 0.352 \\ \text{O} & \pm(v, \frac{1}{2} - v, \frac{1}{4}; \frac{1}{2} - v, \frac{1}{4}, v; \frac{1}{4}, v, \frac{1}{2} - v) & v = 0.555 \end{aligned}$$

La supercellule est suffisamment grande pour limiter les interactions entre deux ions paramagnétiques. En effet, la plus petite distance entre eux est  $10.22 \text{ \AA}$ . La dégénérescence de spin imposée sur les ions paramagnétiques est  $2S + 1 = 4$  pour  $\text{Cr}^{3+}$  ( $[\text{Ar}]3d^3, S = \frac{3}{2}$ ),  $2S + 1 = 6$  pour  $\text{Fe}^{3+}$  ( $[\text{Ar}]3d^5, S = \frac{5}{2}$ ) et  $2S + 1 = 2$  pour  $\text{Ti}^{3+}$  ( $[\text{Ar}]3d^1, S = \frac{1}{2}$ ). La zone de Brillouin a été échantillonnée au point  $\Gamma$ , qui est représentatif du système puisque la supercellule est grande (son volume est  $675.28 \text{ \AA}^3$ ) et contient 80 atomes. On a vérifié la convergence de ce calcul en un point de la zone de Brillouin ( $\Gamma$ ) en le comparant à un calcul effectué en 8 points de la zone de Brillouin. La différence entre les deux calculs est très petite, puisque les différences sur les forces subies par atome sont inférieures à  $39 \text{ meV/\AA}$ . Les fonctions d'onde et la densité de charge sont exprimées sous forme d'onde planes avec un cutoff de  $1088 \text{ eV}$  et de  $4352 \text{ eV}$  respectivement. Les calculs ont été effectués avec un programme de dynamique moléculaire de type Car-Parrinello (code CPMD) [97]. Les distances M-O et M-Al déduites d'un tel calcul sont présentées dans les tableaux 7.2 (Cr), 7.3 (Fe) et 7.5 (Ti). Ces résultats sont discutés dans la section 7.1.4.

Les résultats pour l'impureté de chrome sont en bon accord avec ceux de Duan *et al.* [51]. Ce calcul, effectué dans l'approximation LDA, impose que les 3 niveaux  $3d$  les plus stables dans le gap soient occupés par un électron chacun. Les résultats sont alors les suivants :  $1.92 \text{ \AA}$  et  $2.02 \text{ \AA}$  pour les deux distances Cr-O, et  $2.63 \text{ \AA}$  et  $2.77 \text{ \AA}$  pour les deux distances Cr-Al. Ces distances sont en bon accord avec nos calculs ( $1.95 \text{ \AA}$  et  $2.00 \text{ \AA}$  pour les distances Cr-O, et  $2.65 \text{ \AA}$  et  $2.85 \text{ \AA}$  pour les distances Cr-Al).

	$\text{Al}_2\text{O}_3$ [151]	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$	$\text{Ti}_2\text{O}_3$ [151]
M-O <sub>1</sub>	1.86	1.97	2.01
M-O <sub>2</sub>	1.97	2.07	2.08
M-M (f)	2.65	2.72	2.59
M-M (a)	2.79	2.83	2.99

TAB. 7.5: Distances Ti-O and Ti-Al ( $\text{\AA}$ ) dans le saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ ) données par le calcul. Ces distances sont comparées aux distances Al-O et Al-Al dans  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , et aux distances Ti-O et Ti-Al dans  $\alpha\text{-Ti}_2\text{O}_3$ .

### 7.1.3 Analyse XANES

L'analyse EXAFS et les calculs *ab initio* nous ont fourni beaucoup d'information sur l'environnement autour des impuretés dans le corindon. L'analyse des spectres XANES est néanmoins nécessaire, pour valider les modèles structuraux à plus grande distance donnés par les calculs *ab initio*, ou pour disposer d'information sur la structure électronique des impuretés via l'analyse des préseuils.

Les spectres expérimentaux au seuil K du chrome, du fer et du titane dans le corindon dopé sont présentés sur la figure 7.6. Ces spectres sont très similaires, les signaux  $\frac{\sigma_{\parallel} + 2\sigma_{\perp}}{3}$  contiennent notamment les mêmes pics (notés de *a* à *g*), bien que le spectre au seuil K du fer soit moins structuré que les deux autres spectres. Cet aspect lisse du spectre du fer pourrait être dû à la durée de vie plus courte du trou  $1s$  du fer par rapport au chrome et au titane (0.94 eV pour le Ti, 1.08 eV pour le Cr et 1.25 eV pour le fer [109]), et à une résolution instrumentale moins grande dans le cas du fer ( $\simeq 0.9$  eV) que dans les cas du chrome et du titane ( $\simeq 0.6$ - $0.7$  eV). Les spectres dichroïques ( $\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$ ) se ressemblent aussi beaucoup. Il y a aussi de grandes similitudes entre les spectres  $\frac{\sigma_{\parallel} + 2\sigma_{\perp}}{3}$  du corindon dopé, et ceux des oxydes correspondant (voir la référence [83] pour les seuils K de Cr dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et de Fe dans  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , voir la référence [196] pour le seuil K du Ti dans  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ). On pourrait alors dire que ces spectres sont la signature d'un ion métallique dans un environnement octaédrique, avec un degré d'oxydation +III. Les calculs de spectres XANES sont ici essentiels pour aller plus loin dans l'analyse de ces spectres.

L'analyse des spectres XANES est réalisée grâce aux calculs PARATEC présentés dans la partie III, section 5.3 (page 70). Les calculs sont polarisés en spin. Les *pseudopotentiels* utilisés sont de type Troullier-Martins [190], avec les caractéristiques du tableau 7.4. Les spectres XANES calculés sont convolués par une lorentzienne  $L(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{\gamma^2 + E^2}$  de largeur à mi-hauteur (FWHM)  $2\gamma$ . On choisit pour  $\gamma$  une variation linéaire par morceaux en fonction de l'énergie, correspondant aux deux modes d'amortissement du libre parcours moyen du photoélectron. Pour une énergie proche de l'énergie du seuil et légèrement supérieure, le libre parcours moyen du photoélectron est seulement limité par la durée de vie du trou de cœur. Le paramètre  $\gamma$  est ainsi choisi constant, conformément à la valeur donnée par Krause [109]. À plus haute énergie, l'énergie cinétique du photoélectron est suffisamment élevée pour interagir inélastiquement avec le gaz d'électron du solide. Le libre parcours moyen est donc atténué [166]. On choisit alors une variation rapide du paramètre  $\gamma$  dans le domaine proche du seuil ([6006 eV - 6023 eV] pour le seuil K du chrome), puis un comportement linéaire faiblement croissant à plus haute énergie (voir figure 7.7).

#### Interprétation structurale

On a vu dans la section 5.4.3 (page 95) qu'il est possible d'obtenir des informations structurales à partir du spectre XANES, grâce à l'utilisation du code de calcul PARATEC. Dans cette partie, pour chaque seuil K (Cr, Fe ou Ti), on a effectué des calculs de spectres XANES sur deux modèles structuraux. Le premier modèle structural (modèle relaxé) est donné par le calcul de minimisation d'énergie précédent. Le deuxième modèle structural utilisé (modèle non relaxé) est obtenu avec la structure corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), en substituant exactement un atome d'aluminium par un atome de chrome, de fer ou de titane. Le bon

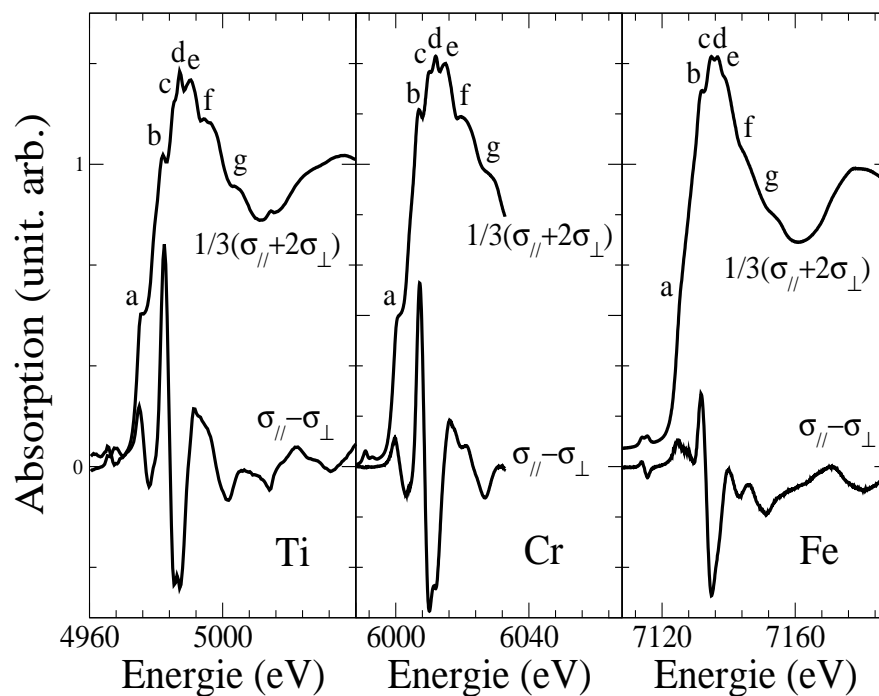


FIG. 7.6: Spectres XANES expérimentaux aux seuils K du chrome dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ), au seuil K du fer dans le saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$ ) et au seuil K du titane dans le saphir rose ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ ).

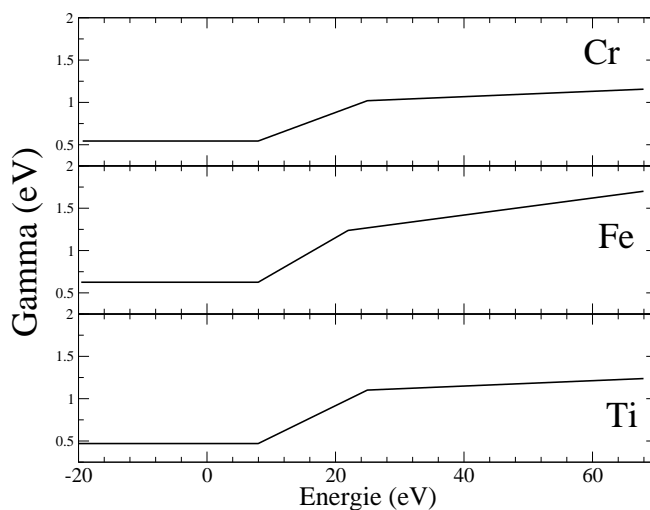


FIG. 7.7: Variation des paramètres  $\gamma$  utilisés pour convoluer les spectres XANES aux seuils du chrome, du fer et du titane. En abscisse, les énergies sont repérées par rapport à une référence (le zéro), correspondant au dernier niveau occupé.

accord constaté sur la figure 7.8 entre les spectres calculés et les spectres expérimentaux permet de valider les modèles structuraux donnés par les calculs de minimisation d'énergie. Seule la position des premiers épaulements et du préseuil est assez mal reproduite par le calcul, comme on l'a déjà évoqué dans la section 5.4.2 de la partie III (page 93).

### Information électronique à partir de l'analyse des préseuils

Le préseuil est sensible à la structure électronique de l'atome sondé par les rayons X [197, 201, 192, 24, 204, 23]. Dans le cas d'une impureté paramagnétique dans le corindon, le site de l'atome sondé est octaédrique distordu. L'existence du préseuil est donc due à la fois à des transitions quadrupolaires électriques ( $1s \rightarrow 3d$ ), toujours permises, et à des transitions dipolaires électriques ( $1s \rightarrow p$ ), les orbitales  $p$  intervenant dans le préseuil à travers une hybridation  $3d - p$ , ce qui n'est possible que si le site de l'atome absorbeur n'est pas centrosymétrique <sup>41</sup>. Dans le corindon, le site de l'impureté a pour symétrie  $C_3$ , une hybridation  $3d - p$  est possible *a priori*.

L'interprétation du préseuil est possible en utilisant la théorie des groupes. Pour un groupe de symétrie donné, il existe une représentation associée à chaque fonction considérée. On a besoin des tables de caractères des groupes pour trouver cette représentation. On considère dans la suite les tables de caractères des groupes  $C_3$ ,  $C_{3v}$  et  $O_h$  données par [119] (voir les tableaux 7.6 et 7.7 (haut) pour les tables de caractères des groupes  $O_h$  et  $C_{3v}$ ).

$O_h$	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
$a_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$(R_x, R_y, R_z)$	$x^2 + y^2 + z^2$
$a_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		$(2z^2 - x^2 - y^2,$ $x^2 - y^2)$
$e_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(xy, xz, yz)$
$t_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	$(x, y, z)$	
$t_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		
$a_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
$a_{2u}$	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
$e_u$	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
$t_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1		
$t_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

TAB. 7.6: Table de caractères du groupe  $O_h$  d'après [119].

L'intensité d'une transition d'un état initial ( $i$ ) vers un état final ( $f$ ) dépend de la probabilité de transition  $\langle f | \mathcal{O} | i \rangle$ , où  $\mathcal{O}$  est l'opérateur de transition. Pour un groupe donné, on associe ainsi une représentation aux fonctions  $i$  (notée  $\Gamma_i$ ),  $f$  (notée  $\Gamma_f$ ),  $\mathcal{O}$  (notée  $\Gamma_{\mathcal{O}}$ ) et  $\langle f | \mathcal{O} | i \rangle$  (notée  $\Gamma_t = \Gamma_f \otimes \Gamma_{\mathcal{O}} \otimes \Gamma_i$ ). Pour que la transition soit permise selon des critères de symétrie, il faut que la représentation  $\Gamma_t$  contienne la représentation totalement symétrique. Dans le cas des seuils K, l'état initial  $1s$  est totalement symétrique. On s'intéressera alors surtout aux représentations  $\Gamma_f$  et  $\Gamma_{\mathcal{O}}$ . Chaque représentation irréductible

<sup>41</sup>En effet, s'il n'y a pas de centre de symétrie, la parité n'est pas un bon nombre quantique. Les orbitales  $p$  et  $d$  peuvent alors s'hybrider.



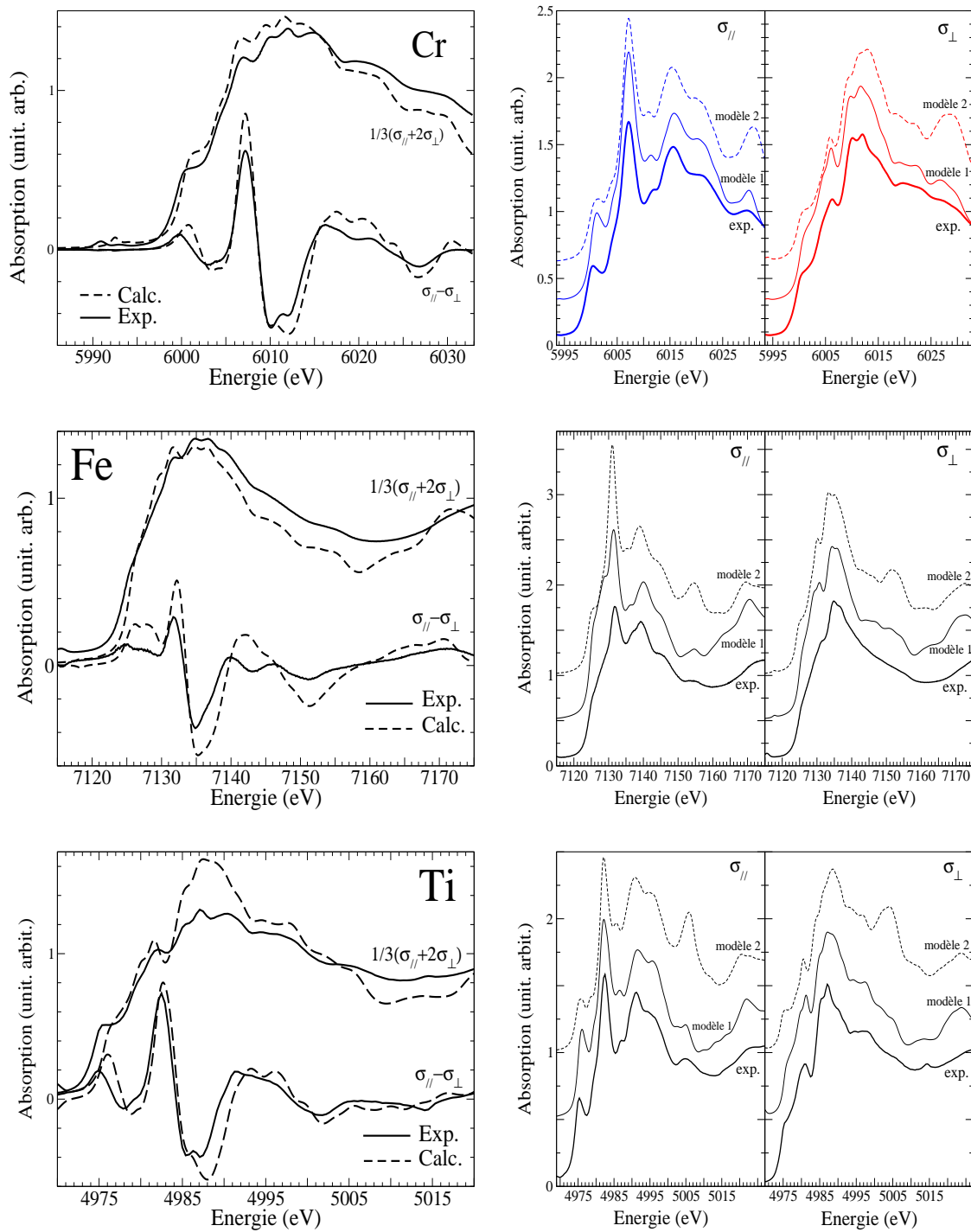


FIG. 7.8: Spectres XANES aux seuils K du chrome dans le rubis  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  (haut), du fer dans le saphir jaune  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$  (milieu) et du titane dans le saphir rose  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$  (bas). Les calculs sont effectués dans l'approximation dipolaire électrique. Gauche : comparaison entre les signaux  $(\frac{\sigma_{||} + 2\sigma_{\perp}}{3})$  et  $(\sigma_{||} - \sigma_{\perp})$  expérimentaux et calculés. Le modèle structural utilisé est celui donné par les calculs *ab initio* de minimisation d'énergie. Droite : comparaison entre les signaux  $\sigma_{||}$  et  $\sigma_{\perp}$  expérimentaux et calculés avec le modèle structural 1 donné par les calculs de minimisation d'énergie et avec le modèle structural 2 (modèle structural non relaxé).

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$a_1$	1	1	1	$Z$	$X^2 + Y^2, Z^2$
$a_2$	1	1	-1	$R_Z$	
e	2	-1	0	$(X, Y)(R_X, R_Y)$	$(X^2 - Y^2, XY) (XZ, YZ)$
$t_{2g}(O_h)$	3	0	1		
$e_g(O_h)$	2	-1	0		
$t_{1u}(O_h)$	3	0	1		

TAB. 7.7: Haut : table de caractères du groupe  $C_{3v}$  d'après [119]. Bas : on a précisé les caractères des représentations réductibles  $t_{2g}(O_h)$ ,  $e_g(O_h)$  et  $t_{1u}(O_h)$  dans  $C_{3v}$ . On comprend alors que en symétrie  $C_{3v}$ , les états  $t_{1u}(O_h)$  voient leur dégénérescence se lever en  $a_1(C_{3v})$  et  $e(C_{3v})$ . Quant aux orbitales  $d$ , les états  $e_g(O_h)$  deviennent  $e(C_{3v})$  et les états  $t_{2g}(O_h)$  voient leur dégénérescence levée en  $a_1(C_{3v})$  et  $e(C_{3v})$ .

est définie par rapport à un groupe de symétrie donné. Dans la suite, on mettra entre parenthèses (à la suite de la représentation irréductible) ce groupe de symétrie.

On va raisonner essentiellement dans les groupes  $C_{3v}$  et  $O_h$ . Bien que le site de l'atome absorbant dans  $Al_2O_3$  soit  $C_3$ , il est permis de raisonner dans le groupe  $C_{3v}$  car on ne prend pas en compte l'interaction de couplage spin-orbite [182].

Avant d'aller plus loin dans l'interprétation du préseuil, il est utile de connaître les symétries des orbitales  $p$  et  $d$  (voir le bas du tableau 7.7). Les orbitales  $p$  appartiennent à la représentation irréductible  $t_{1u}(O_h)$  en symétrie octaédrique. En symétrie  $C_{3v}$ , les états  $t_{1u}(O_h)$  voient leur dégénérescence se lever en  $a_1(C_{3v})$  et  $e(C_{3v})$ . Quant aux orbitales  $d$ , les états  $e_g(O_h)$  deviennent  $e(C_{3v})$  et les états  $t_{2g}(O_h)$  voient leur dégénérescence levée en  $a_1(C_{3v})$  et  $e(C_{3v})$ . Ces résultats sont résumés dans le tableau 7.8.

	$O_h$	$C_{3v}$
$d$	$t_{2g}$ $e_g$	$a_1 \oplus e$ $e$
$p$	$t_{1u}$	$a_1 \oplus e$

TAB. 7.8: Symétrie des orbitales  $p$  et  $d$  dans une géométrie octaédrique ( $O_h$ ) ou trigonale ( $C_{3v}$ ).

On va maintenant détailler le raisonnement de l'interprétation du préseuil grâce à la théorie des groupes. On aura besoin dans la suite d'établir des correspondances entre les états de symétrie  $O_h$  et  $C_{3v}$ . C'est pourquoi on va considérer deux repères orthonormés (voir figure 7.9) :

- $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ , tel que les directions  $\vec{x}, \vec{y}$  et  $\vec{z}$  soient colinéaires à  $\Omega L_j$  ( $j$  allant de 1 à 6), où  $\Omega$  est le centre de l'octaèdre et  $L_j$  est la position du ligand  $j$ .
- $(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$ , tel que  $\vec{Z}$  soit colinéaire à l'axe  $C_3$  et tel que  $\vec{Y}$  soit dans le plan  $(\vec{x}, \vec{y})$ .

Dans la suite, on détaille séparément le cas des transitions quadrupolaires électriques et le cas des transitions dipolaires électriques.

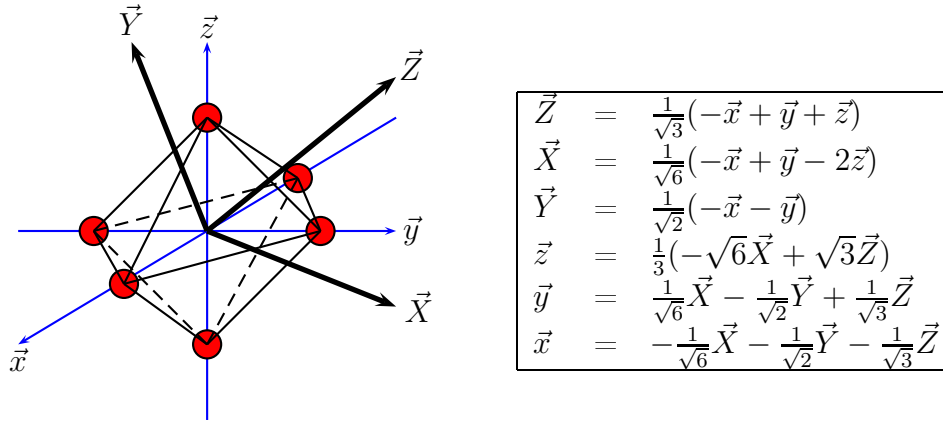


FIG. 7.9: Gauche : schéma de l'octaèdre sur lequel les deux bases orthonormées  $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$  et  $(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$  sont définies. Droite : relations de changement de base.

### Transitions quadrupolaires électriques :

Dans le cas de transitions purement quadrupolaires électriques ( $1s \rightarrow 3d$ , notées E2), l'opérateur  $\mathcal{O} = \frac{1}{2}k(\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r})(\hat{k} \cdot \mathbf{r})$  appartient à la représentation irréductible  $e(C_{3v})$ , quelle que soit la valeur de l'angle  $\theta$  entre l'axe d'ordre 3 et la polarisation  $\hat{\epsilon}$  des rayons X si le vecteur de propagation  $\vec{k} = k\hat{k}$  reste perpendiculaire à l'axe  $C_3$ . En effet, on peut décomposer les vecteurs  $\hat{\epsilon}$  et  $k\hat{k}$  dans le repère  $(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$  sous la forme :

$$\hat{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_X \\ \epsilon_Y \\ \epsilon_Z \end{pmatrix} \quad k\hat{k} = \begin{pmatrix} k_X \\ k_Y \\ 0 \end{pmatrix}$$

L'opérateur  $\mathcal{O}$  vaut alors <sup>42</sup> :

$$2\mathcal{O} = (\epsilon_X k_X)[X^2 - Y^2] + (\epsilon_X k_Y + \epsilon_Y k_X)XY + (\epsilon_Z k_X)XZ + \epsilon_Z k_Y YZ. \quad (7.7)$$

Toutes les fonctions  $X^2 - Y^2$ ,  $XY$ ,  $XZ$ ,  $YZ$  appartiennent à  $e(C_{3v})$ , donc  $\mathcal{O}$  appartient à  $e(C_{3v})$ . Les transitions permises concernent donc les transitions vers les états de symétrie  $e(C_{3v})$ , qui correspondent à la fois aux orbitales de type  $e_g(O_h)$  et  $t_{2g}(O_h)$  en symétrie octaédrique (voir tableau 7.8). On peut exprimer les fonctions  $X^2 - Y^2$ ,  $XY$ ,  $XZ$  et  $YZ$  en fonction des variables  $x, y, z$ . On aura ainsi l'expression de ces fonctions de  $C_{3v}$  en fonction des fonctions de  $O_h$ . Les résultats du changement de variables sont regroupés dans le tableau 7.9. L'équation 7.7 devient :

<sup>42</sup>Les vecteurs  $\hat{\epsilon}$  et  $\hat{k}$  doivent être perpendiculaires. Donc on a la relation  $\epsilon_X k_X + \epsilon_Y k_Y = 0$ .

$$\begin{aligned}
2\mathcal{O} = & (x^2 - y^2)\left[\frac{\epsilon_Z k_Y}{\sqrt{6}} + \frac{\epsilon_X k_Y + \epsilon_Y k_X}{2\sqrt{3}}\right] \\
& + (x^2 + y^2 - 2z^2)\left[\frac{\epsilon_Z k_X}{3\sqrt{2}} - \frac{\epsilon_X k_X}{3}\right] \\
& + xy\left[-4\frac{\epsilon_X k_X}{3} - 2\frac{\epsilon_Z k_X}{3\sqrt{2}}\right] \\
& + xz\left[\frac{2}{3}\frac{\epsilon_X k_X}{6} + \frac{(\epsilon_X k_Y + \epsilon_Y k_X)}{\sqrt{3}} + \frac{\epsilon_Z k_X}{3\sqrt{2}} - \frac{\epsilon_Z k_Y}{\sqrt{3}}\right] \\
& + zy\left[-\frac{2}{3}\epsilon_X k_X + \frac{1}{\sqrt{3}}(\epsilon_X k_Y + \epsilon_Y k_X) - \frac{\epsilon_Z k_X}{3\sqrt{2}} - \frac{\epsilon_Z k_Y}{\sqrt{6}}\right].
\end{aligned} \tag{7.8}$$

$ZX$	$= \frac{1}{3\sqrt{2}}[(x^2 + y^2 - 2z^2) - 2xy + zx - zy]$
$ZY$	$= \frac{1}{\sqrt{6}}[(x^2 - y^2) - zx - zy]$
$XY$	$= \frac{1}{2\sqrt{3}}[(x^2 - y^2) + 2zx + 2zy]$
$X^2 - Y^2$	$= \frac{1}{6}[2(-x^2 - y^2 + 2z^2) - 8xy + 4xz - 4yz]$

TAB. 7.9: Expression des fonctions  $X^2 - Y^2$ ,  $XY$ ,  $XZ$  et  $YZ$  de  $C_{3v}$  en fonction des fonctions de  $O_h$ . On notera que les fonctions  $2z^2 - x^2 - y^2$  et  $x^2 - y^2$  appartiennent à  $e_g(O_h)$ , et que les fonctions  $xy$ ,  $xz$ , et  $yz$  appartiennent à  $t_{2g}(O_h)$ .

On peut ensuite s'intéresser à plusieurs cas particuliers :

- Lorsque la polarisation  $\hat{e}$  des rayons X est parallèle à l'axe  $C_3$ , alors  $\epsilon_X = \epsilon_Y = 0$ . Le vecteur d'onde ( $\vec{k} = k\hat{k}$ ) est bien orthonormal à  $\hat{e}$ . Les orbitales sondées lors de l'absorption sont les orbitales  $XZ$  et  $YZ$  qui correspondent aux orbitales de symétrie  $e_g(O_h)$  et  $t_{2g}(O_h)$ .
- Lorsque  $\hat{e}$  est perpendiculaire à l'axe  $C_3$ , alors  $\epsilon_Z = 0$ . Les orbitales sondées lors de l'absorption sont les orbitales  $XY$  et  $X^2 - Y^2$ , qui correspondent aux orbitales de symétrie  $e_g(O_h)$  et  $t_{2g}(O_h)$ .
- Lorsque  $\vec{k} = k\hat{k}$  est tel que  $\hat{k} = \hat{Y}$  et  $\hat{e}$  a pour coordonnées  $\hat{e} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\hat{X} - \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{Z}$ , alors seules les orbitales de type  $t_{2g}(O_h)$  sont sondées <sup>43</sup>.
- Lorsque  $\vec{k} = k\hat{k}$  est tel que  $\hat{k} = \hat{Y}$  et  $\hat{e}$  a pour coordonnées  $\hat{e} = \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{X} + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\hat{Z}$ , alors seules les orbitales de type  $e_g(O_h)$  sont sondées <sup>44</sup>.

### Transitions dipolaires électriques :

Dans le cas de transitions purement dipolaires électriques ( $1s \rightarrow p$ , notée E1), la symétrie de l'opérateur  $\mathcal{O} = \hat{e} \cdot \mathbf{r}$  dépend de l'angle  $\theta$  entre l'axe d'ordre 3 et la polarisation  $\hat{e}$  des rayons X.

- Si  $\hat{e}$  est parallèle à l'axe  $C_3$ ,  $\mathcal{O}_{\parallel} = \hat{e}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}$  appartient à la représentation irréductible  $a_1(C_{3v})$ . Les transitions permises concernent donc les transitions vers les états de symétrie  $a_1(C_{3v})$ . Ce sont donc les états  $p_Z$  qui sont sondés. Ces états ne peuvent pas s'hybrider avec des états de symétrie  $e(C_{3v})$ , car ils n'ont pas la même symétrie. Par contre, ils doivent s'hybrider avec une combinaison linéaire des orbitales  $d_{xz}(O_h)$ ,

<sup>43</sup>Il existe en fait une infinité d'autres solutions telles que seules les orbitales de type  $t_{2g}(O_h)$  soient sondées (ces solutions sont telles que  $\epsilon_Z = \sqrt{2}\epsilon_X$  et  $3k_Y^2 - k_X^2 = 0$ , avec  $\epsilon_X k_X + \epsilon_Y k_Y = 0$ ).

<sup>44</sup>Il existe en fait une infinité d'autres solutions telles que seules les orbitales de type  $t_{2g}(O_h)$  soient sondées.

$d_{yz}(O_h)$  et  $d_{xy}(O_h)$ . On peut exprimer les fonctions  $d_{xz}(O_h)$ ,  $d_{yz}(O_h)$  et  $d_{xy}(O_h)$  en fonction des fonctions de base de  $C_{3v}$  (voir tableau 7.10).

$zx$	$=$	$\frac{1}{3}X^2 + \frac{1}{\sqrt{3}}XY + \frac{1}{\sqrt{3}}XZ - \frac{1}{\sqrt{6}}ZY - \frac{1}{3}Z^2$
$zy$	$=$	$-\frac{1}{3}X^2 + \frac{1}{\sqrt{3}}XY - (\sqrt{3} \times \sqrt{6})XZ - \frac{1}{\sqrt{6}}ZY + \frac{1}{3}Z^2$
$xy$	$=$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}X^2 - \frac{2}{3\sqrt{2}}XZ + \frac{1}{2}Y^2 - \frac{1}{3}Z^2$

TAB. 7.10: Expressions des fonctions  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xy}$  de  $O_h$  en fonction des fonctions de  $C_{3v}$ .

On remarque que la combinaison linéaire  $xz - yz + xy = \frac{1}{2}(X^2 + Y^2 - 2Z^2)$  appartient à la représentation irréductible  $a_1(C_{3v})$ . Les orbitales  $p_Z(C_{3v})$  peuvent s'hybrider avec la combinaison linéaire  $d_{xz} - d_{yz} + d_{xy}$  (notée  $d_{a_1}$ ) de symétrie  $a_1(C_{3v})$ .

- Si  $\hat{\epsilon}$  est perpendiculaire à l'axe  $C_3$ ,  $\mathcal{O}_{\parallel} = \hat{\epsilon}_{\perp} \cdot \mathbf{r}$  appartient à la représentation irréductible  $e(C_{3v})$ . Les transitions permises concernent donc les transitions vers les états de symétrie  $e(C_{3v})$ . Ce sont les états  $p_X$  et  $p_Y$ , qui peuvent s'hybrider avec les états de symétrie  $e(C_{3v})$ , soit les états correspondant à  $e_g(O_h)$  et à  $t_{2g}(O_h)$  en symétrie octaédrique.

Dans la suite, on précise pour chaque ion (Cr, Fe) les transitions susceptibles de se produire dans le préseuil.

### Préseuil K du chrome dans $Al_2O_3:Cr^{3+}$

La configuration électronique du  $Cr^{3+}$  est  $[Ar]3d^3$ . Les orbitales  $t_{2g}^{\uparrow}(O_h)$ , qui correspondent aux états  $a_1^{\uparrow}(C_{3v})$  et  $e^{\uparrow}(C_{3v})$ , sont totalement remplies (voir figure 7.10). Cela implique *a priori* les transitions présentées dans le tableau 7.11.



FIG. 7.10: Schéma du remplissage des niveaux 3d de  $Cr^{3+}$ .

Sur la figure 7.11, on voit que le préseuil expérimental est assez bien reproduit par le calcul. La position du préseuil par rapport au seuil est assez mauvaise, comme on l'a déjà vu dans la section 5.4.2 de la partie III (page 93). Le premier pic est décalé vers les hautes énergies d'environ 1.5 eV et le second de 1.1 eV. Néanmoins, l'allure générale du préseuil, ainsi que les intensités relatives, sont bien reproduites par le calcul. On notera aussi que, excepté la position en énergie, le dichroïsme sur le préseuil est également bien reproduit par le calcul (cf. figure 7.11 à gauche).

On peut déduire du calcul que les états  $e_g^{\uparrow}(O_h)$  ont à peu près la même énergie que les états  $t_{2g}^{\downarrow}(O_h)$ . La différence d'énergie  $e_g^{\downarrow}(O_h) - t_{2g}^{\downarrow}(O_h)$  est 1.5 eV (calc.) et 2.0 eV (exp.).

	$\hat{e} \parallel C_3 \text{ axis}$	$\hat{e} \perp C_3 \text{ axis}$
$\mathcal{O} = \hat{e} \cdot \vec{r}$	$p_Z - (d_{a_1})^\downarrow$	$(p_X, p_Y) \cdot e^\uparrow(C_{3v})$ [de $e_g^\uparrow(O_h)$ ] $(p_X, p_Y) \cdot e^\downarrow(C_{3v})$ [de $t_{2g}^\downarrow(O_h)$ ] $(p_X, p_Y) \cdot e^\downarrow(C_{3v})$ [de $e_g^\downarrow(O_h)$ ]
$(\mathcal{O}_\parallel \in a_1(C_{3v}); \mathcal{O}_\perp \in e(C_{3v}))$		
$2\mathcal{O} = (\hat{e} \cdot \vec{r})(\vec{k} \cdot \vec{r})$	$e^\uparrow(C_{3v})$ [de $e_g^\uparrow(O_h)$ ] $e^\downarrow(C_{3v})$ [de $t_{2g}^\downarrow(O_h)$ ] $e^\downarrow(C_{3v})$ [de $e_g^\downarrow(O_h)$ ]	$e^\uparrow(C_{3v})$ [de $e_g^\uparrow(O_h)$ ] $e^\downarrow(C_{3v})$ [de $t_{2g}^\downarrow(O_h)$ ] $e^\downarrow(C_{3v})$ [de $e_g^\downarrow(O_h)$ ]
$(\mathcal{O} \in e(C_{3v}))$		

TAB. 7.11: Transitions attendues dans le préseuil K du chrome dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ . Entre crochets, on a précisé de quelle représentation irréductible de  $O_h$  les représentation irréductibles  $e(C_{3v})$  sont issues. L'orbitale  $d_{a_1}$  est la combinaison linéaire  $d_{xz} - d_{yz} + d_{xy}$ .

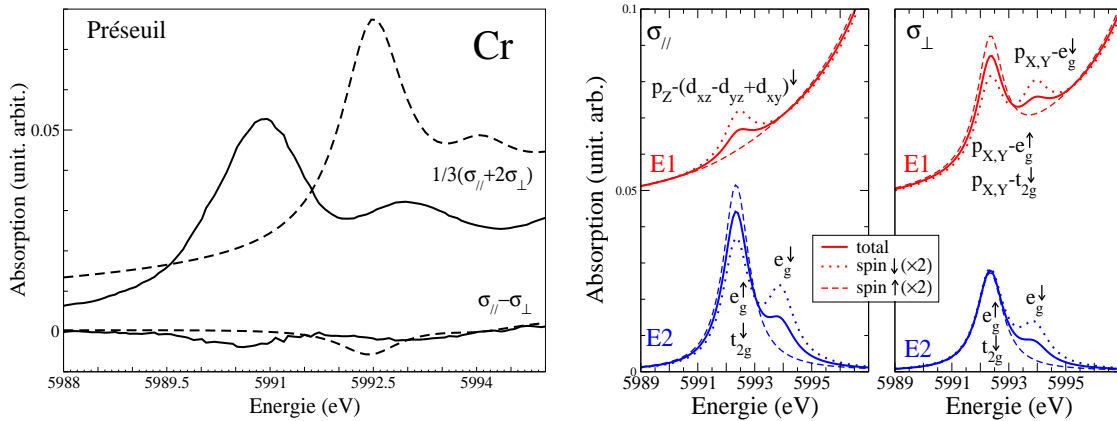


FIG. 7.11: Zoom sur la région du préseuil au seuil K du chrome dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ). Gauche : Comparaison des signaux  $\frac{\sigma_\parallel + 2\sigma_\perp}{3}$  et  $\sigma_\parallel - \sigma_\perp$  expérimentaux (traits pleins) et calculés (traits en tirets). Droite : Contributions dipolaires électriques (E1) et quadrupolaires électriques (E2) calculées pour les sections efficaces d'absorption  $\sigma_\parallel$  et  $\sigma_\perp$ . On a détaillé dans le calcul les contributions des états spin up et spin down.

Parallèlement à ces calculs XANES, nous avons effectué des calculs de densité d'états, pour avoir une idée des niveaux d'énergie  $3d$  de l'impureté. Le calcul étant assez long<sup>45</sup>, on a effectué le calcul de la densité d'état en un point ( $\Gamma$ ) seulement. Cette approche peut être justifiée par la grande taille de la supercellule (son volume est  $675.28 \text{ \AA}^3$ ) et le grand nombre d'atomes (80) qu'elle contient<sup>46</sup>. Ceci étant, les valeurs numériques des valeurs propres sont données seulement à titre indicatif, le but de ce calcul n'étant pas de déterminer les valeurs propres mais de discuter les résultats du calcul du préseuil. Comme on pouvait s'y attendre au vu des résultats du calcul du préseuil K, on constate sur la figure 7.12 (gauche) que les niveaux  $e_g^\uparrow(O_h)$  ont à peu près la même énergie que les états  $t_{2g}^\downarrow(O_h)$ .

<sup>45</sup>En effet, pour ce calcul, on n'a pas utilisé l'algorithme de Lanczos.

<sup>46</sup>Cette supercellule est celle décrite à la section 7.1.2, page 122.

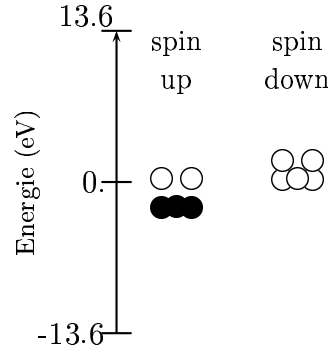


FIG. 7.12: Densités d'états 3d du chrome  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ . Le zéro représente le niveau de Fermi. L'échelle en énergie est en Rydberg (1 Rydberg vaut 13.6 eV). Les blocs gris en dessous et au-dessus schématisent respectivement les bandes de valence et de conduction de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les cercles dans le gap schématisent les états des électrons 3d spin up (à gauche) et spin down (à droite) du chrome. Les cercles pleins représentent les états occupés, les cercles vides représentent les états vides.

### Préseuil K du fer dans $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$

La configuration électronique du  $\text{Fe}^{3+}$  est  $[\text{Ar}]3d^5$ . Les orbitales  $t_{2g}^\uparrow(\text{O}_h)$  et  $e_g^\uparrow(\text{O}_h)$ , qui correspondent aux états  $a_1^\uparrow(\text{C}_{3v})$  et  $e^\uparrow(\text{C}_{3v})$ , sont totalement remplis (voir figure 7.13). Cela implique *a priori* les transitions présentées dans le tableau 7.12.



FIG. 7.13: Schéma du remplissage des niveaux 3d de  $\text{Fe}^{3+}$ .

	$\hat{e} \parallel C_3 \text{ axis}$	$\hat{e} \perp C_3 \text{ axis}$
$\mathcal{O} = \hat{e} \cdot \vec{r}$ ( $\mathcal{O}_\parallel \in a_1(\text{C}_{3v}); \mathcal{O}_\perp \in e(\text{C}_{3v})$ )	$p_z - (d_{a_1})^\downarrow$	$(p_x, p_y) - e^\downarrow(\text{C}_{3v})$ [de $t_{2g}^\downarrow(\text{O}_h)$ ] $(p_x, p_y) - e^\downarrow(\text{C}_{3v})$ [de $e_g^\downarrow(\text{O}_h)$ ]
$2\mathcal{O} = (\hat{e} \cdot \vec{r})(\vec{k} \cdot \vec{r})$ ( $\mathcal{O} \in e(\text{C}_{3v})$ )	$e^\downarrow(\text{C}_{3v})$ [de $t_{2g}^\downarrow(\text{O}_h)$ ] $e^\downarrow(\text{C}_{3v})$ [de $e_g^\downarrow(\text{O}_h)$ ]	$e^\downarrow(\text{C}_{3v})$ [de $t_{2g}^\downarrow(\text{O}_h)$ ] $e^\downarrow(\text{C}_{3v})$ [de $e_g^\downarrow(\text{O}_h)$ ]

TAB. 7.12: Transitions attendues dans le préseuil K du fer dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$ . Entre crochets, on a précisé de quelle représentation irréductible de  $\text{O}_h$  les représentation irréductibles  $e(\text{C}_{3v})$  sont issues. L'orbitale  $d_{a_1}$  est la combinaison linéaire  $d_{xz} - d_{yz} + d_{xy}$ .

Les spectres expérimentaux et calculés du préseuil K du fer dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$  sont représentés sur la figure 7.14. Dans une géométrie telle que le vecteur  $\hat{k}$  soit perpendiculaire à l'axe optique du cristal, on avait prévu deux structures sur le préseuil expérimental, correspondant à des transitions vers les orbitales de type  $t_{2g}^\downarrow(\text{O}_h)$  et  $e_g^\downarrow(\text{O}_h)$  (cf. tableau

7.12). On note sur la figure 7.14 qu'il y a bien présence de deux structures pour une polarisation des rayons X perpendiculaire à l'axe optique du monocristal (vers 7114.1 eV et 7115.6 eV). En revanche, une seule structure est présente sur le spectre expérimental correspondant à une polarisation des rayons X parallèle à l'axe optique de l'échantillon (vers 7113.9 eV). Le calcul du préseuil K du fer (cf. figure 7.14) ne montre aucune transition dipolaire électrique pour une polarisation des rayons X parallèle à l'axe optique du cristal et une structure correspondant au terme quadrupolaire électrique vers 7117.8 eV. Pour une polarisation des rayons X perpendiculaire à l'axe optique, le terme dipolaire électrique est beaucoup plus intense que le terme quadrupolaire électrique.

On peut proposer une interprétation pour le préseuil K du fer. La transition expérimentale vers 7714 eV serait de type quadrupolaire électrique. Elle serait ainsi plus intense pour une polarisation des rayons X parallèle à l'axe optique de l'échantillon. La structure expérimentale vers 7715.6 eV serait plutôt de type dipolaire électrique. Cette structure serait ainsi plus marquée pour une polarisation de la lumière perpendiculaire à l'axe optique. On peut en effet remarquer qu'un seul type de mélange  $p$ - $d$  est permis en polarisation parallèle (mélange de l'orbitale  $p_Z$  et de la combinaison linéaire  $d_{xz} - d_{yz} + d_{xy}$ ), alors que quatre combinaisons  $p$ - $d$  sont possibles pour une polarisation des rayons X perpendiculaire à l'axe optique du monocristal (entre les orbitales de type  $p_X$  ou  $p_Y$  et les deux combinaisons linéaires de  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xy}$  issues de  $t_{2g}(O_h)$ ). Une telle attribution permet d'expliquer le préseuil expérimental. Ceci dit, les contributions dipolaires et quadrupolaires électriques calculées sont à la même énergie (7117.8 eV). Dans le cas du préseuil K du chrome dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ , la séparation en énergie entre les deux structures du préseuil était reproduite par le calcul, avec une erreur sur la valeur de l'écart (le calcul donne une séparation de 1.5 eV, alors que les deux pics du préseuil sont séparés de 2.0 eV expérimentalement). On sait que ce calcul monoélectronique présente des limites dues à l'absence de prise en compte des corrélations électroniques (celles-ci deviennent assez importantes dans le préseuil car on sonde des orbitales  $3d$  assez localisées) et dues à la modélisation statique des effets du trou de cœur.

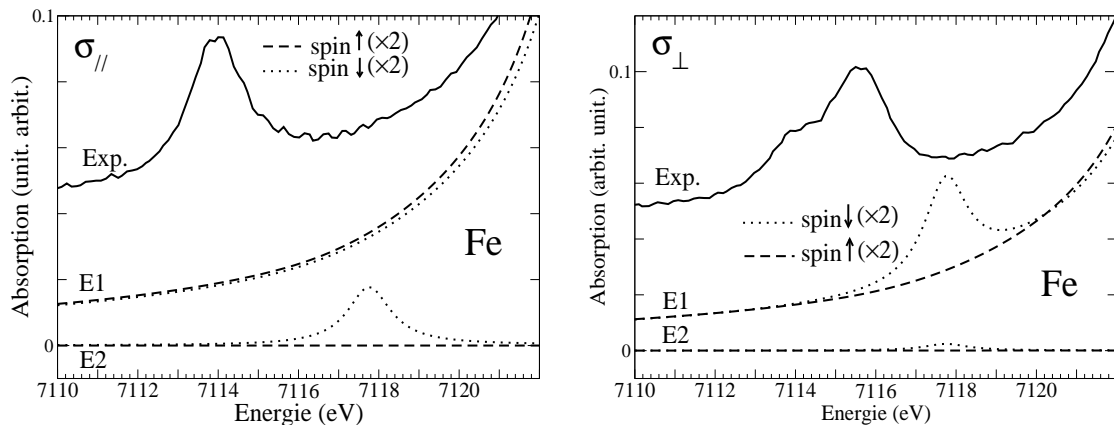


FIG. 7.14: Zoom sur la région du préseuil ( $\sigma_{||}$ ) au seuil K du fer dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$ . On a représenté à la fois la contribution dipolaire électrique (E1) et la contribution quadrupolaire électrique (E2), pour les spins up et down.



### 7.1.4 Relaxation autour des impuretés

Combiner des techniques expérimentales et des simulations numériques est très efficace. Chaque technique expérimentale apporte un type d'information bien précis : distances moyennes pour l'EXAFS isotrope, distorsion pour l'EXAFS dichroïque, environnement à moyenne distance et structure électronique de l'impureté (préseuil) pour le XANES. Le bon accord entre les résultats donnés par ces différentes techniques assure une grande fiabilité des résultats. Dans cette section, je confronte l'ensemble des résultats précédents (analyse EXAFS, calcul de la structure, interprétation des spectres XANES) pour donner une image précise de la relaxation autour d'une impureté isolée dans le corindon dopé.

#### Environnement moyen autour des impuretés dans le corindon dopé

Le rayon ionique du chrome ( $r_{\text{Cr}^{3+}} = 0.615 \text{ \AA}$ ), du fer ( $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.645 \text{ \AA}$ ) et du titane ( $r_{\text{Ti}^{3+}} = 0.670 \text{ \AA}$ ) dans des sites octaédriques [171] sont tous plus grand que le rayon ionique de l'aluminium ( $r_{\text{Al}^{3+}} = 0.535 \text{ \AA}$ ). On s'attend alors à trouver une distance M-O plus grande dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{M}^{3+}$  que dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En effet, les distances moyennes Cr-O ( $1.97 \text{ \AA}$ ), Fe-O ( $2.01 \text{ \AA}$ ) issues de l'analyse de l'EXAFS isotrope sont en bon accord avec les valeurs données dans la littérature [114, 120, 135, 131], avec d'autres résultats issus d'analyses EXAFS (isotrope) au seuil K du chrome dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ), notamment ceux de Kizler *et al.* ( $1.96 \text{ \AA}$ ) [105], et avec des distances déduites de mesures optiques dans le rubis ( $1.96 \text{ \AA}$ ) [112]. Emura *et al.* trouvent une distance un peu supérieure ( $2.00 \text{ \AA}$ ) en analysant des spectres EXAFS reconstruits [58, 57]. On peut aussi comparer les distances moyennes Cr-O et Fe-O données par l'analyse des spectres EXAFS isotropes avec celles issues du calcul (tableaux 7.2, page 123, et 7.3, page 123). Les distances moyennes calculées pour Cr-O ( $1.97_5 \text{ \AA}$ ), Cr-Al ( $2.76 \text{ \AA}$ ), Fe-O ( $2.01 \text{ \AA}$ ) et Fe-Al ( $2.80 \text{ \AA}$ ) sont en bon accord avec les distances moyennes Cr-O ( $1.97 \text{ \AA}$ ), Cr-Al ( $2.76 \text{ \AA}$ ), Fe-O ( $2.01 \text{ \AA}$ ) et Fe-Al ( $2.85 \text{ \AA}$ ) mesurées expérimentalement.

Ces distances moyennes Cr-O ( $1.97_5 \text{ \AA}$ ), Cr-Al ( $2.76 \text{ \AA}$ ), Fe-O ( $2.01 \text{ \AA}$ ) et Fe-Al ( $2.80_5 \text{ \AA}$ ) dans le corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dopé sont peu différentes des distances moyennes Cr-O ( $1.99_5 \text{ \AA}$ ), Cr-Al ( $2.83 \text{ \AA}$ ) dans l'eskolaïte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) et des distances moyennes Fe-O ( $2.02_5 \text{ \AA}$ ) et Fe-Al ( $2.95 \text{ \AA}$ ) dans l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Les impuretés dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ont tendance à imposer leur sphère de coordination. Un tel comportement est caractéristique du modèle de Pauling [149]. On peut évaluer le paramètre  $\nu$  [128] pour comparer le comportement du chrome, fer et titane dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

$$\nu(\text{M}^{3+}) = \frac{R_{\text{M-O}}(\text{Al}_2\text{O}_3:\text{M}) - R_{\text{Al-O}}(\text{Al}_2\text{O}_3)}{R_{\text{M-O}}(\text{M}_2\text{O}_3) - R_{\text{Al-O}}(\text{Al}_2\text{O}_3)} \quad (7.9)$$

où  $R_{\text{M-O}}(\text{Al}_2\text{O}_3:\text{M})$  est la distance M-O moyenne dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{M}^{3+}$ ,  $R_{\text{Al-O}}(\text{Al}_2\text{O}_3)$  est la distance Al-O moyenne dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $1.91_5$  [151]) et  $R_{\text{M-O}}(\text{M}_2\text{O}_3)$  est la distance M-O moyenne dans  $\text{M}_2\text{O}_3$ . Ce paramètre  $\nu$  vaut 1 si la distance M-O dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{M}^{3+}$  est égale à la distance M-O dans l'oxyde  $\text{M}_2\text{O}_3$  correspondant, c'est-à-dire si le cation  $\text{M}^{3+}$  a le même environnement que dans  $\text{M}_2\text{O}_3$ . Le paramètre  $\nu$  est nul si la distance M-O dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{M}^{3+}$  est égale à la distance Al-O dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . On trouve  $\nu(\text{Cr})=0.75$  (calc),  $\nu(\text{Cr})=0.69$  (EXAFS),  $\nu(\text{Fe})=0.86$  (calc., EXAFS) et  $\nu(\text{Ti})=0.77$  (calc). Ces valeurs sont

plus petites que celles trouvées pour Co(II), Zn(II), Pb(II) ou Mn(II) dans la calcite (0.8-0.9) [159, 115], et que celles trouvées pour S et Se dans  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  (0.87-0.88) [118]. Ces valeurs sont cependant supérieures à celles trouvées dans les solutions solides MgO-FeO (0.5) [198]. En effet, la structure corindon est constituée d'octaèdres partageant des sommets, des arêtes et des faces. Cela autorise moins de flexibilité que la structure calcite, constituée d'octaèdres partageant des arêtes, mais plus de flexibilité que la structure NaCl de MgO ou FeO. Les paramètres  $\nu(\text{Cr})$  et  $\nu(\text{Ti})$  sont du même ordre de grandeur, et sont plus petits que  $\nu(\text{Fe})$ . Il faut néanmoins se rendre compte qu'on raisonne ici sur les distances moyennes. Les distorsions du site de l'impureté peuvent être grandes. Pour avoir une image précise de l'environnement autour des impuretés dans le corindon dopé, il faut déterminer ces distorsions.

### Distorsion du site de l'impureté dans la matrice

Du point de vue de l'analyse EXAFS, la symétrie du site de l'impureté est compatible avec une symétrie  $C_3$ , qui est la symétrie du site des ions aluminium dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . L'environnement local autour de l'atome paramagnétique M (M = Cr, Fe, Ti) dans le corindon dopé est très proche de l'environnement local autour de M dans  $\text{M}_2\text{O}_3$ . Les distances M-O dans le corindon dopé sont plus proches des distances M-O dans  $\text{M}_2\text{O}_3$  que des distances Al-O dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (cf. figure 7.15 et tableaux 7.5, 7.3 et 7.2). Les distances M-Al dans le corindon dopé sont soit plus proches des distances Al-Al dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que des distances M-M dans  $\text{M}_2\text{O}_3$  (cas de M=Cr), soit entre les distances Al-Al dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et les distances M-M dans  $\text{M}_2\text{O}_3$  (cas de M=Fe et M=Ti). La relaxation semble être relativement locale et ne concerner de façon significative que les atomes de la sphère de coordination de l'atome paramagnétique. Ces distances, résultats de l'analyse des spectres EXAFS dichroïques, sont en bon accord avec les distances calculées (voir figure 7.15). L'hypothèse d'une relaxation très locale est confirmée par les calculs CPMD, qui permettent de déterminer précisément la taille de la relaxation (cf. paragraphe suivant, dans lequel on étudie en détail les résultats du calcul de relaxation), c'est-à-dire de connaître à quelle distance minimale se trouvent les premiers atomes non concernés par la relaxation.

Des expériences de Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) ont été réalisées sur des rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) et saphirs ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$ ) [18, 31, 199, 19, 33]. L'interprétation de ces expériences permet de relier le signal mesuré à l'environnement local (la sphère de coordination) autour du chrome ou du fer. Une telle interprétation est quelquefois difficile : si le nombre de paramètres indépendants caractérisant la structure locale est supérieur au nombre de paramètres que l'on peut extraire de l'expérience, la détermination de la structure locale autour d'une impureté est en général impossible. Les résultats RPE affirment que la symétrie du site du chrome dans le corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) est bien  $C_3$  [31, 19] et que le site du fer dans le corindon est également de symétrie  $C_3$  [31, 19, 33, 199, 18]. De plus, il a été montré que l'environnement autour du chrome dans le corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dopé est très différent de celui de l'aluminium dans le corindon [31, 19], et analogue à celui de  $\text{Cr}^{3+}$  dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [19]. Ces résultats sont donc en accord avec ceux donnés ici par l'analyse EXAFS et le calcul. Cependant, B. Boizot [19] et J. Y. Buzaré *et al.* [33] invoquent aussi une distribution statistique d'une distribution rhombique autour d'un site moyen majoritairement axial.

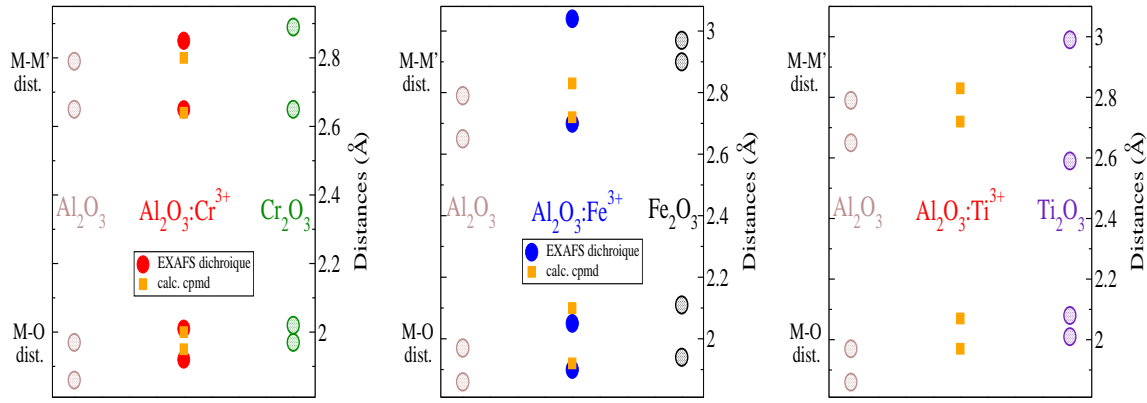


FIG. 7.15: Distances locales autour de l'impureté chrome dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) (à gauche), autour de l'impureté fer dans le saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$ ) (au milieu), et autour de l'impureté titane dans le saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ ) (à droite), données par l'EXAFS dichroïque (cercles pleins) et le calcul `cpmd` (carrés pleins). Ces distances sont comparées aux distances Al-O et Al-Al dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (partie gauche de chaque figure), ainsi qu'aux distances Cr-O et Cr-Cr dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Fe-O et Fe-Al dans  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ou Ti-O et Ti-Ti dans  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (partie droite de chaque figure).

On peut comparer la distorsion du site M dans les corindons dopés. Pour cela, on utilise le paramètre  $\tau(\text{M}) = 200 \frac{R_{\text{M-O}_2} - R_{\text{M-O}_1}}{R_{\text{M-O}_2} + R_{\text{M-O}_1}}$ , où  $R_{\text{M-O}_2}$  et  $R_{\text{M-O}_1}$  sont respectivement les distances M-O longue et courte de la sphère de coordination de M dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{M}^{3+}$ . On obtient les résultats du tableau 7.13. On peut noter en particulier que

$$\tau(\text{Cr}^{3+}) < \tau(\text{Ti}^{3+}) < \tau(\text{Al}^{3+}) < \tau(\text{Fe}^{3+}).$$

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$		$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$	$\alpha\text{-Ti}_2\text{O}_3$
	ref [151]	dichro	calc	ref [151]	dichro	calc	ref [60]	calc	ref [60]
$\tau$	5.74	4.58	2.53	2.51	7.59	8.96	8.40	4.95	3.42

TAB. 7.13: Distorsion du site de l'impureté dans le corindon. Dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{M}^{3+}$ , le paramètre  $\tau(\text{M})$  est défini par  $\tau(\text{M}) = 200 \frac{R_{\text{M-O}_2} - R_{\text{M-O}_1}}{R_{\text{M-O}_2} + R_{\text{M-O}_1}}$ , où  $R_{\text{M-O}_2}$  et  $R_{\text{M-O}_1}$  sont respectivement les distances M-O longue et courte de la sphère de coordination de M dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{M}^{3+}$ .

L'état fondamental de  $\text{Fe}^{3+}$  (terme spectroscopique  ${}^6A_{1g}$ ) est assez indépendant du champ cristallin. On peut d'ailleurs noter que la stabilisation en énergie induite par la géométrie octaédrique (appelée en général CSFE pour *Crystal Field Stabilization Energy*) est nulle pour  $\text{Fe}^{3+}$ . Un affaiblissement conséquent de la symétrie n'a donc quasiment pas d'effet sur  $\text{Fe}^{3+}$ , le site du fer est assez distordu. Au contraire, l'énergie de l'état fondamental de  $\text{Cr}^{3+}$  dans le rubis (terme spectroscopique  ${}^4A_{2g}$ ), et pour une moindre mesure de  $\text{Ti}^{3+}$  dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$  (terme spectroscopique  ${}^2T_{2g}$ ) est affecté par sa géométrie. La référence [30] donne ainsi une stabilisation en énergie induite par le géométrie octaédrique (CFSE) de  $21780 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{Cr}^{3+}$  et de  $8870 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{Ti}^{3+}$  [30]. Ces deux ions tendent donc à se positionner dans un site moins distordu.

Les résultats RPE concernant la distorsion du site de l'impureté sont en accord avec les résultats issus de l'analyse EXAFS dichroïque et les calculs. Büscher *et al.* [31] affirment ainsi que la distorsion trigonale de site du chrome dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  est plus petite que celle du site de l'aluminium dans le corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). La distorsion trigonale de site du fer dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$  est plus grande que celle du site de l'aluminium dans le corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Les résultats de [33] sont en désaccord avec nos mesures. Ils trouvent que le cation fer se substitue exactement à l'aluminium dans la structure, tout en invoquant une distorsion rhombique pour tenir compte du signal RPE mesuré. Ce dernier exemple montre la difficulté de la RPE à déterminer l'environnement local autour d'un site donné, lorsque qu'aucune information n'est disponible *a priori* sur la géométrie de ce site au départ.

### Taille de la relaxation

Lorsqu'on considère les distances issues de l'analyse EXAFS, toutes les distances autour de l'impureté sont centrées sur le site de l'impureté. En particulier, il n'est pas possible de déterminer à partir de la seule analyse EXAFS ni la taille de la relaxation (on n'a accès qu'à la structure locale), ni le déplacement éventuel de l'impureté elle-même dans la matrice. Les résultats donnés par le calcul sont essentiels pour examiner ces deux points.

À partir des positions des atomes dans la supercellule données par le calcul DFT, il est possible de générer toutes les positions des atomes dans un cristal en utilisant les translations du réseau. On classe ensuite ces atomes par distance croissante à partir de l'atome central. On obtient un cluster en conservant uniquement les atomes situés dans une sphère  $S$  de rayon  $5.2 \text{ \AA}$  autour de l'impureté. Pour tout atome situé dans la sphère  $S$ , l'atome paramagnétique le plus proche est celui situé au centre de  $S$ . On minimise ainsi l'effet des relaxations imposées par les autres impuretés.

On doit comparer les coordonnées relaxées des atomes de la sphère  $S$  aux coordonnées équivalentes des atomes de la structure *pure*  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cette structure *pure* a été obtenue par un calcul DFT partant initialement des positions données par Duan *et al.* [51]. Les différences obtenues entre les positions convergées et les positions initiales des atomes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont inférieures à  $0.01 \text{ \AA}$ . Étant donné que le calcul DFT est susceptible de translater ou de faire subir une rotation à la supercellule, il est nécessaire de réaligner la structure relaxée de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{M}^{3+}$  (cluster 1) et la structure *pure* de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (cluster 2). L'algorithme est le suivant :

- Les atomes des deux clusters subissent une rotation pour que chaque axe  $C_3$  soit parallèle au même axe (l'axe  $\hat{z}$ ).
- L'angle de rotation azimutal est obtenu en minimisant la quantité  $Q$ , somme des vecteurs déplacement  $\vec{V}_i$  de tous les atomes  $P_i$  dans  $S$  :

$$Q = \sum_{P_i} |\vec{V}_i| = \sum_{P_i} \sqrt{[X_1^i - X_2^i]^2 + [Y_1^i - Y_2^i]^2 + [Z_1^i - Z_2^i]^2},$$

où  $X_2^i, Y_2^i, Z_2^i$  sont les coordonnées des vecteurs joignant l'atome central d'aluminium aux autres atomes (Al ou O)  $P_i$  de la structure *pure* de corindon. De la même façon,

$X_1^i, Y_1^i, Z_1^i$  sont les coordonnées correspondantes joignant l'atome d'impureté aux autres atomes (Al et O) de la structure relaxée.

Si on procède ainsi, on trouve que la relaxation autour du chrome dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) est petite mais non négligeable (les atomes d'aluminium à 4.2 Å sont déplacés de 0.04 Å), et que la relaxation autour du fer dans le saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$ ) est grande puisque les atomes d'aluminium à 4.2 Å sont déplacés de plus de 0.1 Å. De telles relaxations sont simplement dues au déplacement de l'impureté elle-même! Pour éliminer l'influence du déplacement de l'impureté sur la relaxation, une troisième étape est ajoutée à l'algorithme précédent. Tous les atomes du cluster relaxé sont déplacés pour superposer le centre de masse  $\Omega$  ( $\vec{O}\Omega = \sum_{P_i} \vec{O}P_i$  où  $P_i$  concerne tous les atomes de  $S$  sauf l'atome central) des clusters relaxés et non relaxés. Le résultat de cet algorithme est représenté sur la figure 7.16. La relaxation autour de l'impureté est très locale. Les atomes d'oxygène de la sphère de coordination absorbent quasiment toute la relaxation. Les atomes éloignés de plus de 2.5 Å de l'atome central sont déplacés de moins de 0.035 Å. La relaxation angulaire a été aussi analysée par cet algorithme, en évaluant  $\delta\theta = \theta_{\text{non-relaxé}} - \theta_{\text{relaxé}}$ , où  $\theta$  est l'angle entre la direction donnée par  $\vec{O}P_i$  et l'axe  $C_3$ . Dans tous les cas, les relaxations angulaires  $\delta\theta$  sont inférieures à 0.8 degrés (voir figure 7.16).

L'atome de chrome n'est quasiment pas déplacé dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ). Le calcul donne en effet un déplacement de 0.03 Å dans la direction du cation Al le plus proche sur l'axe. Ceci est en accord avec un faible déplacement du chrome dans le rubis donné par la littérature [114, 120, 135, 131, 105]. De même, l'atome de titane ne se déplace presque pas sur l'axe. Le calcul donne aussi un déplacement de 0.03 Å, mais dans la direction opposée au cation aluminium le plus proche sur l'axe. La situation est assez différente autour du fer. L'atome de fer est déplacé vers l'atome d'aluminium le plus proche (celui sur l'axe  $C_3$ ) de  $0.09 \text{ Å} \pm 0.04 \text{ Å}$ . C'est en accord avec l'interprétation des expériences RPE par [200]. Il analyse ses expériences de deux façons différentes, et trouve un déplacement du fer de  $0.04 \text{ Å} \pm 0.02 \text{ Å}$  ou de 0.05 Å, selon la méthode utilisée, le long de l'axe  $C_3$ , dans la même direction que celle observée par nos calculs.

## Conclusion

Nous avons dorénavant une image assez précise de la structure locale autour des impuretés Cr, Fe et Ti dans le corindon dopé ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{M}^{3+}$ ). L'atome de chrome en impureté dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tente d'imposer son site volumineux, celui qu'il adopte dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La différence entre les distances Al-O<sub>1</sub> dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et Cr-O<sub>1</sub> dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est +0.11 Å, cette différence vaut +0.05 Å entre les distances Al-O<sub>2</sub> dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et Cr-O<sub>2</sub> dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Dans le rubis, cette inadéquation entre ces distances est compensée par un déplacement des ions O<sub>1</sub> de +0.09 Å dans la direction de la liaison Cr-O<sub>1</sub>, et un déplacement des ions O<sub>2</sub> de +0.05 Å dans la direction de la liaison Cr-O<sub>2</sub> (voir tableau 7.14). De la même façon, le titane en impureté dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tente d'imposer le site qu'il occupe dans  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . La différence entre les distances Al-O<sub>1</sub> dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et Ti-O<sub>1</sub> dans  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  est +0.15 Å, cette différence vaut +0.11 Å entre les distances Al-O<sub>2</sub> dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et Ti-O<sub>2</sub> dans  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . Dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ , cette inadéquation entre ces distances est compensée par un déplacement des ions O<sub>1</sub> de +0.13 Å dans la direction de la liaison Ti-O<sub>1</sub>, et un déplacement des ions O<sub>2</sub> de +0.08 Å dans la direction de la liaison Ti-O<sub>2</sub> (voir tableau 7.14). On peut faire le même

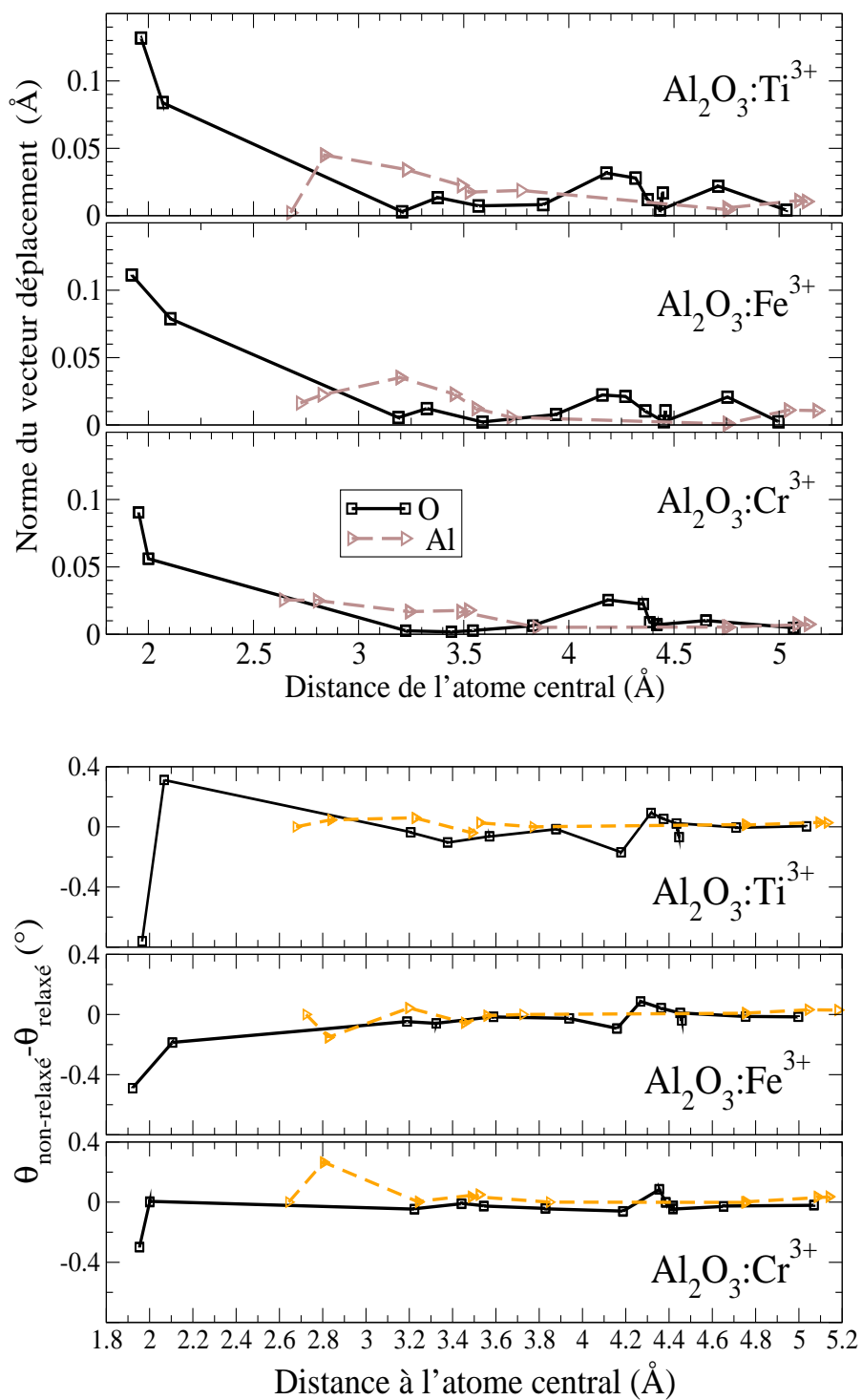


FIG. 7.16: Relaxations radiales (haut) et angulaires (bas) autour du chrome, du fer et du titane dans le corindon dopé ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{M}^{3+}$ ). On a distingué les relaxations des atomes d'oxygène (traits pleins et symboles carrés) des relaxations des atomes d'aluminium (traits pointillés et symboles triangulaires).

raisonnement pour le fer dans le saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$ ). La différence entre les distances Al-O<sub>1</sub> dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et Fe-O<sub>1</sub> dans  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est +0.08 Å, cette différence vaut +0.14 Å entre les distances Al-O<sub>2</sub> dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et Fe-O<sub>2</sub> dans  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . L'atome de fer se déplace (0.09 Å) le long de l'axe  $C_3$  en direction de l'atome d'aluminium le plus proche. Ce déplacement va avec un déplacement de +0.09 Å pour les atome de type O<sub>2</sub>, et un déplacement de +0.11 Å pour les atome de type O<sub>1</sub> (voir tableau 7.14).

On voit alors que les comportements du chrome et du titane se distinguent du comportement du fer. Le chrome a pour terme spectroscopique  ${}^4A_{2g}(\text{O}_h)$ , le titane a pour terme spectroscopique  ${}^2T_{2g}(\text{O}_h)$ . Ils sont tous les deux assez sensibles au champ cristallin et doivent agir plus sur la distance courte M-O<sub>1</sub> (M = Cr, Ti) pour retrouver une sphère de coordination similaire à celle de l'oxyde  $\text{M}_2\text{O}_3$  correspondant. Ces deux ions ont tendance à se déplacer faiblement sur l'axe  $C_3$ , vers l'atome d'aluminium le plus proche (0.03 Å pour Cr et Ti). Les atomes d'oxygène de type O<sub>1</sub> ont un déplacement plus important que les atomes d'oxygène de type O<sub>2</sub>, et le cation paramagnétique tend à rendre son environnement plus symétrique (voir tableau 7.13). Au contraire, le fer a pour terme spectroscopique  ${}^6A_{1g}$ . Il n'est pas très sensible à l'effet du champ cristallin. Dans  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , l'environnement du fer est déjà très dissymétrique (voir tableau 7.13). Étant donné que le fer cherche à gagner plus sur la distance Fe-O<sub>2</sub>, il se déplace sur l'axe  $C_3$  en direction des oxygènes de type O<sub>2</sub>. Les atomes d'oxygène de type O<sub>2</sub> ont un déplacement plus important que les atomes d'oxygène de type O<sub>1</sub>. Ces différents comportement sont schématisés sur la figure 7.17.

impureté	$R_{\text{Cr-O}_1}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$	$R_{\text{Cr-O}_2}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$	déplacement des oxygènes O <sub>1</sub>	déplacement des oxygènes O <sub>2</sub>
impureté	$-R_{\text{Al-O}_1}(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$-R_{\text{Al-O}_2}(\text{Al}_2\text{O}_3)$		
Cr	0.11	0.05	+0.09	+0.05
Ti	0.15	0.11	+0.13	+0.08
Fe	0.08	0.14	+0.09	+0.11

TAB. 7.14: Relations entre la relaxation de la sphère de coordination autour de l'impureté M dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{M}^{3+}$  et les différences entre les sphères de coordination de l'aluminium dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de M dans  $\text{M}_2\text{O}_3$ .

## 7.2 Corindons disubstitués : paires Fe-Ti

Un cristal de corindon dopé au titane est rose pâle. Un corindon dopé au fer est jaune pâle. Si le titane et le fer sont présents dans le corindon, alors la couleur résultante bleue est beaucoup plus intense. C'est le transfert de charge intervalent qui est responsable d'un tel effet. Ce transfert de charge concerne les atomes de fer et de titane selon :  $\text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ . Le transfert d'un électron du titane vers le fer est induit par l'absorption de la lumière. Dans cette section, on essaie d'expliquer ce mécanisme de transfert de charge. Pour cela, on essaie de déterminer la structure locale autour des ions fer et titane, grâce à des calculs *ab initio* de minimisation d'énergie, et des expériences XANES sur un saphir bleu ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe-Ti}$ ). Nous n'avons pas enregistré de spectre EXAFS, à cause des trop nombreux pics de diffraction présents dus à l'absence de filtres dans le cas du



FIG. 7.17: Comportement schématique de la sphère de coordination de l'ion paramagnétique dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . On a projeté dans un plan contenant l'axe  $C_3$  (vertical) quatre des oxygènes de la sphère de coordination. L'ion paramagnétique est au centre. On a représenté par des flèches le sens des déplacements. Les longueurs relatives des flèches donnent une indication de l'intensité du déplacement. Bien entendu, cette figure n'est absolument pas à l'échelle, les déplacements étant très petits par rapport à la longueur des liaisons. À gauche, le schéma représente le comportement du chrome et du titane. À droite, le schéma représente le comportement du fer.

titane (cf. seuil K de Ti dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ ) et de la très faible concentration en titane dans l'échantillon (300 ( $\pm 20$ ) ppm en masse de titane et 350 ( $\pm 20$ ) ppm en masse de fer).

### 7.2.1 Calculs de minimisation d'énergie

De la même façon qu'à la partie précédente, des calculs de minimisation d'énergie de supercellules ont été menés pour en savoir plus sur l'environnement autour des paires Fe-Ti dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe-Ti}$ . Les supercellules utilisées sont du même type que celles présentées dans la section 7.1.2 (page 122). Elles contiennent maintenant une paire Fe-Ti, 30 cations Al et 48 anions O. Les *pseudopotentiels* sont ceux du tableau 7.4 (page 123). On a envisagé deux configurations géométriques pour la paire Fe-Ti : les deux ions sont soit sur le même axe  $C_3$ , dans deux octaèdres partageant une face, soit sur deux axes  $C_3$  voisins, dans deux octaèdres partageant une arête. On a couplé ces deux ions ferromagnétiquement dans le calcul. Dans chaque géométrie, on a considéré les deux paires  $\text{Fe}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ . Pour la paire  $\text{Fe}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$  on doit coupler des ions de spin  $\frac{5}{2}$  ( $\text{Fe}^{3+}$  a pour configuration électronique  $[\text{Ar}]3d^5$ ) et  $\frac{1}{2}$  ( $\text{Ti}^{3+}$  a pour configuration électronique  $[\text{Ar}]3d^1$ ). La dégénérescence de spin totale est ainsi  $2S + 1 = 7$ . Pour la paire  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$  on doit coupler des ions de spin  $\frac{4}{2}$  ( $\text{Fe}^{2+}$  a pour configuration électronique  $[\text{Ar}]3d^6$ ) et 0 ( $\text{Ti}^{4+}$  a pour configuration électronique  $[\text{Ar}]3d^0$ ). La dégénérescence de spin totale est ainsi  $2S + 1 = 5$ . Il faut bien noter que le calcul n'impose que la valeur de  $S_z$ , et non de  $S$ <sup>47</sup>. Les résultats de ces calculs *ab initio* sont regroupés dans le tableau 7.15.

#### Structure locale autour des paires :

La symétrie locale  $C_3$  est conservée pour des ions dans des octaèdres liés par face (on note F ce cas). Si les octaèdres contenant les cations Fe et Ti sont liés par arête (on note A ce cas), alors les oxygènes de la sphère de coordination du cation sont tous à des distances différentes du cation central. Il est intéressant de détailler l'environnement autour d'une

<sup>47</sup>Si on impose  $S_z = \frac{6}{2}$ , alors  $S = \frac{6}{2}$ . Mais si on impose  $S_z = \frac{4}{2}$ , on n'est pas sûr que  $S = \frac{4}{2}$ .



Supercellule	2S+1	F / A	Ti-O	Fe-O	Ti-Al	Fe-Al	Ti-Fe	Energie (eV)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [151]								-22864.59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ti <sup>3+</sup>	2		1.97(3) 2.07(3)		2.68(1) 2.84(3)			-24388.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Fe <sup>3+</sup>	6			1.92(3) 2.10(3)		2.72(1) 2.83(3)		-26130.37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Fe <sup>2+</sup> -Ti <sup>4+</sup>	5	F	1.97(3) 1.99(3)	1.97(3) 2.12(3)	2.85(3)	2.83(3)	2.54(1)	-27655.17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Fe <sup>2+</sup> -Ti <sup>4+</sup>	5	A	1.98(m)	2.04(m)	2.72(1) 2.88(2)	2.72(1) 2.88(2)	2.63(1)	-27655.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Fe <sup>3+</sup> -Ti <sup>3+</sup>	7	F	1.97(3) 2.06(3)	1.92(3) 2.12(3)	2.83(3)	2.84(3)	2.76(1)	-27653.91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Fe <sup>3+</sup> -Ti <sup>3+</sup>	7	A	2.02(m)	2.02(m)	2.73(1) 2.83(2)	2.76(1) 2.82(2)	2.83(1)	-27653.93

TAB. 7.15: Résultats des calculs de minimisation d'énergie *ab initio* sur des supercellules  $2 \times 2 \times 2$  contenant 1 paire Fe-Ti, 30 cations Al et 48 anions O. Chaque atome paramagnétique (Fe ou Ti) est entouré de 6 atomes d'oxygène et de 4 cations. Les distances sont données en Å et les énergies en eV. On a noté F les paires Fe-Ti tels que les deux ions sont dans des octaèdres liés par face (sur l'axe  $C_3$ ). On a noté A les paires Fe-Ti tels que les deux ions sont dans des octaèdres liés par arête (ils sont dans un plan perpendiculaire à l'axe  $C_3$ ). Entre parenthèses, on a noté le nombre d'atomes situés à la distance donnée. Pour les paires de type A, la géométrie  $C_3$  locale n'est plus conservée, on obtient 6 distances M-O (M = Fe ou Ti) différentes. On a noté (m) la distance moyenne des 6 oxygènes de la sphère de coordination de l'ion paramagnétique.

paire d'une valence donnée (Fe<sup>3+</sup>-Ti<sup>3+</sup> ou Fe<sup>2+</sup>-Ti<sup>4+</sup>) pour les deux géométries envisagées. Les distances Fe<sup>2+</sup>-Ti<sup>4+</sup> (2.54 Å (F) ou 2.63 Å (A)) sont plus courtes que les distances Fe<sup>3+</sup>-Ti<sup>3+</sup> (2.76 Å (F) ou 2.83 Å (A)). En effet, l'interaction électrostatique entre Fe<sup>2+</sup> et Ti<sup>4+</sup> est plus forte que celle entre Fe<sup>3+</sup> et Ti<sup>3+</sup>. L'environnement autour de l'impureté isolée (Fe<sup>3+</sup> ou Ti<sup>3+</sup>) est très similaire à l'environnement autour de la paire Fe<sup>3+</sup>-Ti<sup>3+</sup>. En effet, on a vu que les distances Ti-O sont 1.97 Å et 2.07 Å dans Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ti<sup>3+</sup> (cf tableau 7.5, page 124), et on montre ici qu'elles sont 1.97 Å et 2.06 Å dans Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Fe<sup>3+</sup>-Ti<sup>3+</sup> avec une géométrie de type F. Dans une géométrie A, elles sont en moyenne à 2.02 Å. On observe le même comportement avec les distances Fe-O, Fe-Al et Ti-Al.

Pour une même géométrie, l'environnement autour de la paire Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Fe<sup>3+</sup>-Ti<sup>3+</sup> ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Fe<sup>2+</sup>-Ti<sup>4+</sup> est assez différent.

### Énergies des supercellules contenant la paire Fe<sup>3+</sup>-Ti<sup>3+</sup> ou Fe<sup>2+</sup>-Ti<sup>4+</sup> :

La présence de la paire Fe-Ti dans la supercellule conduit à une petite stabilisation de la supercellule. La somme des énergies totales des supercellules Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ti<sup>3+</sup> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Fe<sup>3+</sup> est supérieure (0.11 eV) à la somme des énergies des supercellules Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Fe<sup>3+</sup>-Ti<sup>3+</sup> (par face) et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette différence vaut 0.13 eV si Fe et Ti sont dans deux octaèdres liés par arête. On en déduit que le fer et le titane ont tendance à former des paires lorsqu'ils sont introduits dans Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Sur le spectre optique du saphir bleu, la bande de transfert de charge Fe<sup>3+</sup>-Ti<sup>3+</sup> ↔ Fe<sup>2+</sup>-Ti<sup>4+</sup> est à une énergie comprise entre 2.1 et 2.2 eV (cf. figure 1.4, page 14 du chapitre 1 de la

partie I). L'état fondamental du saphir est représenté par la supercellule contenant la paire  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ . Si on suppose que l'état excité est bien représenté par la supercellule contenant la paire  $\text{Fe}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$ , alors on calcule une énergie de transfert de charge de 1.26 eV (pour la paire Fe-Ti liée par face). Cette énergie vaut 1.27 eV pour la paire Fe-Ti liée par arête. Ces énergies sont assez différentes de l'énergie de transfert de charge expérimentale. En effet, l'état excité à considérer n'est probablement pas bien représenté par la supercellule contenant la paire  $\text{Fe}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$  avec une dégénérescence de spin telle que  $S_z = 3$ . Sherman [173] a évalué la différence d'énergie entre l'orbitale  $t_{2g}^1$  localisée sur l'atome  $\text{Fe}^{2+}$  et l'orbitale  $t_{2g}$  localisée sur l'atome  $\text{Ti}^{4+}$  dans un cluster  $\text{FeTiO}_{10}^{14-}$  par un calcul utilisant les orbitales moléculaires (SCF  $X\alpha$  SW). Il trouve une valeur de 2.23 eV, ce qui est en assez bon accord avec la valeur expérimentale (comprise entre 2.1 et 2.2 eV).

On peut aussi comparer l'énergie des supercellules contenant une paire Fe-Ti avec l'énergie de stabilisation  $E_c$  due à l'interaction coulombienne de paires, qui est donnée par

$$E_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r d},$$

où  $d$  est la distance séparant les deux charges ponctuelles (Fe et Ti) et  $\epsilon_r$  est la constante diélectrique du milieu dans lequel sont plongées ces deux charges. Le terme  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ , qui contient la constante diélectrique du vide  $\epsilon_0$  et la charge de l'électron  $e$ , vaut 1 en unités atomiques. Si on considère la supercellule contenant la paire  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$  liée par face, alors  $d=2.54$  Å et  $\epsilon_r=7.5$ . L'énergie d'interaction coulombienne de paires vaut alors  $E_c = 0.4$  eV. On aurait pu s'attendre à trouver une énergie comparable à la différence d'énergie entre les supercellules contenant une paire  $\text{Fe}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$  (1.3 eV). Ce n'est pas le cas. Plusieurs limitations concernent le calcul de  $E_c$  :

- Le modèle des charges ponctuelles est un peu trop simple. Il donne ici uniquement un ordre de grandeur avec lequel comparer la différence d'énergie de 1.3 eV entre les deux supercellules.
- On a considéré que la paire Fe-Ti est plongée dans un milieu continu de constante diélectrique  $\epsilon_r$  alors que ce milieu est constitué d'atomes et n'est pas continu.
- La supercellule contient un dipole Fe-Ti, qui peut interagir avec les dipôles des cellules adjacentes voisines.

## 7.2.2 Calcul des densités d'état des supercellules contenant une paire Fe-Ti

Des calculs de densité d'état ont été réalisés à partir des supercellules précédentes. Ces calculs ont pour but de vérifier le remplissage des états du fer et du titane : comme pour le calcul de la section 7.2.1, on impose uniquement la dégénérescence en spin de la supercellule (et non de chaque atome de cette supercellule). On n'est donc pas certain que le fait d'imposer une dégénérescence de spin de  $2S + 1 = 7$  (resp.  $2S + 1 = 5$ ) permette de représenter correctement la supercellule contenant une paire  $\text{Fe}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$  (resp.  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ ).

La zone de Brillouin a été échantillonnée en un seul point. On a choisi d'utiliser les cellules où les ions fer et titane sont deux octaèdres adjacents liés par face. Cette configuration n'est pas rigoureusement l'état fondamental, la configuration constituée d'une

paire dans des octaèdres liés par arête a une énergie plus petite de 0.03 eV pour la paire  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$  et de 0.02 eV pour la paire  $\text{Fe}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$  (cf. tableau 7.15). Ceci dit, la symétrie  $C_3$  locale autour de la paire est conservée si les ions fer et titane sont deux octaèdres adjacents liés par face. De plus, selon Nassau [137], c'est le recouvrement entre les orbitales  $d_{z^2}$  (où  $z$  est selon l'axe  $C_3$ ) des atomes paramagnétiques qui est responsable du transfert de charge. On a représenté schématiquement sur la figure 7.18 les niveaux d'énergie des supercellules  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Fe}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ .

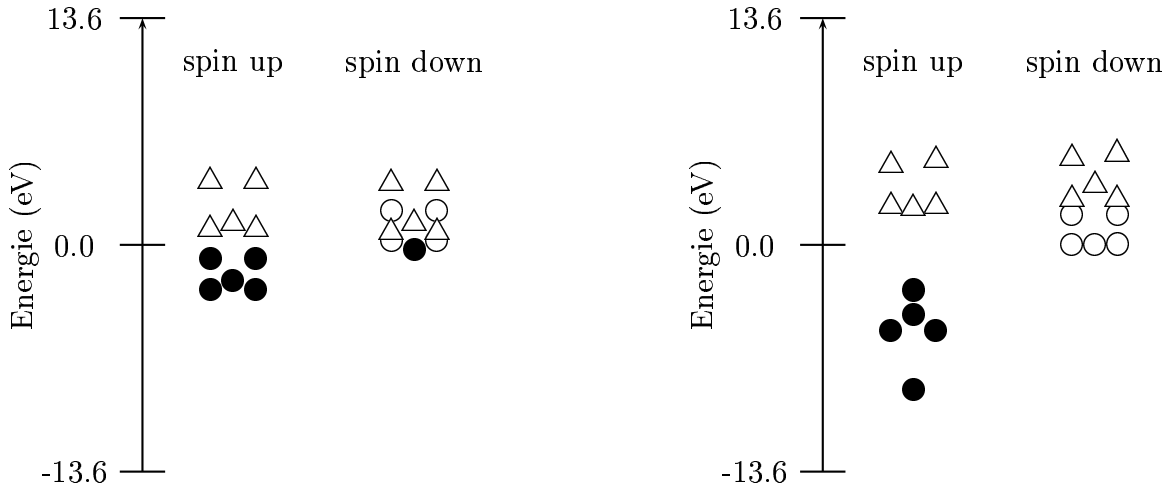


FIG. 7.18: Calcul des densités d'états  $d$  des atomes de fer et de titane dans une supercellule de 80 atomes contenant une paire  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$  à gauche (la dégénérescence de spin de la supercellule est  $2S + 1 = 5$ ) ou une paire  $\text{Fe}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$  à droite (la dégénérescence de spin de la supercellule est  $2S + 1 = 7$ ), 30 atomes d'aluminium, 48 atomes d'oxygène. Les atomes de fer et de titane sont dans des octaèdres liés par face. Les cercles sont les états du fer, les triangles ceux du titane. Les symboles pleins représentent les états occupés, les symboles vides représentent les états vides.

**Supercellule  $\text{Fe}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$**  Les états  $d^\uparrow$  du fer sont tous remplis. Les états  $d^\downarrow$  du fer sont tous vides. Cela correspond bien à l'image que l'on a d'un atome de  $\text{Fe}^{3+}$ . Les états  $d$  de l'atome de titane sont vides, ce qui est en désaccord avec l'image que l'on a de  $\text{Ti}^{3+}$  avec un électron sur une orbitale  $d$ .

**Supercellule  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$**  Deux états du fer et du titane ont exactement la même énergie, ce qui implique une hybridation entre ces deux états. Le remplissage des orbitales  $d$  du fer et du titane est bien en accord avec l'image que l'on a d'un atome de  $\text{Fe}^{2+}$  et d'un atome de  $\text{Ti}^{4+}$ .

Les calculs de densité d'états nous montrent un remplissage correct dans le cas de la supercellule contenant la paire  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ . Il faut être plus prudent avec la supercellule contenant la paire  $\text{Fe}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$ , car la densité d'état  $d^\uparrow$  est quasi nulle dans la région des états occupés.

### 7.2.3 XANES au seuil K de Ti dans les saphirs roses ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ ) et bleus ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe-Ti}$ )

Les spectres XANES expérimentaux au seuil K du titane dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe-Ti}$  ont été enregistrés au cours de la campagne de mesure 2002 sur la ligne ID12 (ESRF, Grenoble). Le protocole expérimental est celui décrit dans la section 3.1, partie II (page 37). Les spectres sont traités en utilisant la méthode 1 (section 4.1, partie II, page 47). Les spectres XANES expérimentaux sont très similaires. On peut cependant noter quelques petites différences entre les deux spectres :

- Le rapport  $\frac{I_c}{I_e}$  des intensités des pics  $c$  et  $e$  sur le spectre en polarisation parallèle est plus grand sur le spectre de  $S_{Ti}$ .
- L'épaulement  $d$  du spectre en polarisation parallèle de  $S_{Fe-Ti}$  est déplacé vers les petites énergies par rapport à sa position sur le spectre de  $S_{Ti}$ . Cela correspond aux structures  $c$  et  $d$  sur le spectre en polarisation perpendiculaire à la même énergie (4987 eV).

On aurait aimé observer un décalage en énergie des deux spectres. En effet, la différence d'énergie mesurée entre les seuils de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (le degré d'oxydation du titane est +III) et de  $\text{TiO}_2$  (le degré d'oxydation du titane est +IV) est de 2 eV [196]. Ici, les deux seuils sont quasiment à la même énergie (à 0.3 eV près sur le spectre  $\sigma_{\parallel}$ ). On ne met donc pas en évidence la présence d'ions  $\text{Ti}^{4+}$  (par rapport à des ions  $\text{Ti}^{3+}$ ) dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe-Ti}$ . Pour extraire plus d'information de ces spectres XANES, des calculs ont été réalisés à partir des supercellules précédentes, contenant une paire Fe-Ti, 30 atomes d'aluminium et 48 atomes d'oxygène (tableau 7.16). On a choisi d'utiliser les cellules où les ions fer et titane sont deux octaèdres adjacents liés par face. Les spectres calculés sont présentés sur la figure 7.19.

supercellule	nb. Fe	nb. Ti	nb. Al	nb O	dég. spin
$C_{Ti^{3+}}$	0	1	31	48	2
$C_{Fe^{2+}-Ti^{4+}}$	1	1	30	48	5
$C_{Fe^{3+}-Ti^{3+}}$	1	1	30	48	7

TAB. 7.16: Supercellules utilisées pour les calculs de spectres XANES. La dégénérescence de spin est la valeur  $2S + 1$  imposée lors du calcul.

Les trois calculs réalisés sur trois supercellules différentes ( $C_{Ti^{3+}}$ ,  $C_{Fe^{2+}-Ti^{4+}}$  et  $C_{Fe^{3+}-Ti^{3+}}$ ) sont assez similaires (cf. figure 7.19). Sur les spectres en polarisation parallèle, on peut noter que le seuil (pic  $\gamma$ ) est décalé vers les hautes énergies pour  $C_{Fe^{3+}-Ti^{3+}}$  (0.8 eV) et  $C_{Fe^{2+}-Ti^{4+}}$  (1.0 eV) sur le spectre  $\sigma_{\parallel}$  par rapport à  $C_{Ti^{3+}}$ . Le pic  $\delta$  apparaît à plus basse énergie (0.2 eV) pour  $C_{Fe^{2+}-Ti^{4+}}$  et  $C_{Fe^{3+}-Ti^{3+}}$ . La forme du pic  $\epsilon - \zeta$  est relativement différente dans les trois calculs. Sur les spectres en polarisation perpendiculaire, une structure apparaît vers 5002 eV sur le spectre de la supercellule  $C_{Fe^{2+}-Ti^{4+}}$  (correspondant à la structure  $\eta$  en polarisation parallèle). On a vu que les spectres XANES sont sensibles à de très petites variations structurales (cf. section 7.1.3, page 125). Il semble néanmoins que le XANES soit peu sensible à la présence de l'impureté fer dans un site cationique voisin de l'atome absorbeur de titane. Le XANES semble cependant être très légèrement sensible à

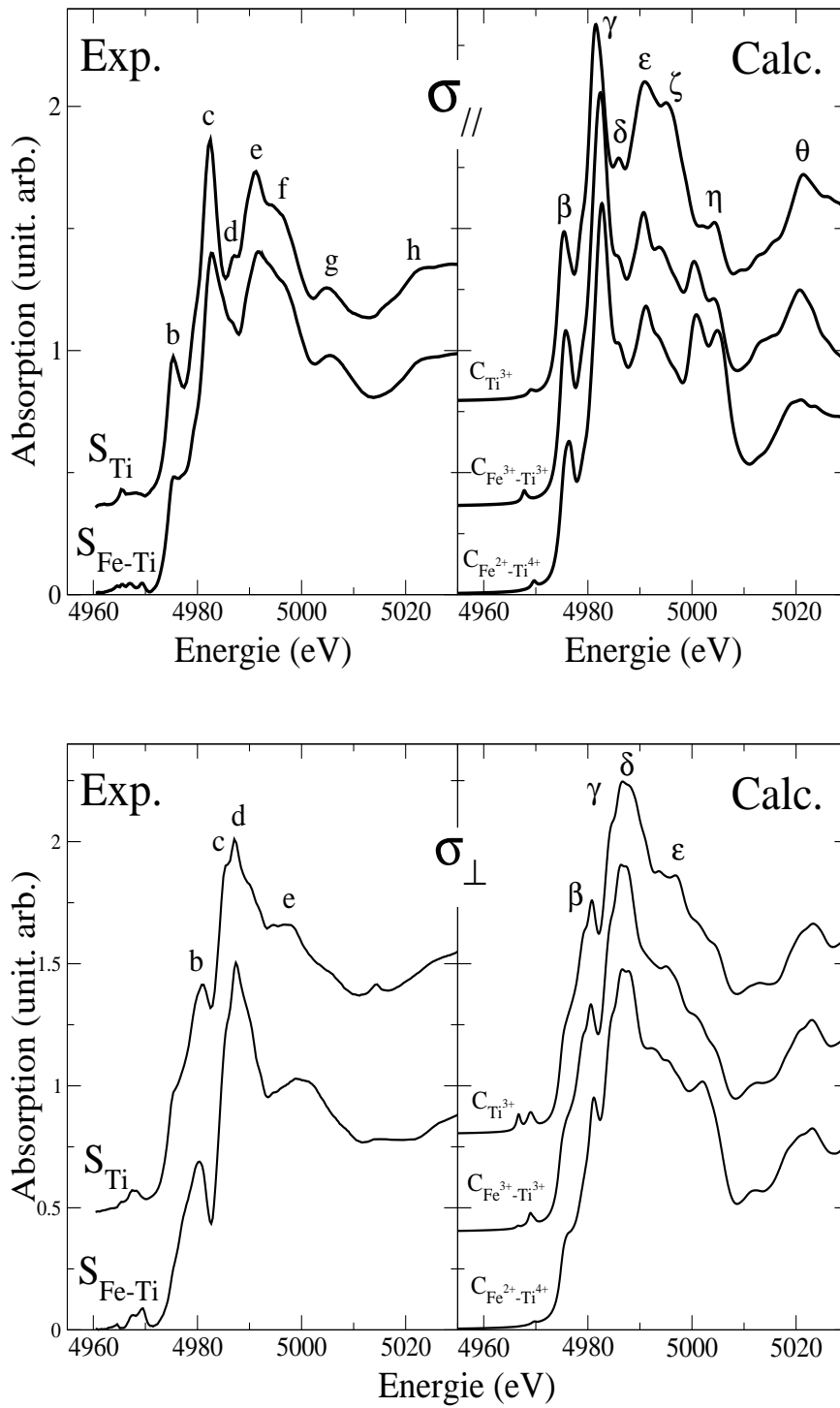


FIG. 7.19: Seuils K du titane dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$  ( $S_{\text{Ti}}$ ) et dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe-Ti}$  ( $S_{\text{Fe-Ti}}$ ). Comparaison des sections efficaces  $\sigma_{\parallel}$  (haut) et  $\sigma_{\perp}$  (bas) expérimentales (à gauche) et calculées (à droite) dans les diverses supercellules de 80 atomes créées. La supercellule  $C_{\text{Ti}^{3+}}$  contient 1 atome de  $\text{Ti}^{3+}$ , 31 atomes d'aluminium et 48 atomes d'oxygène. La supercellule  $C_{\text{Fe}^{3+}-\text{Ti}^{3+}}$  contient 1 paire  $\text{Fe}^{3+}-\text{Ti}^{3+}$ , 30 atomes d'aluminium et 48 atomes d'oxygène. La supercellule  $C_{\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}}$  contient 1 paire  $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ , 30 atomes d'aluminium et 48 atomes d'oxygène.

la valence de la paire Fe-Ti au seuil K du titane, l'effet principal étant une structure plus marquée vers 5002 eV sur le spectre de  $C_{Fe^{2+}-Ti^{4+}}$  que sur celui de  $C_{Fe^{3+}-Ti^{3+}}$ , quelle que soit la polarisation des rayons X. Il n'est pas vraiment possible ici de valider un modèle expérimental.

Pour aller plus loin dans cette étude, on pourrait faire les calculs XANES sur les deux supercellules contenant les paires  $Fe^{2+}-Ti^{4+}$  et  $Fe^{3+}-Ti^{3+}$  liées par arête. On pourrait aussi espérer une différence notable sur les préseuils K du titane dans  $S_{Ti}$  et  $S_{Fe-Ti}$ . Ici, le préseuil expérimental est peu fiable, vu la technique utilisée pour extraire le XANES. On pourrait aussi faire une étude similaire au seuil K du fer dans  $Al_2O_3:Fe^{3+}$  et  $Al_2O_3:Fe-Ti$ , ce qui poserait sans doute moins de difficultés lors des expériences.

#### 7.2.4 Conclusion

Les calculs de minimisation d'énergie semblent montrer qu'il y a un arrangement privilégié des paires Fe-Ti dans le saphir bleu, par rapport à un arrangement aléatoire de fer et de titane. La détermination de la structure locale autour de ces paires à partir de l'analyse des spectres XANES est difficile.



# Chapitre 8

## Influence de la concentration en ion colorant sur la couleur de la solution solide $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ .

La couleur des minéraux dépend de la concentration en élément colorant [137, 30]. Le rubis rouge ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ ) contient en général jusqu'à quelques pour cent d'ions  $\text{Cr}^{3+}$ . Lorsque la concentration en chrome augmente, ce composé devient peu à peu rose, puis gris. Lorsque la concentration en chrome dans  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$  est suffisante ( $x \simeq 0.8$  à 1), ce composé devient vert. L'eskolaïte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est un minéral de couleur verte. La couleur du rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ ) et de l'eskolaïte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) est due à la même impureté chrome, dans le même type de site ( $\text{O}_h$  distordu), avec la même valence.

Dans ce chapitre, on veut étudier l'influence sur la couleur de la concentration en chrome dans  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ . Pour cela, on a couplé plusieurs techniques expérimentales, notamment les spectroscopies d'absorption, dans les domaines UV-Vis et des rayons X (seuils  $\text{L}_{2,3}$  et seuil K). Les divers échantillons utilisés ont été synthétisés par F. Bondioli<sup>48</sup>. Ce sont des poudres  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ , qui ont été préparées par une méthode douce de type sol-gel, suivie d'une calcination [20]. Les gels amorphes d'hydroxyde d'aluminium et de chrome ont été co-précipités dans de l'ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) à partir de nitrate d'aluminium ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) et de nitrate de chrome ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ) en solution à  $\text{pH}=9$ . Les hydroxydes amorphes co-précipités, ont été lavés avec précaution à l'eau distillée, puis séchés dans un four classique à  $120^\circ\text{C}$  et enfin pilés dans un mortier en agate. Les poudres obtenues ont été ensuite calcinées à l'air, dans un four électrique, pendant 3 heures à  $1300^\circ\text{C}$ . Les échantillons obtenus forment une solution solide cristalline très pure, quelle que soit la concentration en chrome. Les échantillons ont été caractérisés par spectroscopie électronique, diffraction des rayons X, RMN de  $^{27}\text{Al}$ , thermogravimétrie, spectroscopie UV-Vis [20].

L'analyse des spectres d'absorption UV-Vis (cf. section 8.1) nous permet d'évaluer les effets des paramètres de champ cristallin ( $\Delta$  et  $B$ ) sur les positions des bandes d'absorption et de transmission. La spectroscopie d'absorption des rayons X aux seuils  $\text{L}_{2,3}$  du chrome

---

<sup>48</sup>Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente, Università di Modena e Reggio Emilia, Via Vignolese 905, 41100 Modena, Italy.



(cf. section 8.2) est complémentaire de la spectroscopie d'absorption UV-Vis, puisqu'elle sonde les orbitales  $3d$  qui entrent en jeu lors du processus de coloration. Cette analyse est quantitative, fondée sur les calculs multiplets, et permet d'évaluer les paramètres de champ cristallin ( $\Delta$  et  $B$ ). L'analyse des seuils K du chrome (cf. section 8.3) dans la solution solide  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (EXAFS) nous fournit les distances des plus proches voisins du chrome. Cette analyse a été effectuée pour cinq valeurs de  $x$  de  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ . Les spectres ont tous été analysés avec la même méthode, les résultats sont ainsi directement comparables. Les mesures du seuil K de l'oxygène (cf. section 8.5.1) et de l'aimantation à saturation (cf. section 8.5.2) en fonction de  $x$  dans  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$  nous permettent d'évaluer les interactions entre les ions chrome de la solution solide  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  : la formation de la bande  $3d$  dans les composés  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$  est mise en évidence, ainsi que l'évolution des couplages magnétiques entre ions chrome.

## 8.1 Spectroscopie optique du rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ ) et de l'eskolaïte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )

### 8.1.1 Description des spectres

Les spectres optiques du rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ ) et de l'eskolaïte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) présentent deux bandes d'absorption (voir figure 8.1). La bande située à l'énergie la plus basse est nommée  $\epsilon_1$ , celle située à plus haute énergie est appelée  $\epsilon_2$ . Ces spectres optiques peuvent être interprétés de la façon suivante. D'après les première et deuxième règles de Hund, le terme spectroscopique fondamental d'un ion  $\text{Cr}^{3+}$  isolé, ayant la configuration électronique  $[\text{Ar}]3d^3$  est  $^4\text{F}$  en symétrie sphérique. Si on néglige l'interaction de couplage spin-orbite, en géométrie octaédrique, la partie d'orbite F du terme  $^4\text{F}$  voit sa dégénérescence ( $L = 3$ ,  $\text{dég.} = (2L+1) = 7$ ) levée en trois paquets d'états d'énergie croissante :  $\text{A}_{2g}$ ,  $\text{T}_{2g}$  et  $\text{T}_{1g}$ <sup>49</sup>. Le terme  $\text{A}_{2g}$  est l'état fondamental. La bande d'énergie  $\epsilon_1$  des spectres optiques du rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ ) et de l'eskolaïte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) correspond aux transitions  $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$ , la bande d'énergie  $\epsilon_2$  correspond aux transitions  $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$ . Dans le cas d'un ion  $3d^3$ , les paramètres de champ cristallin  $\Delta$  et de Racah  $B$  sont donnés par [127, 162] :

$$\Delta = \epsilon_1 \quad (8.1)$$

$$B = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{3} \times \frac{2\epsilon_1 - \epsilon_2}{9\epsilon_1 - 5\epsilon_2} \quad (8.2)$$

Les données optiques de Reinen (1969) [162] conduisent à  $\Delta = 2.24$  eV et  $B = 0.080$  eV pour le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ ),  $\Delta = 2.07$  eV et  $B = 0.058$  eV pour l'eskolaïte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Le rapport  $\frac{\Delta}{B}$  augmente lorsque la concentration  $x$  en chrome de  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$  augmente.

La couleur du rubis et de l'eskolaïte est due principalement à la position des bandes de transmission (minimum d'absorption) du spectre optique. Dans le rubis, une des bandes de transmission est située dans le domaine d'énergie correspondant au rouge, ce qui induit la couleur rouge du rubis. L'autre bande de transmission est située dans les longueurs d'onde

<sup>49</sup>La table de caractères du groupe  $\text{O}_h$  (tableau 7.6) se trouve page 127. La table de caractères du groupe  $\text{C}_{3v}$  (tableau 7.7) se trouve page 129.

correspondant à la couleur bleue, ce qui ajoute à la couleur du rubis une composante bleue. Ces deux bandes de transmission se déplacent régulièrement vers des énergies plus basses au fur et à mesure que la concentration en chrome dans  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$  augmente. Dans l'eskolaïte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), une des bandes de transmission est située dans le domaine d'énergie correspondant à la couleur rouge, l'autre dans celui correspondant à la couleur verte. Or, l'œil humain est beaucoup plus sensible dans le domaine des couleurs vertes, l'eskolaïte nous apparaît verte. Sur un diagramme de chromaticité, ce changement continu des bandes de transmission des composés de la solution solide  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  se traduit par un changement des coordonnées chromatiques autour du point correspondant au gris [154]. C'est pourquoi la couleur des composés de la série  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$  varie du rouge ( $x \ll 1$ ) au vert ( $x = 2$ ), en passant par le gris.

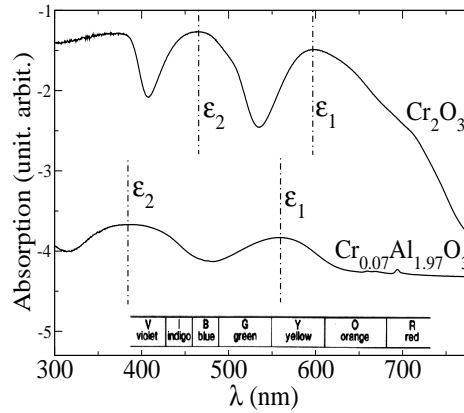


FIG. 8.1: Spectres de réflectance diffuse UV-Vis du rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) et de l'eskolaïte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

### 8.1.2 Énergies des bandes

Il est utile de connaître les effets des paramètres  $\Delta$  et  $B$  sur les positions des bandes d'absorption et de transmission pour avoir une idée de l'origine de la couleur dans ces deux composés. Puisque les couleurs rouge du rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) et verte de l'eskolaïte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) sont dues principalement à la position de la bande de transmission, qui se trouve approximativement au milieu des deux bandes d'absorption d'énergies  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$ , on a évalué la dépendance de  $\epsilon_m = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2}$  et de  $\epsilon_d = \epsilon_1 - \epsilon_2$  par des calculs multiplets, qui prennent en compte l'interaction de couplage spin-orbite et la distorsion trigonale du site du chrome pour voir comment les levées de dégénérescence dues à ces effets étalent les différentes transitions. On peut noter qu'il est également possible d'évaluer les variations de  $\epsilon_m = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2}$  et de  $\epsilon_d = \epsilon_1 - \epsilon_2$  à partir des niveaux d'énergie donnés par la référence [127] pour les deux bandes d'absorption :

$$\begin{aligned} {}^4A_{2g} &\rightarrow {}^4T_{2g} & 10Dq \\ {}^4A_{2g} &\rightarrow {}^4T_{1g} & 7.5B + 1.510Dq - (b^-) \end{aligned}$$

où  $(b^-) = \frac{1}{2}\sqrt{(9B - 10Dq)^2 + 144B^2}$ . Les formules précédentes ne prennent cependant pas en compte les effets liés à l'interaction de couplage spin-orbite et à la distorsion trigonale. La distorsion trigonale vient du fait que dans les composés de type  $M_2O_3$ , l'atome métallique (M) est situé dans un site de symétrie  $C_3$  [85]. Cependant, faire comme si ce site avait la symétrie  $C_{3v}$  ne change rien au résultat, en l'absence de champ magnétique [182]. En effet, les fonctions d'onde des états intervenant dans la transition sont réelles. Le groupe  $C_3$  contient deux représentations irréductibles de dimension 1, complexes. Il est possible de les combiner en une représentation réductible de dimension 2, réelle. Cette représentation réductible de dimension 2 a la même symétrie que la représentation irréductible de dimension 2 de  $C_{3v}$ . On peut alors se contenter de raisonner dans le groupe  $C_{3v}$ .

Si on néglige l'interaction de couplage spin-orbite, le terme spectroscopique  ${}^4A_{2g}(O_h)$  devient  ${}^4A_2(C_{3v})$  dans une symétrie  $C_{3v}$ . Le terme  ${}^4T_{2g}(O_h)$  est éclaté en  ${}^4E(C_{3v})$  et  ${}^4A_1(C_{3v})$ , et le terme  ${}^4T_{1g}(O_h)$  est éclaté en  ${}^4E(C_{3v})$  et  ${}^4A_2(C_{3v})$  (voir tableau 8.1) <sup>50</sup>. Si on prend en compte l'interaction de couplage spin-orbite, la configuration électronique de l'ion  $Cr^{3+}$  ( $3d^3$ ) ayant un nombre impair d'électrons, il faut raisonner dans le groupe double  $O_h'$  correspondant à  $O_h$  en symétrie octaédrique. Dans  $O_h'$ , le terme spectroscopique fondamental de  $Cr^{3+}$  est  $\tilde{0}^+(O_h') \otimes \frac{3}{2}^+(O_h') = \frac{3}{2}^+(O_h')$  avec les notations de la référence [32]<sup>51</sup>, où  $\tilde{0}^+(O_h')$  est la représentation correspondant à la partie d'orbite (notée aussi  $A_{2g}(O_h)$ ) et  $\frac{3}{2}^+(O_h')$  est la représentation correspondant à la partie de spin. En géométrie octaédrique, il n'y a pas de levée de dégénérescence supplémentaire due à l'interaction de couplage spin-orbite du terme fondamental  ${}^4A_{2g}(O_h)$ , ce terme étant un doublet de Kramers. Les termes  ${}^4T_{2g}(O_h)$  (ou  $\tilde{1}^+$  avec les notations de la référence [32]) et  ${}^4T_{1g}(O_h)$  (ou  $1^+$  avec les notations de la référence [32]) voient leur dégénérescence levée en  $2(\frac{3}{2}^+)(O_h') \oplus (\frac{1}{2}^+)(O_h') \oplus (\frac{1}{2}^+)(O_h')$  en symétrie octaédrique. En géométrie  $C_{3v}$ ,  $\frac{3}{2}^+(O_h')$  voit sa dégénérescence levée en  $\frac{1}{2}(C_{3v}')$ ,  $\frac{3}{2}(C_{3v}')$ , et  $-\frac{3}{2}(C_{3v}')$ . Le terme  $\frac{1}{2}^+(O_h')$  voit sa dégénérescence levée en  $\frac{1}{2}(C_{3v}')$  et le terme  $\frac{1}{2}^+(O_h')$  voit sa dégénérescence levée en  $\frac{1}{2}(C_{3v}')$ . Ces résultats sont résumés dans le tableau 8.2.

$A_{2g}(O_h)$	$\longrightarrow$	$A_2(C_{3v})$
$T_{2g}(O_h)$	$\longrightarrow$	$A_1(C_{3v}) \oplus E(C_{3v})$
$T_{1g}(O_h)$	$\longrightarrow$	$A_2(C_{3v}) \oplus E(C_{3v})$

TAB. 8.1: Levée de dégénérescence des niveaux  $A_{2g}(O_h)$ ,  $T_{2g}(O_h)$  et  $T_{1g}(O_h)$  dans une symétrie  $C_{3v}$ , sans tenir compte de l'interaction de couplage spin-orbite.

Les niveaux d'énergie calculés en tenant compte de l'interaction de couplage spin-orbite et de la distorsion trigonale au dessus de l'état fondamental sont reportés sur la figure 8.2.

<sup>50</sup>La table de caractères du groupe  $O_h$  (tableau 7.6) se trouve page 127. La table de caractères du groupe  $C_{3v}$  (tableau 7.7) se trouve page 129.

<sup>51</sup>Voir l'annexe A pour les correspondances entre les notations de Schönflies, de Koster *et al.* et de Butler.

$$\boxed{\begin{array}{l} \frac{3}{2}(\text{O}'_h) \longrightarrow \frac{1}{2}(\text{C}'_{3v}) \oplus \frac{3}{2}(\text{C}'_{3v}) \oplus \frac{-3}{2}(\text{C}'_{3v}) \\ \frac{1}{2}(\text{O}'_h) \longrightarrow \frac{1}{2}(\text{C}'_{3v}) \\ \frac{1}{2}^+(\text{O}'_h) \longrightarrow \frac{1}{2}(\text{C}'_{3v}) \end{array}}$$

TAB. 8.2: Levée de dégénérescence des niveaux  ${}^4A_{2g}(\text{O}_h')$  (ou  $\tilde{0}^+(\text{O}_h')$  avec les notations de la référence [32]),  ${}^4T_{2g}(\text{O}_h')$  (ou  $\tilde{1}^+(\text{O}_h')$  avec les notations de la référence [32]) et  ${}^4T_{1g}(\text{O}_h')$  (ou  $1^+(\text{O}_h')$  avec les notations de la référence [32]) dans une symétrie  $C_{3v}$ , en tenant compte de l'interaction de couplage spin-orbite.

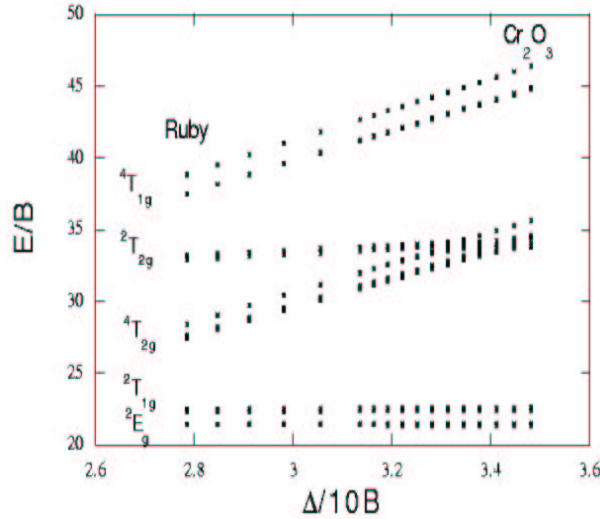


FIG. 8.2: Variations du rapport  $\frac{E}{B}$ , où  $E$  est l'énergie des bandes  ${}^4T_{1g}$ ,  ${}^2T_{2g}$ ,  ${}^4T_{2g}$ ,  ${}^2T_{1g}$ ,  ${}^2E_g$ , en fonction de  $\frac{\Delta}{10B}$ . Pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\frac{\Delta}{10B} = 3.475$  et pour le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ),  $\frac{\Delta}{10B} = 2.784$ .

On peut noter que l'interaction de couplage spin-orbite et la distorsion trigonale font éclater les états de telle sorte qu'ils s'élargissent. La largeur de ces bandes peut être plus grande que la variation d'un état en fonction de  $x$  sur tout le domaine de compositions  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ . Pour le cas particulier de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , les états  ${}^4T_{2g}(\text{O}_h)$  et  ${}^2T_{2g}(\text{O}_h)$  peuvent s'hybrider efficacement, puisqu'ils ont la même énergie. Ces états  ${}^4T_{2g}(\text{O}_h)$  et  ${}^2T_{2g}(\text{O}_h)$  ont la même partie d'orbite dans  $\text{O}_h$  (et donc dans  $\text{C}_{3v}$ ). Si on ne tient pas compte de l'interaction de couplage spin-orbite, ces états ne peuvent pas s'hybrider. Si on tient compte de l'interaction de couplage spin-orbite, il existe alors des termes de couplage entre  ${}^4T_{2g}(\text{O}_h)$  et  ${}^2T_{2g}(\text{O}_h)$ , l'hybridation est possible. Cela signifie que la transition  $\epsilon_1$  ne peut pas être attribuée à la transition  ${}^4A_{2g}$  vers  ${}^4T_{2g}$ , mais plutôt à un groupe de  $12+6=18$  transitions différentes (de  ${}^4A_{2g}(\text{O}_h)$  vers ( ${}^4T_{2g}(\text{O}_h), {}^2T_{2g}(\text{O}_h)$ )) étalées autour de 125 meV.

On déduit des calculs multiplets que les variations  $d\epsilon_m$  de l'énergie moyenne  $\epsilon_m$  ( $\epsilon_m = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2}$ ) et  $d\epsilon_d$  de la différence d'énergie  $\epsilon_d$  ( $\epsilon_d = \epsilon_1 - \epsilon_2$ ), comme fonction des variations  $d\Delta$  du champ cristallin  $\Delta$  et  $dB$  du paramètre de Racah  $B$  sont les suivantes :

$$d\epsilon_m \simeq 4.2dB + 1.02d\Delta \quad (8.3)$$

et

$$d\epsilon_d \simeq 8.5dB + 0.057 \frac{B}{0.068(\text{eV})} d\Delta. \quad (8.4)$$

On aurait trouvé des équations similaires à 8.3 et 8.4 pour les valeurs moyennes de  $\epsilon_m$  et  $\epsilon_d$  à partir des expressions de Marfunin [127], qui ne prennent en compte ni l'effet de l'interaction de couplage spin-orbite, ni la distorsion trigonale. En revanche, on aurait été incapable de mettre en évidence le caractère "embrouillé" des transitions de  ${}^4A_{2g}(O_h)$  vers ( ${}^4T_{2g}(O_h), {}^2T_{2g}(O_h)$ ) dans le cas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Le paramètre  $\Delta$  varie de 2.24 eV dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) à 2.07 eV dans l'eskolaïte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), et le paramètre de Racah  $B$  varie de 0.080 eV dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) à 0.058 eV dans l'eskolaïte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) [162], 35% de la variation de  $\epsilon_m$  est donc due à la variation de  $B$ . Les 65% restant sont dus à la variation de  $\Delta$ . La variation de  $\epsilon_d$  est principalement due à la variation de  $B$  (95%).

Puisque la variation de  $\epsilon_m$ , qui est majoritairement responsable de la couleur verte de l'eskolaïte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) et de la couleur rouge du rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ), est due principalement à la variation de  $\Delta$  (65%), on examine dans la suite si la faible variation de la distance Cr-O dans la série  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$  peut seule expliquer la variation de  $\Delta$ . Pour cela, il est nécessaire de déterminer les distances Cr-O dans toute la solution solide  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (section 8.3). L'influence de la covalence de la liaison Cr-O (paramètre de Racah  $B$ ) n'est pas négligeable sur la couleur (35%). L'analyse des spectres d'absorption de rayons X aux seuils  $L_{2,3}$  est alors significative, puisque cette technique est une sonde des orbitales  $3d$ , qui entrent en jeu lors du processus de coloration (section 8.2).

## 8.2 Spectroscopie d'absorption des rayons X aux seuils $L_{2,3}$ du chrome dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) et l'eskolaïte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )

### 8.2.1 Expériences d'absorption de rayons X aux seuils $L_{2,3}$ du chrome

Les expériences ont été réalisées à la fois sur la ligne ID8 (ESRF, Grenoble) par Ph. Ohresser, et sur la ligne SU23 de l'anneau Super-ACO à LURE (Orsay, France). Les spectres isotrope et de dichroïsme circulaire magnétique (appelés XMCD pour *X-ray Magnetic Circular Dichroism*) de l'échantillon  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$  ont été enregistrés sur ID8, à environ 6 K avec une induction magnétique de 7 Tesla. Les spectres isotropes aux seuils  $L_{2,3}$  du chrome et K de l'oxygène dans  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$  ( $2 \geq x \geq 0.14$ ) ont été enregistrés sur SU23. Les résultats concernant le dichroïsme circulaire magnétique de  $\text{Cr}_{0.14}\text{Al}_{1.86}\text{O}_3$ , enregistré sur SU23, sont cohérents avec les mesures faites sur ID8 et ne sont pas reproduits ici. Puisque  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est antiferromagnétique [29], son signal XMCD est nul. Les spectres expérimentaux aux seuils  $L_{2,3}$  du chrome dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$  sont présentés sur la figure 8.3.

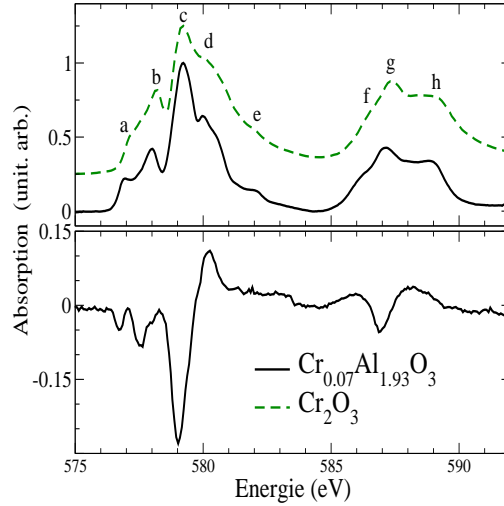


FIG. 8.3: Signal isotrope (haut) et XMCD (bas) aux seuils  $L_{2,3}$  du chrome dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (trait en pointillés) et  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$  (trait plein). Les spectres sont normalisés de telle sorte à fixer le maximum du pic  $L_3$  à 1.0. Puisque  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est antiferromagnétique [29], son signal XMCD est nul et n'est pas représenté.

## 8.2.2 Calculs des spectres d'absorption aux seuils $L_{2,3}$ du chrome

Les calculs des spectres d'absorption aux seuils  $L_{2,3}$  du chrome sont effectués dans le cadre de la théorie des multiplets [45, 32, 188, 48, 7] (cf. chapitre 6, partie III, page 99), qui décrit la transition d'un atome de chrome isolé, dans une certaine symétrie, depuis un état  $2p^63d^3$  vers un état  $2p^53d^4$ . On considère dans ces calculs que le chrome est situé dans un site de symétrie  $O_h$ , bien que la géométrie réelle pour ce site soit un octaèdre distordu, avec trois distances Cr-O de 1.97 Å et trois distances Cr-O de 2.02 Å (symétrie de site  $C_3$ ). En fait, le spectre d'absorption isotrope ne dépend quasiment pas de si petites distorsions [187]. Le calcul multiplet est paramétré, les paramètres sont ajustés pour minimiser les différences entre les spectres calculé et expérimental. Ces paramètres sont les intégrales radiales des différents opérateurs du calcul (leurs parties angulaires sont traitées rigoureusement). Le calcul des interactions coulombiennes (termes directs et d'échanges) et des interactions de couplage spin-orbite ( $2p$  et  $3d$ ) dans l'état initial et dans l'état final tire parti de leur symétrie sphérique. Les répulsions électron-électron sont réduites par un facteur ( $\kappa_X$ ) qui prend en compte des effets du solide (covalence et transfert de charge). Toutes les intégrales électron-électron sont réduites en utilisant le même facteur. Le calcul multiplet utilise aussi tout un groupe de paramètres qui dépendent de la symétrie du site considéré. En géométrie octaédrique ( $O_h$ ), les orbitales  $3d$  voient leur dégénérescence se lever en deux états ( $e_g$  et  $t_{2g}$ ). La séparation en énergie entre ces deux états  $e_g$  et  $t_{2g}$  pour un électron sur une orbitale  $3d$  (la configuration électronique de ce système est  $3d^1$ ) est le paramètre de champ cristallin  $\Delta_X$ . Les états propres d'un système contenant plus d'un électron sur les orbitales  $3d$  sont des combinaisons linéaires de fonctions monoélectroniques. La relation entre le paramètre de champ cristallin et les énergies des états propres multiélectroniques est alors plus complexe. Il faut bien noter

qu'on utilise deux jeux de paramètres, pour décrire l'état initial ( $2p^63d^3$ ) et l'état final ( $2p^53d^4$ ) du système. Les paramètres de l'état initial, qui n'ont que très peu d'influence sur les spectres calculés, sont fixés par la spectroscopie UV-Vis ( $\Delta = 2.24$  eV et  $B = \frac{9F^2-5F^4}{441} = 0.080$  eV pour le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ),  $\Delta = 2.07$  eV et  $B = \frac{9F^2-5F^4}{441} = 0.058$  eV pour l'eskolaïte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) [162]). Les paramètres de l'état final sont ajustés. Le spectre est convolué par une lorentzienne et par une gaussienne pour tenir compte du temps de vie de l'état final et des processus d'élargissement instrumentaux.

### 8.2.3 Structure électronique autour du chrome dans $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ : analyse des seuils $L_{2,3}$ du chrome dans $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Sur la figure 8.3, on peut noter que les seuils  $L_{2,3}$  isotropes des échantillons  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sont très semblables. En effet, ce sont les signatures d'un ion  $\text{Cr}^{3+}$  avec la configuration électronique  $[\text{Ar}]3d^3$  dans un environnement octaédrique. Des structures similaires (notées de  $a$  à  $h$ ) sont présentes sur les spectres des deux échantillons. Les positions et les intensités de quelques structures sont cependant différentes entre les deux composés. La différence  $E_g - E_c$  entre les pics  $c$  (seuil  $L_3$ ) et  $g$  (seuil  $L_2$ ) vaut 8.2 eV pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et 7.9 eV pour  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$ . La différence d'énergie  $E_c - E_b$  entre les pics  $b$  et  $c$  du seuil  $L_3$  est plus grande (1.20 eV) pour  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$  que pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (1.05 eV). La position et la forme du pic  $a$  est différente dans les deux échantillons. Ces seuils  $L_{2,3}$  sont analysés dans la suite par des calculs multiplets.

Le but de cette analyse est de déterminer les paramètres  $\Delta_X$  et  $B_X$ . Ce dernier paramètre est étroitement relié au paramètre  $\kappa_X$  par  $\kappa_X = \frac{B_X}{B_X^o}$ , où  $B_X^o$  est le paramètre de Racah calculé pour l'ion libre ( $B_X^o = 0.154$  eV). À partir des spectres optiques d'ions libres et d'extrapolations, Tanabe [184] donne à  $B^0$  la valeur 0.114 eV. Les valeurs expérimentale ( $B^0$ ) et calculée ( $B_X^o$ ) diffèrent. Ceci est dû à la présence du trou sur l'orbitale  $2p$  dans le domaine des rayons X (ce trou est absent dans le domaine UV-Vis). L'influence des paramètres  $\Delta_X$  et  $\kappa_X$  sur le signal isotrope calculé est présenté sur la figure 8.4. On peut noter que lorsque le paramètre  $\Delta_X$  augmente, le pic  $a$  apparaît progressivement, le pic  $b$  est déplacé vers les petites énergies et son intensité est réduite. Lorsque le paramètre  $\kappa_X$  augmente, le pic  $a$  disparaît progressivement, le pic  $b$  est déplacé vers les petites énergies et augmente en intensité. Pour avoir une idée précise de l'influence des paramètres  $\Delta_X$  et  $\kappa_X$  sur la position du pic  $b$ , on a tracé sur la figure 8.5 la différence d'énergie  $E_c - E_b$  entre les structures calculées  $b$  et  $c$  pour différentes valeurs de  $\Delta_X$  et  $\kappa_X$ . La différence  $E_c - E_b$  est quasiment indépendante du paramètre  $\Delta_X$  pour une valeur donnée de  $\kappa_X$  dans le domaine 1.6-2.2 eV, mais elle augmente régulièrement avec le paramètre  $\kappa_X$  pour une valeur donnée de  $\Delta_X$ . Il est alors possible de déterminer  $\kappa_X$  à partir de la différence  $E_c - E_b$  expérimentale, qui vaut environ 1.05 eV pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et 1.20 eV pour  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$ . Cela implique une valeur de  $\kappa_X$  de 0.55 pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et de 0.65 pour  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$ . On détermine  $\Delta_X$  grâce à la forme du spectre, en particulier par l'intensité relative du pic  $a$ . On a comparé les spectres expérimentaux et calculés. Ces calculs ont été réalisés avec 14 valeurs différentes de  $\Delta_X$ , dans le domaine 1.5-2.8 eV, avec soit  $\kappa_X = 0.65$ , soit  $\kappa_X = 0.55$ . Une partie de ces calculs est reproduite sur la figure 8.4 pour  $\kappa_X = 0.65$ . On déduit de ces calculs que  $\Delta_X(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 1.8$  eV et  $\Delta_X(\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3) = 2.1$  eV. Le signal de dichroïsme

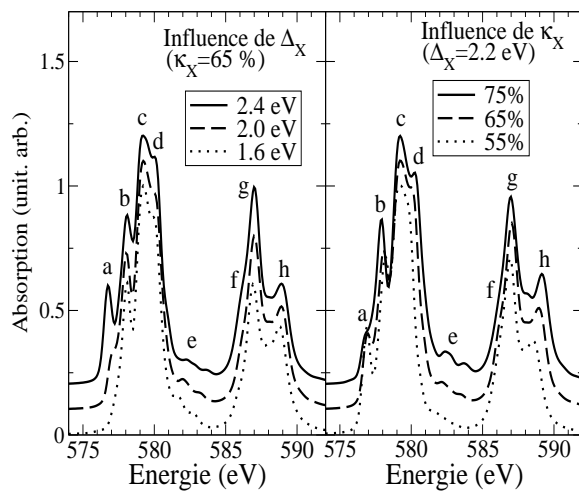


FIG. 8.4: Influence des paramètres  $\Delta_X$  (droite) et  $\kappa_X$  (gauche) sur le signal isotrope. Les calculs sont réalisés avec les paramètres suivants :  $\Gamma = 0.1$  eV ( $L_3$ ),  $\Gamma = 0.3$  eV ( $L_2$ ),  $\zeta_{2p} = 5.810$  eV. Les spectres sont normalisés de telle sorte que le maximum du seuil  $L_3$  isotrope ait une intensité de 1.00.

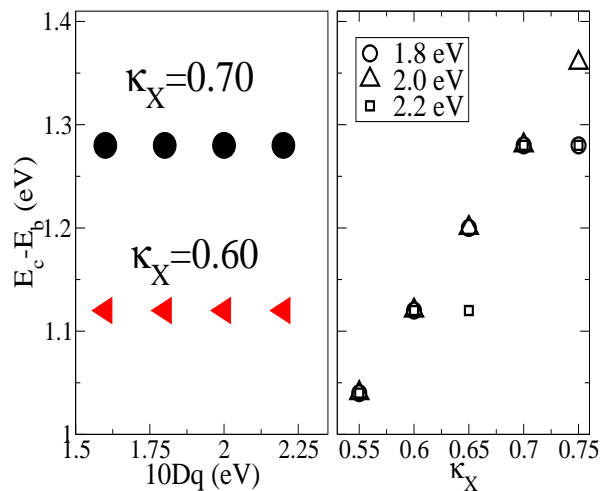


FIG. 8.5: Influence des paramètres  $\Delta_X$  et  $\kappa_X$  sur la différence d'énergie  $E_c - E_b$  entre les pics  $b$  et  $c$  du spectre calculé isotrope aux seuils  $L_{2,3}$  du chrome.



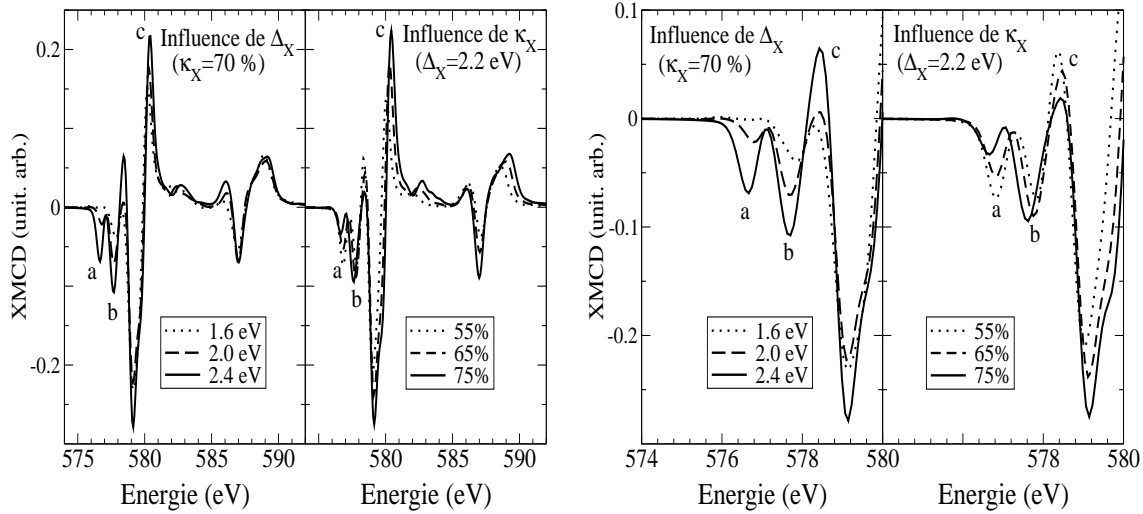


FIG. 8.6: Influence des paramètres  $\Delta_X$  (droite) et  $\kappa_X$  (gauche) sur le signal XMCD. Les calculs sont réalisés avec les paramètres suivants :  $\Gamma = 0.1$  eV ( $L_3$ ),  $\Gamma = 0.3$  eV ( $L_2$ ),  $\zeta_{2p} = 5.810$  eV. Le maximum au seuil  $L_3$  du signal isotrope est normalisé à 1.00. La figure de droite est un zoom de la figure de gauche.

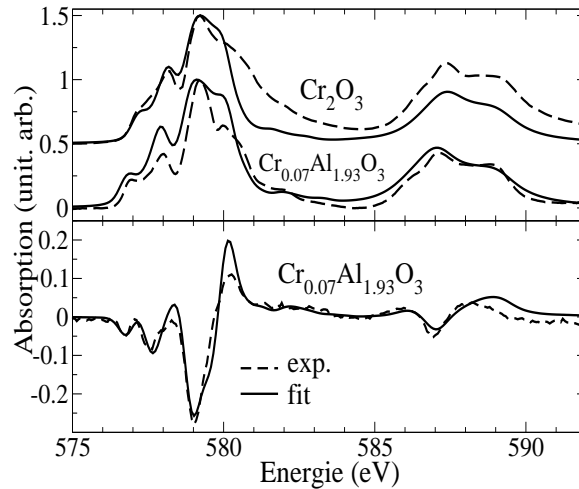


FIG. 8.7: Fits des spectres isotrope et de dichroïsme circulaire magnétique des composés  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$ . Le trait plein est le calcul et le trait en pointillés est le spectre expérimental. Les calculs sont réalisés avec les paramètres suivants pour  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$  :  $\Delta_X = 2.1$  eV,  $\kappa = 0.65$ ,  $\zeta_{2p} = 5.902$  eV, et pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  :  $\Delta_X = 1.8$  eV,  $\kappa = 0.55$ ,  $\zeta_{2p} = 6.034$  eV. Les spectres sont convolués par une lorentzienne de largeur à mi-hauteur  $\Gamma$  eV ( $\Gamma = 0.2$  eV ( $L_3$ ) et  $\Gamma = 1.4$  eV ( $L_2$ )) et par une gaussienne de largeur à mi-hauteur 0.47 eV afin de prendre en compte le temps de vie total du trou et l'élargissement instrumental.

circulaire magnétique fournit aussi des informations précises sur ces paramètres  $\kappa_X$  et  $\Delta_X$ . On peut noter sur la figure 8.6 que, lorsque le paramètre  $\Delta_X$  augmente, le rapport  $\frac{I_a}{I_b}$  augmente, où  $I_a$  et  $I_b$  sont les intensités des pics  $a$  et  $b$  respectivement. Lorsque le paramètre  $\kappa_X$  augmente, le rapport  $\frac{I_a}{I_b}$  diminue. En plus, la différence  $E_c - E_b$  est quasiment indépendante de la variation du paramètre  $\Delta_X$ , alors qu'elle augmente avec le paramètre  $\kappa_X$ . Comme précédemment, on peut déduire les valeurs de  $\kappa_X$  et  $\Delta_X$  à partir de l'analyse du signal de dichroïsme circulaire magnétique de  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$ . Cela conforte les valeurs trouvées pour ces paramètres à partir de l'analyse du signal isotrope. Les fits des données expérimentales sont présentés sur la figure 8.7. Les paramètres utilisés sont présentés dans le tableau 8.3.

	$\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
$\Delta_X$	2.1 eV	1.8 eV
$\kappa_X$	0.65	0.55
$\zeta_{2p}$	5.90 eV	6.03 eV
$\zeta_{3d}$	0.047 eV	0.047 eV
$B_X$	0.100 eV	0.085 eV

TAB. 8.3: Paramètres utilisés pour calculer les seuils  $L_{2,3}$  de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$ .

On retrouve bien que le paramètre  $B_X$  est plus grand dans  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$  (0.100 eV) que dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0.085 eV). Le champ cristallin  $\Delta_X$  est plus grand dans  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$  (2.1 eV) que dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (1.8 eV). Ces résultats sont compatibles avec ceux données par la spectroscopie UV-Vis ( $\Delta = 2.24$  eV pour le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) et  $\Delta = 2.07$  eV pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $B = 0.080$  eV pour le rubis et  $B = 0.058$  eV pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). On déduit alors de l'analyse des seuils  $L_{2,3}$  que  $\Delta_X$  varie de +15% entre  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$ , et  $B_X$  de +17%. C'est un comportement semblable à celui observé en UV-Vis, bien que les amplitudes des variations soient différentes. On comprend bien que les paramètres  $\Delta_X$  et  $B_X$  soient différents de  $\Delta$  et  $B$ , à cause de la présence du trou sur l'orbitale  $2p$  du chrome.

## 8.3 Spectroscopie d'absorption des rayons X aux seuils K du chrome dans la solution solide $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

La couleur de la solution solide est due principalement au paramètre de champ cristallin  $\Delta$  (65%). Pour établir un lien entre ce paramètre et la structure locale autour du chrome dans  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption des rayons X aux seuils K du chrome dans  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ .

### 8.3.1 Expériences d'absorption de rayons X au seuil K du chrome

Les échantillons de  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 2.00, 1.00, 0.45, 0.29, 0.07$ ) ont été broyés finement et mélangés avec de la cellulose pour en faire des pastilles pour les mesures EXAFS. Pour les échantillons les plus dilués, on a utilisé la technique de dépôt sur membrane pour faire des échantillons homogènes. Les spectres EXAFS au seuil K du chrome ont été enregistrés

sur la ligne D44 de l'anneau DCI à LURE, en mode de transmission. Le monochromateur est constitué d'une paire de cristaux Si(111). Les échantillons ont été montés sur un porte-échantillon refroidi à environ 77 K par un cryostat à azote liquide, pour diminuer le désordre thermique. On a accumulé trois spectres pour tous les échantillons, sauf pour le moins concentré ( $\text{Al}_{1.93}\text{Cr}_{0.07}\text{O}_3$ ), pour lequel dix spectres ont été enregistrés. On utilise une procédure standard pour extraire le signal EXAFS des spectres d'absorption [203] : le fond continu du spectre d'absorption est soustrait à l'aide d'une fonction spline, ajustée sur le spectre avant seuil et extrapolée sur la totalité du spectre, le spectre est ensuite normalisé par rapport au saut au seuil, et l'échelle en énergie de photons est convertie en vecteur d'onde du photoélectron ( $k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - E_0)}$ , où  $E_0$  est l'énergie du seuil). Les spectres EXAFS sont présentés sur la figure 8.9. Ils sont ensuite analysés par deux méthodes complémentaires.

### 8.3.2 Méthodes d'analyse des expériences d'absorption de rayons X au seuil K du chrome

#### Méthode d'analyse par couches

Cette première méthode est analogue à celle présentée dans la section 7.1.1, pour l'analyse du signal isotrope des monocristaux de corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dopés (page 120). Elle consiste à isoler les contributions de chaque couche et à les analyser par une série de Fourier. Le domaine en  $k$  utilisé pour la transformée de Fourier est typiquement 3.90-15.60  $\text{\AA}^{-1}$ . Les fonctions EXAFS ont été pondérées par  $k^2$  pour la première couche (atomes voisins d'oxygène), et par  $k^3$  pour les autres couches. Les contributions des premières couches sont séparées des autres couches par une transformée de Fourier inverse sur un domaine en  $r$  adapté. Ce domaine en  $r$  est typiquement 0.90-1.96  $\text{\AA}$  pour la première couche et 2.15-2.80  $\text{\AA}$  pour la seconde couche. On a utilisé le code EXAFS de Bonnin [21] pour faire les ajustements EXAFS avec les fonctions de phase et d'amplitude théoriques calculées par le code FEFF8 [5] (voir figure 8.8). Les modèles structuraux utilisés pour faire ces calculs FEFF8 sont  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et un modèle structural donné par un calcul *ab initio* de minimisation d'énergie <sup>52</sup>. On doit noter que les fonctions de phase et d'amplitude dépendent peu des modèles dont elles sont extraites.

Pour chaque couche, on a ajusté quatre paramètres ( $r_j, \sigma_j, N_j, \Delta E_0^j$  <sup>53</sup>). La stratégie adoptée est la suivante : on a d'abord sélectionné un domaine en  $r$  qui contient uniquement les contributions des oxygènes de la sphère de coordination du chrome, et on a isolé ces contributions par transformée de Fourier inverse. Le signal isotrope a été analysé avec une seule distance Cr-O. La valeur de la différence entre les deux types de distances Cr-O, qui est comprise entre 0.05  $\text{\AA}$  et 0.10  $\text{\AA}$  pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$  [151, 71], devrait introduire des battements sur le signal, avec un premier nœud pour  $2k\Delta r = \pi$ , soit pour  $k = 21 \text{\AA}^{-1}$  si  $\Delta r = 0.075 \text{\AA}$ . Les spectres expérimentaux ont été enregistrés sur un domaine en  $k$  plus réduit, et la différence de distances est probablement plus petite que 0.075  $\text{\AA}$  (elle vaut 0.05  $\text{\AA}$  pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Les contributions des deux couches oxygène

<sup>52</sup>C'est le modèle structural de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  décrit dans la section 7.1.2 de la partie III, page 122.

<sup>53</sup>Pour plus d'informations sur ces paramètres, voir l'annexe D.

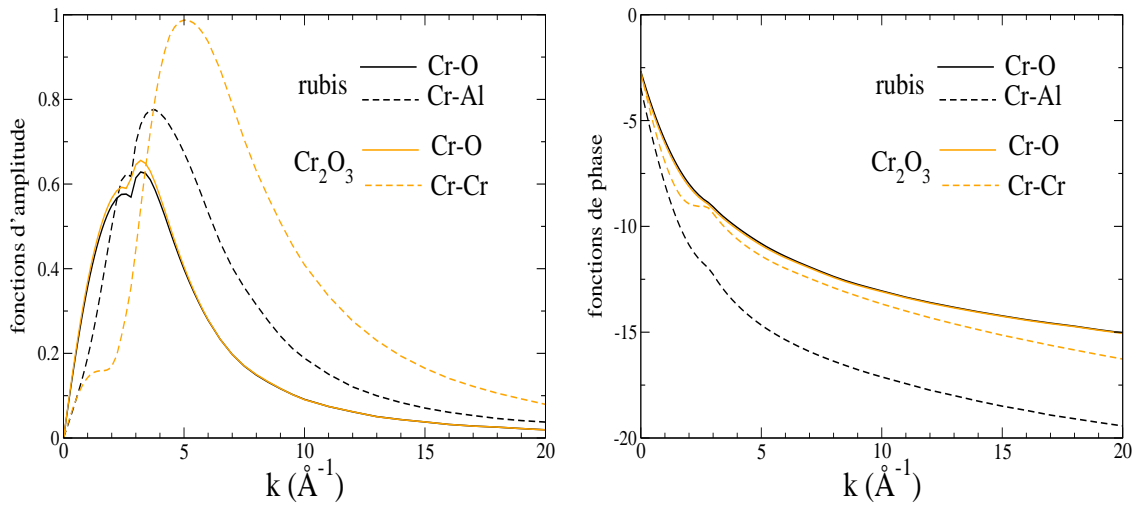


FIG. 8.8: Fonctions de phase (droite) et d'amplitude (gauche) données par le code FEFF8 pour l'analyse des spectres EXAFS des poudres  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$  ( $x = 0.07, 0.29, 0.45, 1.00, 2.00$ ).

peuvent alors être prises en compte ensemble, via un terme correspondant à une distance moyenne Cr-O, avec une contribution supplémentaire à  $\sigma_{static}$ <sup>54</sup> [186].

### Méthode d'analyse utilisant le code FEFF8

La seconde méthode d'analyse EXAFS utilisée consiste à faire un fit global des fonctions EXAFS, en utilisant les modèles structuraux et des calculs FEFF8 de l'espace réel pour un potentiel *muffin-tin* avec un écrantage du trou. Le modèle structural pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est une cellule rhomboédrique ( $a = 5.350 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 55.15^\circ$ , groupe d'espace  $R\bar{3}2/c$ ). Dans les coordonnées du système rhomboédrique, les atomes de chrome occupent les positions  $4c, \pm(u, u, u); \pm(u + \frac{1}{2}, u + \frac{1}{2}, u + \frac{1}{2})$  avec  $u = 0.3475$ , et les atomes d'oxygène occupent les positions  $6e, \pm(v, \frac{1}{2} - v, \frac{1}{4}); \pm(\frac{1}{2} - v, \frac{1}{4}, v); \pm(\frac{1}{4}, v, \frac{1}{2} - v)$  avec  $v = 0.556$  [205, 85]. Le modèle structural pour  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$  est celui obtenu par un calcul de minimisation d'énergie (ce modèle est détaillé dans la section 7.1.2, page 122). On prend en compte les vibrations thermiques en multipliant les spectres obtenus par le calcul par  $e^{-2k^2\sigma^2}$ , où  $\sigma$  est le facteur de Debye-Waller.

### 8.3.3 Structure cristallographique autour du chrome dans la solution solide $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

#### Interprétation directe de l'EXAFS au seuil K du chrome dans $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Les fonctions EXAFS des cinq échantillons sont représentées sur la figure 8.9 (gauche). Les spectres des deux pôles ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$ ) sont très différents, suggérant un environnement local différent autour du chrome dans les deux structures. Le spectre de

<sup>54</sup>voir l'annexe D.

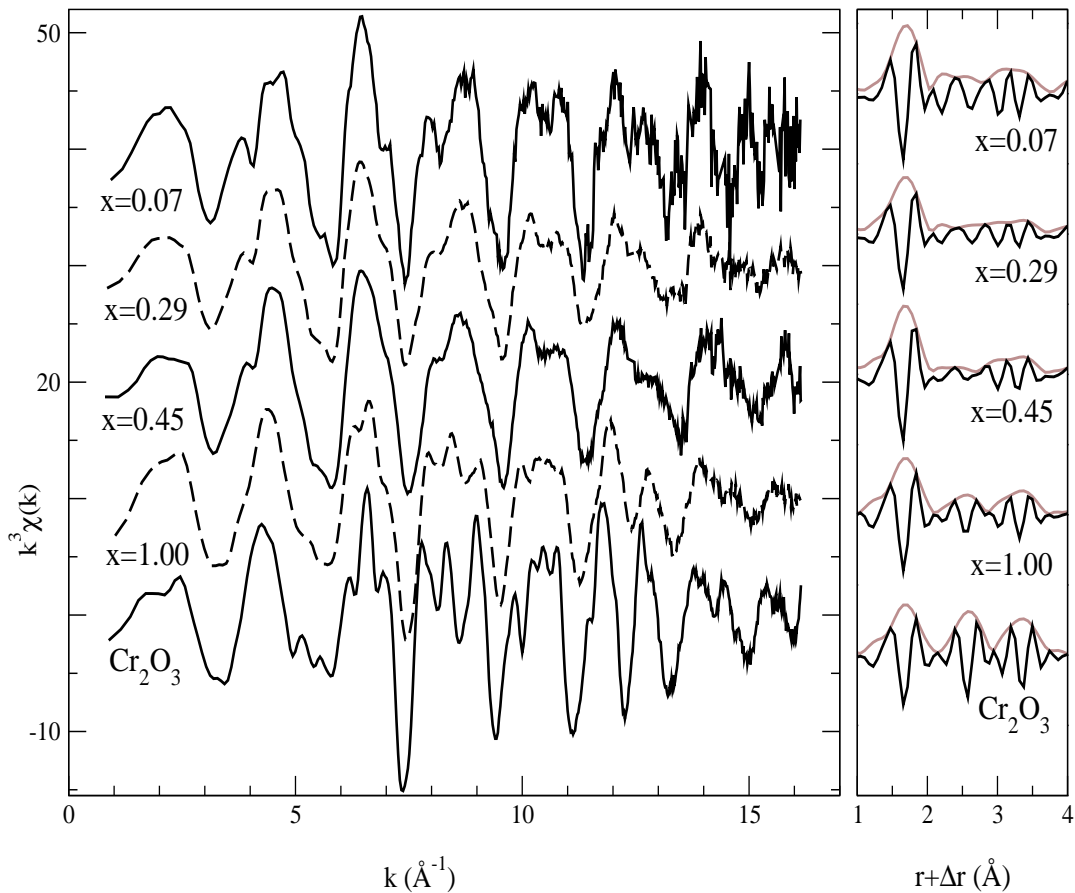


FIG. 8.9: Fonctions EXAFS  $k^3\chi(k)$  (gauche) et transformées de Fourier correspondantes (droite) pour les poudres  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$  ( $x = 0.07, 0.29, 0.45, 1.00, 2.00$ ).

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  contient plus de structures. Dans le domaine entre  $5$  et  $13 \text{ \AA}^{-1}$ , des structures caractéristiques de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  disparaissent progressivement jusqu'à  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$ . Par exemple, les trois pics à environ  $8-9 \text{ \AA}^{-1}$ , qui sont présents dans le spectre de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , deviennent deux pics sur le spectre de  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$ . C'est la même chose pour les trois pics à environ  $6-7 \text{ \AA}^{-1}$  sur le spectre de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Des calculs FEFF8 montrent que ces structures EXAFS, jusqu'à  $6 \text{ \AA}$ , sont dues en grande partie à des chemins de diffusion simple Cr-Cr. La substitution d'atomes de chrome par des atomes d'aluminium de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$  pourrait expliquer la disparition de ces pics, les atomes d'aluminium ayant des amplitudes de rétro-diffusion plus petites que les atomes de chrome. Cependant, des changements structuraux entre  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$  peuvent aussi être à l'origine des différences constatées entre les spectres EXAFS. Sur la figure 8.9 (gauche), on peut remarquer qu'il y a un changement continu des spectres EXAFS de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$ . On a essayé de voir si les spectres EXAFS des compositions intermédiaires (celui de  $\text{CrAlO}_3$  en particulier) pouvaient être reproduits grâce à une combinaison linéaire des spectres EXAFS des deux pôles ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$ ), sans succès. Ceci indique que l'environnement autour du chrome dans

les compositions intermédiaires ( $\text{CrAlO}_3$  en particulier) n'est pas une moyenne de l'environnement autour du chrome dans  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$  et dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ce résultat suggère que l'environnement autour du chrome varie régulièrement de  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$  à  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , indiquant qu'il n'y a pas de clustering dans les échantillons, en accord avec les résultats de F. Bondioli [20]. Le premier pic de la transformée de Fourier (cf. figure 8.9, droite), qui contient les contributions des deux paires Cr-O de la sphère de coordination du chrome, est quasiment identique dans les cinq échantillons, suggérant qu'il n'y a pas de changements structuraux importants dans la sphère de coordination du chrome dans tout le domaine  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Depuis  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  jusqu'à  $\text{CrAlO}_3$ , les pics plus lointains de la transformée de Fourier sont très similaires (cf. figure 8.9, droite), mais leur intensité diminue fortement. Cette diminution est liée à l'augmentation de la concentration en aluminium de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à  $\text{CrAlO}_3$ . Cette hypothèse est confortée par l'annulation des contributions des paires Cr-Cr et Cr-Al (voir figure 8.10). Dans les composés  $\text{Cr}_{0.45}\text{Al}_{1.55}\text{O}_3$  et  $\text{Cr}_{0.29}\text{Al}_{1.71}\text{O}_3$ , les intensités des deuxième et troisième pics de la transformée de Fourier sont quasiment nulles. À l'annulation des contributions des paires Cr-Cr et Cr-Al s'ajoute probablement une diversité importante des distances Cr-Cr et Cr-Al. Dans  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$ , l'intensité du deuxième pic de la transformée de Fourier augmente à nouveau. On pourrait interpréter ce comportement par une nouvelle organisation de la structure autour du chrome, cette organisation étant différente de celle observée dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

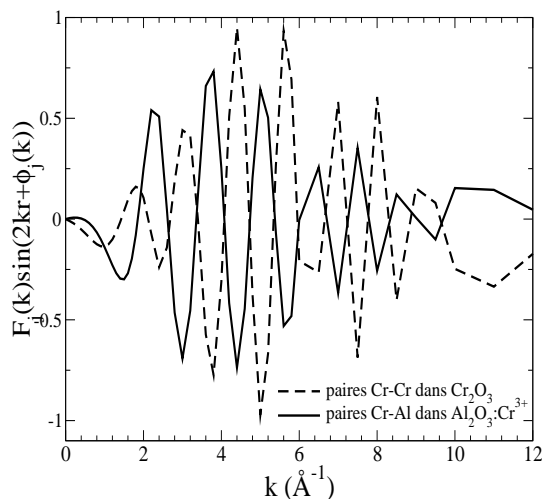


FIG. 8.10: Fonctions  $F_j(k) \sin(2kr + \Phi_j(k))$  pour les paires Cr-Cr de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et pour les paires Cr-Al de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  (modèle structural issu de calculs *ab initio* de minimisation d'énergie) pour une distance  $R_{\text{Cr-Cr}} = R_{\text{Cr-Al}} = 2.85 \text{ \AA}$ .

### Analyse de la sphère de coordination du chrome

L'environnement local autour du chrome dans la solution solide  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  est spécifiée par l'analyse EXAFS. Les résultats pour la première couche sont présentés dans le tableau 8.4. Les erreurs sont de  $0.02 \text{ \AA}$  pour les valeurs absolues et de  $0.01 \text{ \AA}$  pour les valeurs relatives.

**Pôle  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  :** La distance moyenne déduite (1.98 Å) est la même que celle donnée par diffraction de rayons X [60]. Cette distance est aussi en bon accord avec une distance moyenne de 1.99 Å donnée par des expériences de diffraction de rayons X plus anciennes [141]. De plus, le bon accord entre les spectres EXAFS expérimental et calculé (cf. figure 8.11) valide le modèle structural utilisé pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , avec deux distances Cr-O de 1.97 Å et 2.02 Å (distance moyenne de 1.99 Å). Ce calcul FEFF8 permet aussi de valider les fonctions de phase et d'amplitude pour les paires Cr-O et Cr-Al.

**Pôle  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$  :** La distance moyenne déduite des analyses (1.96 Å) est la même que celle déduite d'autres analyses EXAFS sur des poudres (1.96 Å) [105], ou que celle déduite de mesures optiques UV-Vis (1.96 Å) [112]. Cette distance moyenne Cr-O est aussi similaire à celle déduite de l'analyse EXAFS des monocristaux de corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dopés (1.97<sub>5</sub>) [71] (section 7.1.1, page 118). Ces résultats sont en plus validés par le bon accord entre les spectres EXAFS expérimental et calculé (cf. figure 8.11). Le modèle structural utilisé pour  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$ , est correct, avec deux distances Cr-O à 1.95 Å et 2.00 Å (distance moyenne de 1.97<sub>5</sub> Å).

**Solution solide  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  :** L'analyse EXAFS montre que les distances moyennes Cr-O de  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$  sont à peu près constantes pour  $0.07 \leq x \leq 2.00$  (cf. Fig. 8.12). Ces distances moyennes sont proches de la distance moyenne Cr-O de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et plus longues que la distance Al-O de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Un tel comportement suit le modèle proposé par Pauling (1967) [149]. Comme dans le cas de l'étude sur le corindon dopé (section 7, page 117), on peut définir le paramètre  $\nu(x) = \frac{R_{\text{Cr-O}}(\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3) - R_{\text{Al-O}}(\text{Al}_2\text{O}_3)}{R_{\text{Cr-O}}(\text{Cr}_2\text{O}_3) - R_{\text{Al-O}}(\text{Al}_2\text{O}_3)}$  [128]. Ce paramètre  $\nu(x)$  indique la proximité des distances Cr-O dans  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$  par rapport aux distances Cr-O de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ou Al-O de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En effet,  $\nu(2) = 1$  et  $\nu(0) = 0$ . Pour la composition  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$ ,  $\nu(0.07) = 0.7$ , c'est-à-dire que pour une composition très proche de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  les distances Cr-O sont très proches de celles de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . On peut aussi noter que  $\nu(0.07) = 0.7$  est la même valeur que celle déduite de l'analyse de l'EXAFS sur monocristaux.

échantillon	$r$ (Å)	$\sigma$ (Å)	$N$	$\Delta E_0$ (eV)
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	1.98	0.055	4.21	-4.84
$\text{CrAlO}_3$	1.97	0.059	4.69	-3.7
$\text{Cr}_{0.45}\text{Al}_{1.55}\text{O}_3$	1.96	0.052	5.31	-5.35
$\text{Cr}_{0.29}\text{Al}_{1.71}\text{O}_3$	1.96	0.057	4.73	-5.35
$\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$	1.96	0.051	5.36	-2.26

TAB. 8.4: Distances moyennes Cr-O de la couche de coordination du chrome dans  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ . Les nombres de voisins  $N$  apparaissant dans le tableau prennent en compte le libre parcours moyen  $\lambda$  donné par le code FEFF ( $N = N_{\text{voisins}}e^{-2r/\lambda}$ ). Ces valeurs de  $N$  sont ainsi légèrement inférieures à 6.

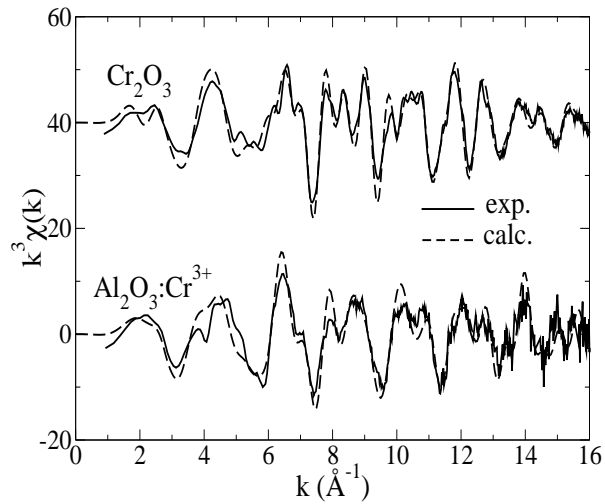


FIG. 8.11: Signaux EXAFS pondérés par  $k^3$  (traits pleins) et fits correspondants (traits en pointillés) pour les modèles structuraux  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ . On a utilisé un facteur de Debye Waller  $\sigma=0.06 \text{\AA}$  pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\sigma=0.04 \text{\AA}$  pour  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$ .

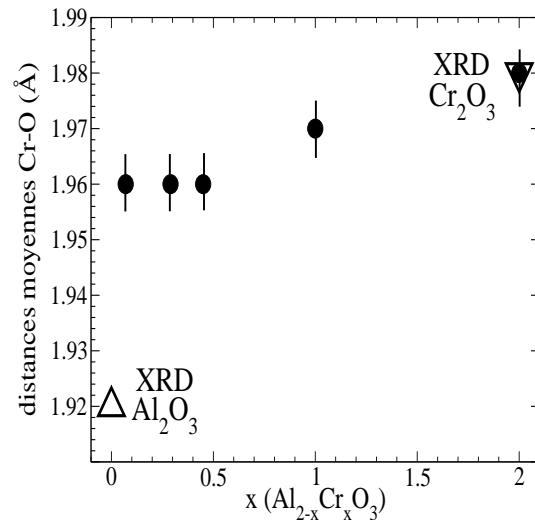


FIG. 8.12: Distances Cr-O (Å) déduites de l'analyse EXAFS des poudres  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ .

### Analyse des seconds voisins

L'analyse des spectres optiques montre que le paramètre de Racah  $B$  est plus grand dans  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$  que dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Cela implique que la liaison Cr-O est plus covalente dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que dans  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$ . En effet, le couplage entre les atomes de chrome dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  contribue à la création d'une bande  $3d$ , qui est absente dans  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$ , ainsi qu'aux propriétés magnétiques (antiferromagnétisme) de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Il est donc intéressant d'obtenir des informations sur les seconds voisins du chrome, bien que ces informations soient assez difficiles à atteindre avec une simple analyse EXAFS. En effet, la première



couche entourant un chrome est constituée d'atomes d'oxygène, quelle que soit la composition de l'échantillon. Ce n'est plus le cas avec les seconds voisins. Dans le cas particulier de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , où les seconds voisins sont tous des atomes de chrome, ou de  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$ , où la concentration en chrome est si faible qu'on considère que les seconds voisins sont tous des atomes d'aluminium (il n'y a pas formation de clusters), la détermination des distances Cr-Cr (dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) ou Cr-Al (dans  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$ ) ne doit pas poser trop de difficultés. Par contre, la détermination des seconds voisins du chrome pour des compositions intermédiaires est moins évidente. Les résultats concernant  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$  sont donnés dans le tableau 8.5. Les distances sont données avec une erreur estimée de 0.04 Å.

**Pôle  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  :** Les distances Cr-Cr données par l'analyse EXAFS (analyse par couches) sont 2.64 Å (1 atome) et 2.89 Å (3 atomes). Elles sont en bon accord avec celles déduites du calcul FEFF8 (2.65 Å et 2.89 Å), et avec celles données par diffraction de rayons X (2.65 Å et 2.89 Å pour la référence [141] ou 2.65 Å et 2.88 Å pour la référence [60]).

**Pôle  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$  :** Les distances Cr-Cr données par l'analyse EXAFS (analyse par couches) sont 2.65 Å (1 atome) et 2.81 Å (3 atomes). Elles sont en bon accord avec celles déduites du calcul FEFF8 (2.64 Å et 2.80 Å), et avec celles données par l'analyse de l'EXAFS dichroïque linéaire sur monocristaux (2.65 Å et 2.85 Å) [71], ainsi qu'avec une distance moyenne de 2.80 Å donnée par l'analyse EXAFS de poudres de Kizler *et al.* [105].

**Solution solide pour la composition  $\text{CrAlO}_3$  :** Les atomes de chrome ont probablement des nombres de voisins Al et Cr variés. On a essayé de déterminer l'environnement autour du chrome dans  $\text{CrAlO}_3$ . Pour cela, on a considéré deux couches : une couche moyenne Cr-Al et une couche moyenne Cr-Cr. On a imposé le même nombre  $N_{\text{Al}}$  de voisins aluminium et  $N_{\text{Cr}}$  de voisins chrome. On a envisagé deux cas. Dans le premier cas, on a imposé  $N_{\text{Al}}=N_{\text{Cr}}=2$ . Dans le deuxième cas, le nombre  $N_{\text{Al}}=N_{\text{Cr}}$  est ajusté. Dans les deux cas, on obtient un fit de qualité semblable avec une distance Cr-Al identique. Cependant, la distance Cr-Cr est beaucoup plus grande si  $N_{\text{Al}}=N_{\text{Cr}}=2$  (2.88 Å) que si les nombres de voisins  $N_{\text{Al}}=N_{\text{Cr}}$  sont laissés libres de varier ( $N_{\text{Al}}=N_{\text{Cr}} = 0.68$  et  $R_{\text{Cr-Cr}} = 2.78$  Å). Dans ce dernier cas, le nombre de voisins est particulièrement faible. Cela peut venir de l'opposition entre les contributions des paires Cr-Al et Cr-Cr (Fig. 8.10). Ces résultats ne sont pas satisfaisants. L'analyse EXAFS est difficile, car on atteint les limites de cette technique :

- Le nombre de paramètres ajustables est trop grand, puisque la contribution des seconds voisins est faite de deux couches à deux distances différentes du cation central.
- Les paires Cr-Cr et Cr-Al ont des contributions opposées, difficiles à séparer.

L'analyse des compositions intermédiaires de la solution  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  n'a pas été poursuivie.

échantillon		$r$ (Å)	$\sigma$ (Å)	$N$	$\Delta E_0$ (eV)
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Cr-Cr	2.64	0.058	0.78 ( $\simeq 1$ )	-0.36
	Cr-Cr	2.89	0.058	3.22 ( $\simeq 3$ )	-0.36
$\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$	Cr-Al	2.65	0.049	1	-5.88
	Cr-Al	2.81	0.049	3	-5.88

TAB. 8.5: Distances des second voisins dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$ . Les nombres de voisins  $N$  apparaissant dans le tableau prennent en compte le libre parcours moyen  $\lambda$  donné par le code FEFF ( $N = N_{\text{voisins}}e^{-2r/\lambda}$ ). Ces valeurs de  $N$  sont ainsi légèrement différentes de 1 et 3.

## 8.4 Les spectroscopies d'absorption (UV-Vis, seuils K et $L_{2,3}$ du chrome) clarifient l'origine de la couleur dans la solution solide $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

La couleur de la solution solide  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  est due principalement au paramètre de champ cristallin  $\Delta$  (65%). Quelle est la contribution de la distance Cr-O dans la variation de  $\Delta$  en fonction de la concentration  $x$  de chrome dans  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ ? La distance moyenne Cr-O varie de 1.96 Å ( $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$ ) à 1.98 Å ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Il n'est pas impossible que cette petite variation de la distance moyenne Cr-O (0.02 Å) conduise à la différence de couleur entre le rubis rouge ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ ) et l'eskolaïte verte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). En effet, la dépendance du champ cristallin  $\Delta$  en fonction de  $R_{\text{Cr-O}}$ , la distance moyenne de Cr-O, est donnée par [53] :

$$\Delta = \frac{5}{3}Z_L e^2 \langle r^4 \rangle R_{\text{Cr-O}}^{-5} \quad (8.5)$$

où  $Z_L e^2$  est la charge effective des ligands, et le terme  $\langle r^4 \rangle$  vaut  $\langle r^4 \rangle = \int R_2(r)^2 r^6 dr$  où  $R_2(r)$  est la partie radiale des orbitales  $d$ , c'est-à-dire que les fonctions d'onde des orbitales  $3d$ , solutions de l'équation de Schrödinger, s'écrivent  $R_2(r)Y_2^m(\hat{r})$  avec  $-2 \leq m \leq 2$ . L'équation 8.5 est donnée par un modèle de charges ponctuelles, mais la dépendance en  $R^{-5}$  est généralement confirmée. Dans la solution solide  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , étant donné que le chrome est dans le même site pour toutes les compositions, entouré des mêmes ligands oxygène, les quantités  $Z_L e^2$  et  $\langle r^4 \rangle$  pourraient être constantes [112]. Ceci dit, la variation du paramètre de Racah  $B$  entre le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ ) et l'eskolaïte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) semble indiquer que ces quantités  $Z_L e^2$  et  $\langle r^4 \rangle$  varient avec la composition de  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ . L'approximation précédente ( $Z_L e^2$  et  $\langle r^4 \rangle$  sont constants dans la solution solide  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ) n'est pas rigoureusement exacte. Dans l'approximation où  $Z_L e^2$  et  $\langle r^4 \rangle$  sont constantes au sein de la solution solide  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , l'équation 8.5 peut être réécrite :

$$\Delta = a R_{\text{Cr-O}}^{-5}, \quad (8.6)$$

où  $a$  est une constante [112]. La variation de la distance Cr-O dans toute la composition est de l'ordre de 1%, alors qu'elle est de l'ordre de 8% pour le champ cristallin  $\Delta$ . La petite variation de la distance moyenne Cr-O ne semble pas suffisante pour expliquer les variations de  $\Delta$ . Cependant, il faut être prudent, car les distances déterminées ici

par l'analyse EXAFS sont données au mieux à 0.01 Å. Un transfert de charge Cr-O différent a probablement lieu entre  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$ , qui pourrait être reponsable pour quelques pour cent de la variation de champ cristallin avec la composition de la solution solide  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . Cette hypothèse est en accord avec la valeur du paramètre de Racah  $B$ , qui est plus petite dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0.058 eV) que dans  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$  (0.080 eV). Cet argument est aussi validé par la théorie de Sugano et Peters [181], pour qui l'énergie de la transition  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  est  $\Delta + 10\xi B$ , où  $\xi$  est un paramètre de covalence, qui tient compte d'un transfert de charge différent entre les orbitales  $\sigma(e_g)$  et  $\pi(t_{2g})$  de la liaison Cr-O. On peut expliquer la plus grande covalence de la liaison Cr-O dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que dans  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$  par des écarts entre les répulsions électrostatiques dans ces deux composés, et par une interaction de configuration différente dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et dans  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ , c'est-à-dire que l'état fondamental de l'atome de chrome peut être décrit par la configuration  $2p^63d^3$  interagissant avec  $2p^63d^4\bar{L}$  où  $\bar{L}$  représente un trou sur les ligands. Parmi les états  $3d$  de l'atome de chrome, des orbitales de symétrie  $e_g$  s'hybrident avec les liaisons Cr-O de type  $\sigma$  et des orbitales de symétrie  $t_{2g}$ , quasiment non liantes, s'hybrident avec les liaisons Cr-O de type  $\pi$ . Cette hybridation pourrait se traduire sur les spectres expérimentaux aux seuils  $L_{2,3}$  du chrome sous la forme des satellites  $c$  (cf. figure 8.3, page 157).

## 8.5 Couplages entre ions chromes dans la solution solide $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Les couplages entre ions chrome sont responsables pour 35% de la position de la bande de transmission des composés de la solution solide  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . Ces couplages existent dès les plus faibles concentrations en chrome. Selon les techniques utilisées, les seuils de détection de ces paires varient entre 500 ppm et 9000 ppm en masse de chrome [15, 172, 191]. Des mesures de cathodoluminescence [54] montrent que la luminescence caractéristique du chrome (à l'origine des propriétés laser des rubis) induite par un faisceau d'électron croît linéairement entre 60 ppm et 800 ppm avec la concentration en masse de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . On assiste à une extinction de la luminescence pour des concentrations supérieures à 800 ppm. Des mesures RPE sur des échantillons de rubis contenant plus de 1000 ppm en masse de chrome montrent une modification de l'intensité du signal par rapport à des échantillons moins concentrés [82]. Dans la suite, on met en évidence les couplages Cr-Cr par des mesures d'aimantation à saturation et des mesures de l'absorption de rayons X au seuil K de l'oxygène dans  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ . Ces données expérimentales sont confrontées à des calculs de minimisation d'énergie de supercellules.

### 8.5.1 Aimantation à saturation de la solution solide $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

La mesure de l'aimantation à saturation en fonction de  $x$  dans  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$  permet d'évaluer les couplages magnétiques entre les ions chrome de la solution solide  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  [16]. L'ion  $\text{Cr}^{3+}$  ( $[\text{Ar}]3d^3$ ) est paramagnétique. Dans le rubis, cet ion  $\text{Cr}^{3+}$  est présent en impureté, il n'y a pas d'ordre magnétique *a priori* ( $T \neq 0\text{K}$ ). Dans l'eskolaïte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), si  $T < T_N$  ( $T_N = 307\text{ K}$  [124]), il y a un ordre magnétique et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est un minéral antiferromagnétique [29]. Les comportements magnétiques de l'eskolaïte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )

et du rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ ) sont différents à basse température. L'aimantation à saturation par atome de chrome est plus grande dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ ) que dans l'eskolaïte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). La mesure de l'évolution de l'aimantation à saturation à basse température dans la série  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  pourrait nous donner des indications sur les couplages Cr-Cr.

Ces mesures de l'aimantation à saturation et de la susceptibilité des échantillons ont été réalisées sur le magnétomètre SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) de l'IPCMS à Strasbourg en juin 2003. Le magnétomètre à SQUID est un détecteur d'aimantation très sensible. En effet, il est possible de mesurer avec cet appareil des aimantations de l'ordre de  $10^{-9}$  emu. Sur l'appareil de Strasbourg, la gamme des températures accessibles est de 2 K à 400 K, l'induction magnétique extérieure pouvant varier de -5 à 5 Tesla.

La variation de l'aimantation par atome de chrome obtenue en imposant une induction magnétique  $B$  égale à 5T en fonction de la composition  $x$  de  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$  est représentée sur la figure 8.13. L'aimantation par atome de chrome diminue régulièrement jusqu'à atteindre une valeur nulle pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ce qui correspond bien à ce qui est attendu pour un composé antiferromagnétique. On peut calculer l'aimantation d'un atome paramagnétique en utilisant la courbe de Brillouin [10] :

$$gS \left[ \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S} \frac{gS\mu_B}{k_B T} B\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{gS\mu_B}{k_B T} \frac{1}{2S} B\right) \right] \quad (8.7)$$

où  $g$  est le facteur de Landé effectif qui prend en compte le moment d'orbite ( $g \simeq 1.986$  pour  $\text{Cr}^{3+}$  <sup>55</sup> [113, 2]),  $S$  est le spin ( $S = \frac{3}{2}$  pour  $\text{Cr}^{3+}$ ),  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr ( $\mu_B = 5.78810^{-5}$  eV.T<sup>-1</sup>) et  $B$  est l'induction magnétique appliquée. Expérimentalement, l'aimantation par atome de chrome vaut  $1.14 \mu_B$  pour  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$  (à 2 K). On peut calculer une aimantation par atome de chrome de  $2.9 \mu_B$  pour un atome de chrome isolé à 2 K, soumis à une induction magnétique de 5T <sup>56</sup>. Il semblerait donc que des couplages magnétiques aient lieu ( $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$  contient 3.5% de chrome, ce qui est déjà assez concentré). Si on suppose une distribution statistique pour les ions chrome, la probabilité d'avoir quatre voisins aluminium (1 voisin sur l'axe  $C_3$ , à environ 2.65 Å et 3 voisins plus éloignés, entre 2.80 et 2.90 Å) pour un chrome est de  $(1 - x/2)^4$  pour une composition  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ , soit 87 % pour  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$ . Sachant que les propriétés magnétiques de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  peuvent s'expliquer pour la plus grande partie par les interactions entre le chrome central et ses quatre voisins les plus proches [104], on devrait mesurer une aimantation par atome de chrome proche de  $3(1 - x/2)^4$  pour une composition  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ , soit  $2.5 \mu_B$  pour  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$ , ce qui n'est pas le cas. Ceci dit, il est possible d'ajuster correctement la courbe expérimentale de la variation de l'aimantation par atome de chrome ( $B=5\text{T}$ ) à 2K en fonction de la composition  $x$  de  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$  grâce à une fonction du type  $a(1 - \frac{x}{2})^4$  avec  $a = 1.46\mu_B$  (cf. figure 8.13). La variation en  $(1 - \frac{x}{2})^4$  de l'aimantation par atome de chrome calculée en utilisant des considérations statistiques n'est pas si mauvaise, mais la valeur de l'aimantation par atome de chrome attendue lorsque  $x$  tend vers zéro n'est pas celle d'un ion  $\text{Cr}^{3+}$  isolé (elle vaut  $1.46 \mu_B$  selon le fit précédent et  $2.9 \mu_B$  en théorie). Ce

<sup>55</sup>L'ion  $\text{Cr}^{3+}$  a la configuration électronique  $[\text{Ar}]3d^3$ , on a alors  $g < 2$  d'après la troisième règle de Hund.

<sup>56</sup>L'aimantation à saturation par atome de chrome ( $3\mu_B$ ) est alors quasiment atteinte à 2K pour une induction magnétique appliquée de 5T.

résultat surprenant semble indiquer l'existence de couplages Cr-Cr pour les plus petites concentrations en chrome. Cette idée sera explorée dans la partie 8.5.3.

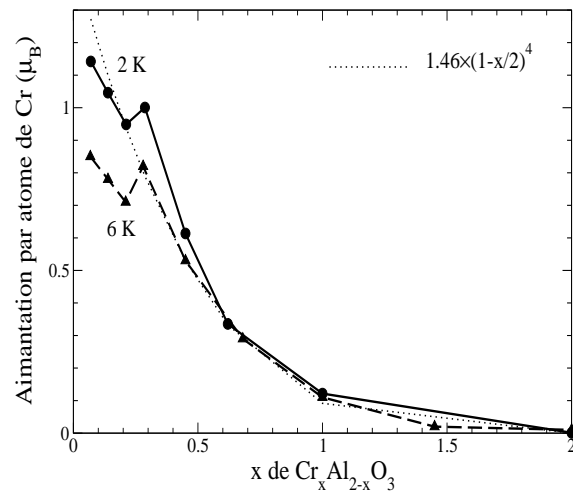


FIG. 8.13: Variation de l'aimantation par atome de chrome obtenue en appliquant une induction magnétique de 5T, en fonction de  $x$  dans  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ , à 2K (trait plein) et à 6K (traits pointillés).

## 8.5.2 Spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K de l'oxygène dans la solution solide $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Des mesures de l'absorption des rayons X au seuil K de l'oxygène dans la solution solide  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  ont été effectuées en même temps que les mesures aux seuils  $L_{2,3}$  du chrome dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) et dans l'eskolaïte (cf. section 8.2.1). En effet, les seuils K de l'oxygène (543 eV) et  $L_{2,3}$  du chrome (575-584 eV) sont proches en énergie et peuvent être enregistrés simultanément. Étant donné que la priorité lors de cette campagne de mesure était la mesure des seuils  $L_{2,3}$  du chrome, on n'a pas accumulé beaucoup de spectres au seuil K de l'oxygène dans la solution solide  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ .

Ces spectres expérimentaux au seuil K de l'oxygène dans  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$  ( $x = 0.14, 0.29, 0.45, 2$ ) sont présentés sur la figure 8.14. Dans la région entre 536 eV et 543 eV, on observe deux pics, correspondant aux transitions vers les orbitales  $p$  de l'oxygène hybridées avec les orbitales  $3d$  du chrome [47]. Il est cependant difficile de relier la différence d'énergie entre ces deux pics au paramètre de champ cristallin, différence d'énergie entre les orbitales de type  $t_{2g}(\text{O}_h)$  et  $e_g(\text{O}_h)$  :

- Les orbitales de type  $e_g(\text{O}_h)$  sont probablement fortement impliquées dans la liaison Cr-O  $\sigma$ , elles perdent ainsi leur caractère atomique, d'autant plus qu'on les sonde via les orbitales  $p$  de l'oxygène.
- La spectroscopie d'absorption de rayons X au seuil K de l'oxygène génère un trou sur l'orbitale  $1s$  de l'oxygène, ce qui relaxe les niveaux d'énergie de  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ .

Pour aller plus loin dans l'interprétation de ces spectres, des calculs de seuils K sur ces composés sont à envisager. Pour cela, il faudrait disposer d'un modèle structural pour les

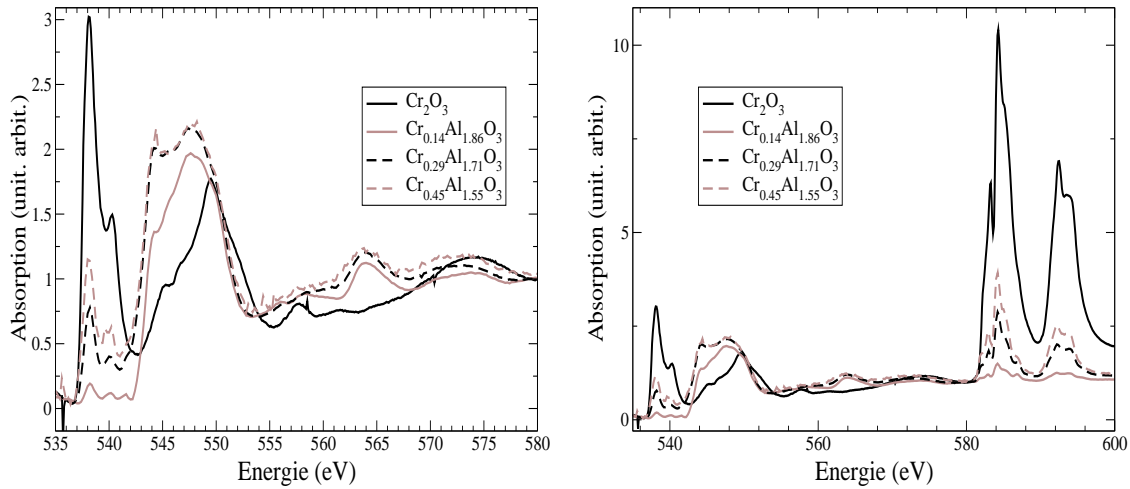


FIG. 8.14: Seuils K isotrope de l'oxygène dans  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$  ( $x=0.14, 0.29, 0.45, 2$ ). Les spectres sont normalisés de telle sorte à fixer le seuil à 1.0. À droite, on a représenté sur la même figure les seuils K et  $L_{2,3}$  du chrome dans  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$  pour corrélérer le préseuil K de l'oxygène aux seuils  $L_{2,3}$  du chrome dans  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ .

compositions intermédiaires entre  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$ , ce qui n'est pas simple car on a vu que ces structures présentent sans doute un certain désordre structural. Dans le cas des compositions avec une impureté chrome, les différents sites des atomes d'oxygène ne sont pas indépendants, ce qui rend le calcul des sections efficaces d'absorption plus lourd car il faut faire une moyenne sur tous les sites inéquivalents. Ces calculs n'ont pas été réalisés dans le cadre de cette thèse.

On peut aussi s'intéresser à la surface du préseuil, qui doit être proportionnelle au nombre d'états  $3d$  accessibles, donc à  $x$ , si le recouvrement entre les orbitales  $p$  de l'oxygène et  $3d$  du chrome est constant dans tout le domaine de concentration. On constate que la quantité  $\frac{\text{Surface du prépic}}{x}$  vaut 3.5 pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  alors qu'elle vaut 6 pour  $\text{Cr}_{0.29}\text{Al}_{1.71}\text{O}_3$  et pour  $\text{Cr}_{0.49}\text{Al}_{1.55}\text{O}_3$ <sup>57</sup>. Ceci est le signe d'une hybridation différente entre les orbitales  $p$  de l'oxygène et  $3d$  du chrome dans les composés de la solution solide  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ .

### 8.5.3 Calculs *ab initio* de minimisation d'énergie

Parallèlement aux mesures de l'aimantation à saturation, et à l'analyse des seuils K de l'oxygène dans  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ , des calculs de minimisation d'énergie *ab initio* ont été effectués pour calculer l'environnement autour des impuretés chrome sous forme de paires dans le corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Le système de départ est une supercellule ( $S_3$ )  $2 \times 2 \times 2$  construite sur les vecteurs  $2\vec{a}_R, 2\vec{b}_R, 2\vec{c}_R$  ( $\vec{a}_R, \vec{b}_R, \vec{c}_R$  sont les vecteurs de la cellule rhomboédrique unitaire) qui contient 80 atomes : 2 atomes de chrome (situés sur le même axe  $C_3$ , à une distance de 2.65 Å l'un de l'autre initialement), 30 atomes d'aluminium et 48 atomes d'oxygène. Le résultat de ce calcul de minimisation d'énergie est comparé à deux autres

<sup>57</sup>Le préseuil du composé  $\text{Cr}_{0.14}\text{Al}_{1.86}\text{O}_3$  est trop bruyant pour être analysé.

calculs, sur des supercellules  $2 \times 2 \times 2$  construites de la façon suivante (cf. tableau 8.6) :

- La supercellule 1 ( $S_1$ ) contient 32 atomes d'aluminium et 48 atomes d'oxygène.
- La supercellule 2 ( $S_2$ ) contient 1 atome de chrome, 31 atomes d'aluminium et 48 atomes d'oxygène.

label	Al	Cr	O
$S_1$	32	0	48
$S_2$	31	1	48
$S_3$	30	2	48

TAB. 8.6: Supercellules  $2 \times 2 \times 2$  construites sur les vecteurs  $2\vec{a}_R, 2\vec{b}_R, 2\vec{c}_R$  ( $\vec{a}_R, \vec{b}_R, \vec{c}_R$  sont les vecteurs de la cellule rhomboédrique unitaire) utilisées dans cette étude.

Ces calculs ont pour but d'établir ou non une aptitude des atomes de chrome à former des paires. Pour cela, on compare la somme des énergies des supercellules  $S_1$  et  $S_3$  avec deux fois l'énergie de la supercellule  $S_2$ . Les systèmes ( $S_1 + S_3$ ) et ( $2S_2$ ) contiennent ainsi le même nombre d'atomes au total (160), le même nombre d'atomes de chrome (2), d'aluminium (62) et d'oxygène (96).

Le spin imposé sur les ions paramagnétiques est  $S_z = 3$ , censé représenter  $S = \frac{3}{2}$ , pour une paire de 2 atomes de chrome couplés ferromagnétiquement. En fait, le couplage entre les atomes de chrome d'une paire est antiferromagnétique. On aurait dû imposer un spin nul pour la paire Cr-Cr. Cependant, le calcul donne de très mauvais résultats dans ce cas. La solution est alors d'imposer un couplage ferromagnétique, la différence d'énergie entre un système ferromagnétique d'énergie  $E_F$  et antiferromagnétique d'énergie  $E_{AF}$  étant faible ( $E_F > E_{AF}$ ), inférieure à 0.038 eV par cellule unitaire rhomboédrique (contenant 4 atomes de chrome et 6 atomes d'oxygène) [43]. La zone de Brillouin a été échantillonnée au point  $\Gamma$ . On a vérifié la convergence de ce calcul en un point de la zone de Brillouin ( $\Gamma$ ) en le comparant à un calcul effectué en 8 points de la zone de Brillouin. La différence entre les deux calculs est très petite, puisque les différences sur les forces subies par atome sont inférieures à 39 meV/Å. Les fonctions d'onde et la densité de charge sont exprimées sous forme d'ondes planes avec un cutoff de 1088 eV et de 4352 eV respectivement.

atomes			label	énergie (eV)
Cr	Al	O		
0	32	48	$S_1$	-22864.5917
1	31	48	$S_2$	-25148.7412
2	30	48	$S_3$	-27432.8911

TAB. 8.7: Énergies des supercellules des différents types envisagées.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 8.7. On note que le système contenant une paire Cr-Cr a la même énergie qu'un système contenant deux ions isolés, aucune de ces deux structures n'est particulièrement stabilisée par rapport au système contenant un Cr isolé. En effet, la différence d'énergie entre la somme des énergies des supercellules ( $S_1 + S_3$ ) et deux fois l'énergie de la supercellule  $S_2$  vaut 0.5 meV. Si on ne tient pas compte

du fait que l'énergie de la supercellule contenant deux atomes de chrome couplés anti-ferromagnétiquement est probablement inférieure à l'énergie de la supercellule contenant deux atomes de chrome couplés ferromagnétiquement, la répartition des ions Cr dans le corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dopé se produit de façon statistique. Nous ne disposons donc pas d'un modèle satisfaisant pour expliquer le comportement magnétique étrange des rubis (cf. 8.5.1).

## 8.6 Conclusion

Nous avons étudié les variations des distances  $R_{\text{Cr-O}}(x)$ , du champ cristallin  $\Delta(x)$  et du paramètre de Racah  $B(x)$  en fonction de la concentration en chrome  $x$  dans les composés  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ , à  $T=300$  K sous  $P=1$  bar. Une étude similaire est en cours concernant les variations des distances  $R_{\text{Cr-O}}(P)$ , du champ cristallin  $\Delta(P)$  et du paramètre de Racah  $B(P)$  en fonction de la pression  $P$  sur  $\text{Cr}_{0.07}\text{Al}_{1.93}\text{O}_3$ . En effet, l'évolution du paramètre de champ cristallin en fonction de la pression  $P$  et de la concentration  $x$  en chrome de  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$  n'est pas cohérente selon la littérature. Poole [154, 155] affirme ainsi que la variation du champ cristallin  $\Delta(x)$  en fonction de la concentration  $x$  de  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$  obéit à une loi du type  $r^2(x)\Delta(x) = \text{constante}$  où  $r(x)$  est la distance Cr-O en fonction de la concentration  $x$ , et que la variation du champ cristallin  $\Delta(P)$  en fonction de la pression  $P$  obéit à une loi du type  $r^5(P)\Delta(P) = \text{constante}$  où  $r(P)$  est la distance Cr-O en fonction de la pression  $P$ . Ces résultats sont en contradiction avec une loi proposée par la théorie du champ cristallin  $\Delta \propto f(R_{\text{Cr-O}}(x))$  où la distance Cr-O notée  $R_{\text{Cr-O}}(x) = g(P, T, x)$  est une fonction de  $P$ ,  $T$  et  $x$ <sup>58</sup>. En effet, l'origine de la variation des distances Cr-O ( $P$  ou  $x$ ) semble avoir une influence sur la fonction  $f$ . L'étude présentée dans cette section rend plus cohérente la variation du champ cristallin  $\Delta$  avec  $R_{\text{Cr-O}}(x)$ . En effet, on peut tracer sur la même figure (figure 8.15) les variations de  $\ln(\frac{\Delta_P}{\Delta_{P=1\text{bar}}})$  et  $\ln(\frac{\Delta_x}{\Delta_{\text{ruby}}})$  en fonction de  $\ln(\frac{R_0}{R_{\text{Cr-O}}})$  à partir des résultats de ce chapitre pour la dépendance en  $x$  des distances Cr-O dans la solution solide  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , de Reinen [162] pour la dépendance en  $x$  du champ cristallin, de Duclos *et al.* [52] pour la dépendance en pression du champ cristallin dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ ), et de Duan *et al.* [51] pour la dépendance en pression des distances Cr-O dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ ). Les distances données par Duan *et al.* sont extraites d'un calcul *ab initio*. Pour réaliser la figure 8.15, on a retenu la valeur  $R_0 = 1.96$  Å pour les distances Cr-O dans le rubis ( $P=1$  bar). Sur la figure 8.15, on voit que les variations du champ cristallin en fonction de la pression ou de la concentration en chrome suivent une loi en  $R^{-n}$  (l'équation 8.6 s'écrit avec  $n = 5$  dans un modèle de charges ponctuelles). La pente des droites représentant les variations de  $\ln(\frac{\Delta_x}{\Delta_{\text{ruby}}})$  et  $\ln(\frac{\Delta_P}{\Delta_{P=1\text{bar}}})$  en fonction de  $\ln(\frac{R_0}{R_{\text{Cr-O}}})$  est supérieure à 5 : l'évolution du paramètre  $\Delta$  est sans doute aussi liée à des modifications de covalence de la liaison Cr-O dans la solution solide  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ .

La couleur rouge du rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ ) et verte de l'eskolaïte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) est due principalement au champ cristallin ( $\Delta$ ) et à la covalence de la liaison Cr-O. La position de la bande d'absorption est due pour 65% à la valeur de  $\Delta$  et pour 35% à la valeur du

<sup>58</sup>Dans l'hypothèse où les ligands sont des charges ponctuelles, la théorie du champ cristallin affirme que  $\Delta \propto \frac{1}{(R_{\text{Cr-O}}(x))^5}$ .



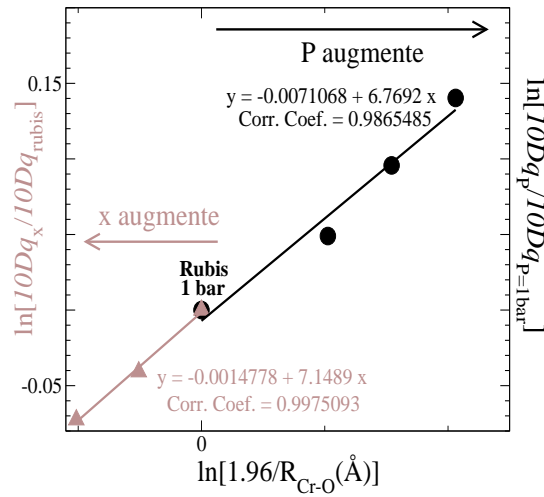


FIG. 8.15: Variations de  $\ln\left(\frac{\Delta P}{\Delta_{P=1\text{bar}}}\right)$  et  $\ln\left(\frac{\Delta_x}{\Delta_{\text{ruby}}}\right)$  en fonction de  $\ln\left(\frac{R_0}{R_{\text{Cr-O}}}\right)$ . On a retenu la valeur  $R_0 = 1.96 \text{ \AA}$  pour les distances Cr-O dans le rubis ( $P=1 \text{ bar}$ ). Nos mesures sont représentées par des triangles et les résultats de la référence [52] sont représentées par des cercles.

paramètre de Racah  $B$ . Le couplage Cr-Cr dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  joue un rôle dans la covalence de la liaison Cr-O par l'élargissement de la bande  $3d$ . L'étude de l'origine de la différence de couleur entre l'émeraude verte ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ) et le rubis rouge ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) est intéressante (cf. chapitre 9), car la concentration de chrome dans ces deux composés est du même ordre de grandeur (quelques centaines de ppm), et si faible que les couplages Cr-Cr sont sans doute absents, et ne contribuent pas au processus de coloration.

# Chapitre 9

## Influence de la matrice sur la couleur : le rubis rouge ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) et l'émeraude verte ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ )

La couleur rouge du rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) et la couleur verte de l'émeraude ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ) sont dues à la même impureté chrome, avec le même degré d'oxydation (+III), dans un site octaédrique similaire (la symétrie exacte du site du chrome est  $C_3$  pour le rubis et  $D_3$  pour le béryl). Quelle est alors l'origine de la différence de couleur entre le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) et l'émeraude ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ) ? Est-elle due à une différence géométrique entre les deux sites (distances Cr-O différentes) comme le prétendent les références [137, 189], ou bien à une liaison Cr-O plus covalente dans l'émeraude ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ) que dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) [1] ?

Pour répondre à ces questions, la détermination de la structure locale précise autour du chrome est essentielle. Nous avons adopté pour l'émeraude le type d'approche expérimentale, par spectroscopie d'absorption des rayons X, que nous avons mis en œuvre pour déterminer la structure locale autour du chrome et du fer dans le corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Deux échantillons de  $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$  ont été étudiés. Le premier échantillon est un cristal synthétique, qui nous a été prêté par A. Cheilletz, du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimique (CRPG, Vandœuvre-lès-Nancy, France). Il a été synthétisé par voie hydrothermale. Cette technique est utilisée depuis les années 1960. Elle consiste à dissoudre à haute température et haute pression des sels d'aluminium, de béryllium, de silicium et de chrome dans une solution aqueuse acide. Ceci conduit à une lente cristallisation. Cet échantillon synthétique contient uniquement du chrome (environ 1200 ppm en chrome atomique). Il a une forme allongée selon l'axe optique. Le second échantillon est une émeraude naturelle, qui contient du vanadium, du fer et du chrome (environ 200 ppm de chaque impureté atomique). Il a la forme caractéristique des cristaux de béryl, c'est-à-dire une forme de cylindre à base hexagonale. Là aussi, l'axe optique est l'axe du cylindre. Les expériences d'absorption des rayons X au seuil K du chrome dans ces deux échantillons ont été réalisées au cours d'une campagne de mesures en 2002 sur la ligne ID12 (ESRF, Grenoble) selon le protocole expliqué dans la partie II, section 3.1 (page 37). Les spectres au seuil K du chrome ont été reconstruits selon la méthode rappelée

dans la partie II, section 4.2 (page 49). Parallèlement à ces expériences, une approche plus théorique a été adoptée, par des calculs *ab initio* (section 5.1 page 64 du chapitre 5 de la partie III).

Ce chapitre est organisé de la façon suivante. Dans la section 9.1, l'environnement local autour du chrome dans l'émeraude est déterminé par l'analyse du spectre EXAFS au seuil K du chrome. Dans la section 9.2, ces résultats expérimentaux sont confrontés à un calcul de la structure par minimisation d'énergie. Dans la section 9.3, les résultats de l'interprétation des spectres XANES au seuil K du chrome sont en phase avec ceux obtenus sur le site du chrome dans le rubis.

## 9.1 Analyse EXAFS au seuil K du chrome dans l'émeraude

Les spectres isotropes et dichroïques d'absorption de rayons X aux seuils K du chrome dans l'émeraude synthétique ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ) sont présentés sur la figure 9.1.

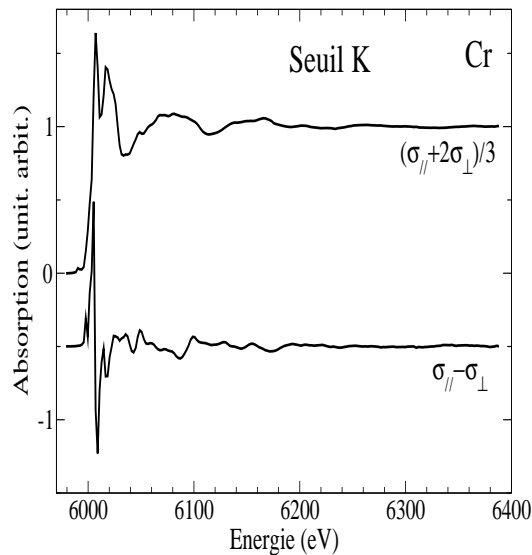


FIG. 9.1: Spectres d'absorption de rayons X isotrope et dichroïque au seuil K du chrome dans l'émeraude ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ).

Le site du chrome dans le béryl a pour symétrie  $3C_2$ . Les six atomes d'oxygène de la sphère de coordination du chrome sont donc à la même distance de l'atome de chrome central. De plus, l'angle entre l'axe de symétrie 3 et les 6 liaisons Cr-O est le même. L'analyse du seul signal isotrope suffit pour obtenir la distance Cr-O dans l'émeraude. L'information supplémentaire que pourrait nous apporter l'analyse du signal dichroïque est l'angle entre l'axe de symétrie 3 et une liaison Cr-O.

**Analyse du signal isotrope** Le signal isotrope est analysé de la même façon que dans le paragraphe 7.1.1 (page 120). Le domaine en  $k$  utilisé pour la transformée de Fourier est  $2.45\text{-}9.85 \text{ \AA}^{-1}$ . Les fonctions EXAFS ont été pondérées par  $k^3$ . La stratégie adoptée pour le fit est la suivante : dans un premier temps, on a isolé la contribution des voisins oxygène seulement <sup>59</sup>, dans un deuxième temps, on a considéré l'ensemble des trois couches constituées des voisins oxygène, béryllium et silicium. Dans la suite, seuls les résultats correspondant à ce deuxième fit sont présentés (voir tableau 9.1 et figure 9.2 à gauche).

	$R$ (Å)	$\sigma$ (Å)	$N$	$\Delta E_0$ (eV)
Cr-O	1.97 <sub>5</sub>	0.04	5.11 ( $\simeq 6$ )	-0.69
Cr-Be	2.54	0.04	3.35 ( $\simeq 3$ )	4.48
Cr-Si	3.25	0.07	4.40 ( $\simeq 6$ )	8.35

TAB. 9.1: Résultats de l'analyse du spectre EXAFS isotrope de l'émeraude.

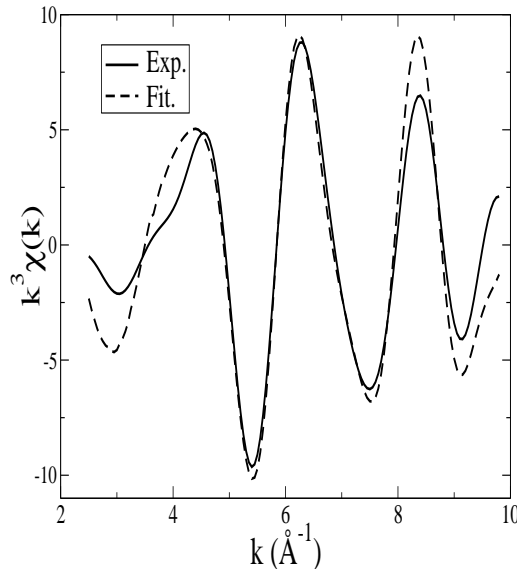


FIG. 9.2: Fit du signal EXAFS isotrope au seuil K du chrome dans l'émeraude ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ).

**Analyse du signal dichroïque** Les six distances Cr-O de la sphère de coordination du chrome sont égales, les contributions des premiers voisins (atomes d'oxygène) au dichroïsme sont exclusivement des effets angulaires (l'octaèdre formé par les six atomes d'oxygène est distordu, au sens où les angles O-Cr-O ne valent pas  $90^\circ$  ou  $180^\circ$ ). L'analyse de la couche correspondant à la contribution des voisins oxygène permettrait alors de déterminer l'angle O-Cr-O du site octaédrique distordu du chrome dans l'émeraude.

<sup>59</sup>Pour un fit avec une seule couche de voisins, la distance Cr-O est comprise entre  $1.97 \text{ \AA}$  et  $1.97_5 \text{ \AA}$ .

Ceci dit, le signal dichroïque dû à cette première couche de voisins a une faible amplitude par rapport à ceux des autres voisins. Il est possible que le premier pic de la transformée de Fourier du signal dichroïque contienne une partie des contributions des autres voisins, notamment des atomes de béryllium (ceux-ci contribuent fortement au signal dichroïque car ils se trouvent tous dans un plan passant par l'atome de chrome absorbeur et perpendiculaire à l'axe optique). La détermination de la distance Cr-O et de l'angle  $\theta$  entre l'axe optique et la liaison Cr-O est difficile. On a obtenu une valeur de 1.96 Å pour la distance Cr-O et une valeur de  $56.1^\circ$  pour l'angle  $\theta$  entre l'axe optique et la liaison Cr-O. Nous sommes très réservés sur la validité de la valeur de l'angle.

## 9.2 Détermination de la structure de l'émeraude par des calculs de minimisation d'énergie

Parallèlement à l'analyse EXAFS, qui nous a permis de mesurer les distances des premiers voisins de l'atome de chrome dans l'émeraude, un calcul de minimisation d'énergie (cf. section 5.1, page 64 du chapitre 5 de la partie III) a été effectué pour calculer l'environnement autour du chrome dans l'émeraude ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ).

Ce calcul nous a permis de faire relaxer un système ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ) vers l'état fondamental, et de déterminer les positions des atomes du système dans l'état final. La méthode utilisée est la même que pour les autres calculs de minimisation d'énergie (cf. pages 122, 143 et 173). Le tableau 9.2 indique les paramètres utilisés pour générer les *pseudopotentiels* utilisés.

élément	Al	O	Cr	Be	Si
états de cœur	1s	1s	1s	1s	1s
	2s		2s		2s
	2p		2p		2p
états de valence	3s (1.06)	2s (0.77)	3s (0.53)	2s (1.06)	3s (1.06)
	3p (1.06)	2p (0.77)	3p (0.90)	2p (1.06)	3p (1.06)
	3d (1.06)		3d (0.90)		3d (1.06)
conf. élec.	$3s^2 3p^0 3d^0$	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^6 3d^3$	$2s^{0.2} 2p^0$	$3s^2 3p^1 3d^{0.5}$

TAB. 9.2: Paramètres utilisés pour générer les *pseudopotentiels*. Entre parenthèses sont indiqués les rayons de coupure, en Å.

Le système de départ est une supercellule construite sur les vecteurs  $\vec{a}_H, \vec{b}_H, \vec{c}_H$  ( $\vec{a}_H, \vec{b}_H, \vec{c}_H$  sont les vecteurs de la cellule hexagonale unitaire). Elle contient 58 atomes : 1 atome de chrome situé initialement exactement à la place d'un atome d'aluminium de la structure, 3 atomes d'aluminium, 6 atomes de béryllium, 12 atomes de silicium et 36 atomes d'oxygène. Les constantes de réseau sont :  $a_H = b_H = 9.21$  Å, et  $c_H = 9.19$  Å. Initialement, les atomes ont été placés dans les positions détaillées dans les tableaux 9.3 et 9.4 pour les atomes d'aluminium, de béryllium, de silicium et d'oxygène.

La dégénérescence de spin imposée sur l'atome de chrome est  $2S + 1 = 4$  pour  $\text{Cr}^{3+}$  ( $[\text{Ar}]3d^3, S = \frac{3}{2}$ ). La zone de Brillouin a été échantillonnée au point  $\Gamma$ , qui est représentatif

O(1)	$x, y, z$	$\bar{y}, x - y, z$	$\bar{x} + y, \bar{x}, z$	$\bar{x}, \bar{y}, z$	$y, \bar{x} + y, z$	$x - y, x, z$
	$y, x, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$x - y, \bar{y}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$\bar{x}, \bar{x} + y, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$\bar{y}, \bar{x}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$\bar{x} + y, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$x, x - y, \bar{z} + \frac{1}{2}$
	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	$y, \bar{x} + y, \bar{z}$	$x - y, x, \bar{z}$	$x, y, \bar{z}$	$\bar{y}, x - y, \bar{z}$	$\bar{x} + y, \bar{x}, \bar{z}$
	$\bar{y}, \bar{x}, z + \frac{1}{2}$	$\bar{x} + y, y, z + \frac{1}{2}$	$x, x - y, z + \frac{1}{2}$	$y, x, z + \frac{1}{2}$	$x - y, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$	$\bar{x}, \bar{x} + y, z + \frac{1}{2}$
O(2)	$x, y, 0$	$\bar{y}, x - y, 0$	$\bar{x} + y, \bar{x}, 0$	$\bar{x}, \bar{y}, 0$	$y, \bar{x} + y, 0$	$x - y, x, 0$
	$y, x, \frac{1}{2}$	$x - y, \bar{y}, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, \bar{x} + y, \frac{1}{2}$	$\bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2}$	$\bar{x} + y, y, \frac{1}{2}$	$x, x - y, \frac{1}{2}$
Be	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$
Al	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}$	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}$		
Si	$x, y, 0$	$\bar{y}, x - y, 0$	$\bar{x} + y, \bar{x}, 0$	$\bar{x}, \bar{y}, 0$	$y, \bar{x} + y, 0$	$x - y, x, 0$
	$y, x, \frac{1}{2}$	$x - y, \bar{y}, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, \bar{x} + y, \frac{1}{2}$	$\bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2}$	$\bar{x} + y, y, \frac{1}{2}$	$x, x - y, \frac{1}{2}$

 TAB. 9.3: Positions initiales des atomes de la cellule, dans le système hexagonal. Les valeurs des paramètres  $x, y, z$  utilisés sont précisés dans le tableau 9.4.

	$x$	$y$	$z$
Si	0.33	0.10	0
O(1)	0.19	0.21	0
O(2)	0.42	0.13	0.14 <sub>5</sub>

 TAB. 9.4: Valeurs des paramètres  $x, y, z$  déterminant les positions initiales des atomes de la cellule.

du système puisque la supercellule est grande (675.16 Å<sup>3</sup>) et contient 58 atomes. A la fin du calcul, les forces s'exerçant sur les atomes sont inférieures à 26 meV/Å (elles étaient inférieures à 39 meV/Å dans le cas de la relaxation autour du chrome dans le rubis (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>)). Les fonctions d'onde et la densité de charge sont exprimées sous forme d'onde planes avec un cutoff de 1088 eV et de 4352 eV respectivement. Les distances Cr-O, Cr-Be et Cr-Al déduites de ce calcul sont présentées dans le tableau 9.5. Elles sont en accord avec les distances déduites de l'analyse EXAFS. Le calcul nous donne aussi une valeur de l'angle  $\theta$  entre l'axe d'ordre 3 et une liaison Cr-O de la sphère de coordination du chrome :  $\theta = 61^\circ$ .

En plus de la comparaison directe des distances Cr-O, Cr-Be et Cr-Si données par l'analyse EXAFS et par le calcul, nous avons comparé les signaux EXAFS  $k^3\chi(k)$  expérimental et calculé en utilisant le code FEFF8 à partir du modèle structural donné par le calcul (cf. figure 9.3). Le modèle structural utilisé pour le calcul est en phase avec les résultats expérimentaux.

La relaxation autour du chrome dans le béryl est locale. Les distances Cr-Be (2.54 Å (exp.) ou 2.70 Å (calc.)) et Cr-Si (3.25 Å (exp.) ou 3.31 Å (calc.)) dans l'émeraude sont similaires aux distances Al-Be (2.66 Å) et Al-Si (3.26 Å) dans le béryl. L'angle  $\theta$  entre l'axe optique et la liaison Cr-O est légèrement plus grand dans l'émeraude (61°) que dans le béryl (59.5°). La valeur de cet angle s'écarte de la valeur de 54.7° déterminant un site octaédrique parfait<sup>60</sup>.

On note que la distance Cr-Be déterminée par l'analyse EXAFS (2.54 Å) est assez

<sup>60</sup>Pour un octaèdre parfait, l'angle  $\theta$  est tel que  $\cos\theta = \frac{1}{\sqrt{3}}$  soit  $\theta = 54.7^\circ$ .

	$\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$	$\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ isotrope	$\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ calcul
Cr-O	1.90	1.97 <sub>5</sub>	1.99
Cr-Be	2.66	2.54	2.70
Cr-Si	3.26	3.25	3.31
$\theta$	59.5 °		61 °

TAB. 9.5: Distances (en Å) Cr-O, Cr-Al et Cr-Si dans le béryl et dans l'émeraude. On donne aussi l'angle  $\theta$  entre l'axe optique et la liaison AlO (pour le béryl) et Cr-O (pour l'émeraude). Les distances dans l'émeraude sont issues de l'analyse des spectres EXAFS isotrope et dichroïque et du calcul de minimisation d'énergie.

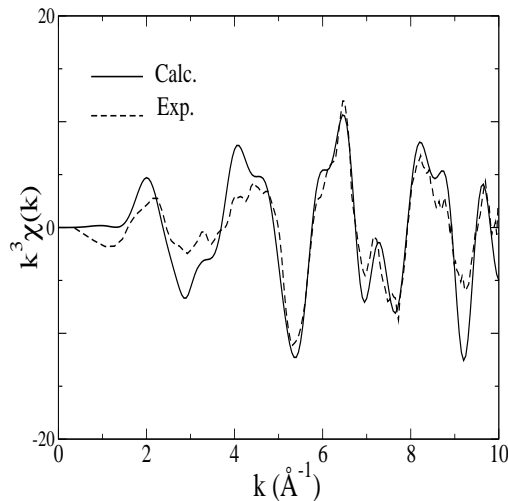


FIG. 9.3: Comparaison des signaux EXAFS  $k^3\chi(k)$  isotropes expérimentaux et calculés à partir du modèle structural donné par le calcul de minimisation d'énergie.

différente de la distance Cr-Be donnée par le calcul (2.70 Å). Le béryllium a une amplitude de rétrodiffusion assez faible, la distance Cr-Be n'est pas évidente à déterminer très précisément. Le site du chrome dans l'émeraude déterminé par le calcul est légèrement plus grand (la distance Cr-O calculée est 1.99 Å) que celui donné par l'analyse EXAFS (la distance Cr-O extraite est 1.97<sub>5</sub> Å). Ceci dit, dans les deux cas, la distance Cr-O dans l'émeraude est nettement plus grande que la distance Cr-O dans le béryl (1.90 Å).

### 9.3 Interprétation des spectres XANES du chrome dans l'émeraude

L'analyse EXAFS et les calculs *ab initio* nous ont fourni beaucoup d'information sur l'environnement autour du chrome dans l'émeraude. L'analyse des spectres XANES nous permet de confirmer les résultats précédents.

Les spectres expérimentaux au seuil K du chrome dans les émeraudes ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ )

naturelle et synthétique sont présentés sur la figure 9.4. Ces spectres sont identiques pour les deux composés, l'environnement autour du chrome dans les deux échantillons est le même.

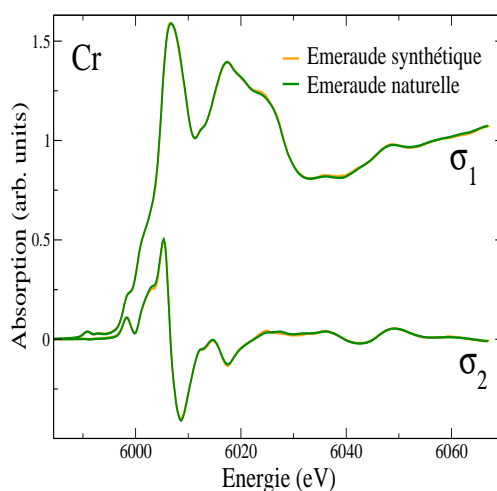


FIG. 9.4: Spectre XANES (signaux  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$ ) de l'émeraude synthétique (gris) et de l'émeraude naturelle (noir). Les spectres de l'émeraude synthétique et de l'émeraude naturelle sont superposés.

Pour extraire davantage d'informations de ces spectres, nous avons effectué des calculs pour tester différents modèles structuraux. La démarche suivie est la même que celle utilisée dans le cas des impuretés paramagnétiques. Deux modèles structuraux ont été utilisés :

- le modèle relaxé, donné par le calcul de relaxation de la supercellule  $1 \times 1 \times 1$  qui contient 58 atomes dont un atome de chrome (code CPMD),
- le modèle non relaxé, c'est-à-dire celui dont la structure est celle du béryl, un atome de chrome remplaçant exactement un atome d'aluminium du cristal.

L'analyse du spectre XANES est réalisée grâce aux calculs PARATEC présentés dans la partie III, section 5.3 (page 70). Les *pseudopotentiels* utilisés sont de type Troullier Martins [190], avec les caractéristiques du tableau 9.2. Le spectre XANES calculé est convolué par une lorentzienne  $L(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{\gamma^2 + E^2}$  de largeur à mi-hauteur (FWHM)  $2\gamma$ . Le paramètre  $2\gamma$  choisi est le même que celui utilisé pour le spectre au seuil K du chrome dans le rubis (cf. figure 7.7, page 126).

Sur la figure 9.5, on constate que le calcul utilisant le modèle relaxé reproduit mieux l'expérience que celui utilisant le modèle structural non relaxé. Sur le signal isotrope, les différences entre les deux calculs se situent vers 6000.5 eV, 6006.5 eV et 6024 eV. Sur le signal dichroïque, les différences sont particulièrement visibles vers 6025 eV. Ces calculs nous permettent de valider le modèle structural relaxé par rapport au modèle structural non relaxé.



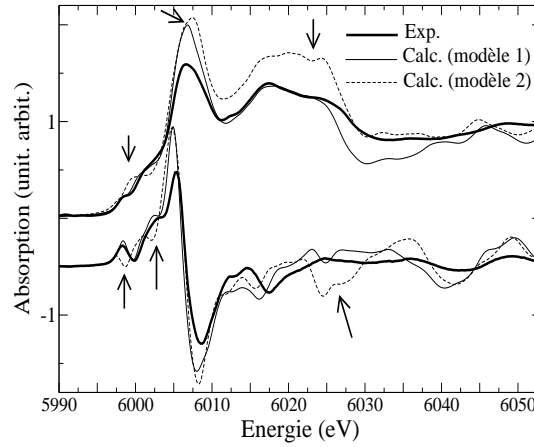


FIG. 9.5: Spectres XANES au seuil K du chrome dans l'émeraude ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ). Les calculs sont effectués dans l'approximation dipolaire électrique et comparés à l'expérience (en gras). Le modèle 1 (trait plein) est le modèle structural relaxé. Le modèle 2 (trait en pointillés) est le modèle structural non relaxé.

## 9.4 Conclusion

**Site du chrome dans l'émeraude** Comme dans le cas du rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ), le site du chrome dans l'émeraude ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ) est assez différent du site de l'aluminium dans le béryl ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$ ). En effet, la distance Cr-O dans l'émeraude est  $1.97_5 \text{ \AA}$ , la distance Al-O dans le béryl vaut  $1.90 \text{ \AA}$ . Comme dans le cas du rubis, le chrome en impureté dans le béryl impose sa sphère de coordination.

minéral	$\Delta$	$B$
rubis	2.24	0.080
émeraude	2.00	0.097

TAB. 9.6: Paramètres de champ cristallin ( $\Delta$ ) et paramètres de Racah ( $B$ ) dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) [162] et l'émeraude ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ) [30], en eV.

**Différence de couleur entre le rubis rouge et l'émeraude verte** Les sites du chrome dans le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) et dans l'émeraude ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ) sont assez similaires : la distance moyenne Cr-O dans le rubis est  $1.97 \text{ \AA}$ , elle vaut  $1.97_5$  dans le cas de l'émeraude ( $1.99 \text{ \AA}$  pour la distance Cr-O calculée). Cependant les couleurs des deux minéraux sont bien différentes. L'analyse des spectres optiques du rubis et de l'émeraude permet d'évaluer le paramètre de champ cristallin dans ces minéraux (voir tableau 9.6). La différence entre les paramètres de champ cristallin de l'émeraude et du rubis ( $2020 \text{ cm}^{-1}$ ) est plus grande que la différence entre les paramètres de champ cristallin du rubis et de l'eskolaïte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $1480 \text{ cm}^{-1}$ ). Les différences de distances entre l'émeraude ( $1.97_5 \text{ \AA}$ ) et l'eskolaïte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $1.98 \text{ \AA}$ ) sont faibles. On a vu que la variation de distance Cr-O

dans la solution solide  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  est tout juste suffisante pour expliquer la variation de champ cristallin de la solution solide. La variation de distance entre le rubis et l'émeraude est alors sans doute trop faible pour expliquer seule la différence du paramètre  $\Delta$  entre ces deux minéraux. La covalence de la liaison Cr-O joue sans doute un rôle non négligeable sur la couleur. Les électrons de la liaison Cr-O de l'émeraude sont plus délocalisés que dans le rubis (la liaison est plus covalente). L'analyse des seuils  $L_{2,3}$  du chrome dans  $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$  permettrait peut-être de quantifier une éventuelle variation de la nature de la liaison Cr-O dans l'émeraude.

On a montré clairement que contrairement aux idées reçues, la variation de la distance Cr-O ne peut pas à elle seule expliquer la variation du champ cristallin  $\Delta$ . On a vu sur l'exemple de la solution solide  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (cf. chapitre 8) que la variation de ce paramètre de champ cristallin  $\Delta$  ne contribue que partiellement au changement de couleur. La conclusion la plus importante de ce chapitre est donc que la variation de la distance Cr-O ne peut expliquer seule la variation de couleur entre le rubis et l'émeraude.



# Conclusion générale

L'analyse des spectres d'absorption des rayons X aux seuils K des différentes impuretés contenues dans les minéraux allochromatiques nous a permis d'obtenir des informations structurales et électroniques sur l'environnement autour de ces impuretés.

Nous avons évoqué les difficultés expérimentales liées à la présence des pics de diffraction sur les spectres et les difficultés d'interprétation des spectres dans la région proche du seuil. Nous avons montré comment la technique de rotation utilisée pour enregistrer les spectres d'absorption permettait de se débarrasser des pics de diffraction. L'adaptation de cette méthode au cas particulier du XANES permet d'enregistrer des spectres plus rapidement qu'avec la méthode initiale, si l'on dispose des spectres EXAFS correspondants. Cela permettra peut-être une étude plus systématique des spectres XANES dichroïques au seuil K des éléments colorants dans les minéraux allochromatiques.

Nous avons montré aussi qu'une méthode de calcul fondée sur les codes de calcul de structure de bande permet de faire des analyses précises de spectres XANES et fournit notamment des informations structurales fines sur la structure des composés étudiés. La confrontation permanente des résultats expérimentaux et de ceux issus d'un calcul rend ces résultats très fiables.

Ces approches expérimentales et théoriques ont permis de corréler une propriété macroscopique (la couleur) et une propriété microscopique (la structure locale autour des impuretés dans les minéraux allochromatiques) :

- L'environnement local autour d'une impureté  $M^{3+}$  dans un cristal est similaire à l'environnement de cet ion M dans l'oxyde  $M_2O_3$  correspondant. La relaxation du cristal induite par l'introduction de l'impureté est très localisée autour de celle-ci.
- La couleur d'un minéral allochromatique ne dépend pas seulement de l'environnement cristallographique autour de l'impureté. On a vu que la covalence des liaisons créées entre cette impureté et les ions du cristal joue un grand rôle dans le processus de coloration.

Il reste cependant beaucoup de questions concernant l'explication de la couleur des minéraux allochromatiques. Le rôle des couplages entre ions paramagnétiques (paires Fe-Ti dans le saphir bleu ( $Al_2O_3:Fe-Ti$ ) et paires Cr-Cr dans  $Cr_2O_3$ ) doit être précisé. L'étude des préseuils K du titane dans le saphir rose ( $Al_2O_3:Ti^{3+}$ ) ou bleu ( $Al_2O_3:Fe-Ti$ ) permettrait peut-être de mettre en évidence expérimentalement les valences différentes du titane dans ces deux composés. La covalence de la liaison entre l'ion colorant et ses ligands semble avoir une influence sur le processus de coloration. Pour mettre ceci en évidence,

J. P. Itié projette d'enregistrer des spectres EXAFS en pression au seuil K du chrome dans la solution solide  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . L'analyse des seuils  $L_{2,3}$  du chrome dans l'émeraude  $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ , en comparaison de ceux du chrome dans le rubis  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ , permettrait peut-être de quantifier une éventuelle variation de la nature de la liaison Cr-O dans l'émeraude par rapport au rubis.

Concernant les calculs, une meilleure prise en compte du trou créé lors du processus d'absorption permettrait peut-être d'améliorer la position du préseuil par rapport au seuil (dans les approximations dipolaires et quadrupolaires électriques). En particulier, tenir compte de l'écrantage dynamique du trou de cœur serait une amélioration notable du calcul des spectres XANES. Un autre aspect du développement du code PARATEC serait d'implanter le calcul de l'interaction de couplage spin-orbite, afin de pouvoir interpréter les spectres d'absorption XMCD aux seuils K des éléments colorants dans le corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ou le béryl ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$ ).

Les méthodes d'analyse mises en place dans ce manuscrit pourraient aussi être utilisées à l'étude de la couleur du chrysobéryl ( $\text{BeO-Al}_2\text{O}_3$ ). Lorsque des impuretés chrome se substituent aux atomes d'aluminium de la structure, ce minéral incolore acquiert une couleur intermédiaire entre celle de l'émeraude (verte) et du rubis (rouge)<sup>61</sup> : il est alors appelé alexandrite ( $\text{BeAl}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ). L'étude de la structure locale autour du chrome est moins aisée que dans les cas envisagés dans ce manuscrit. Dans le chrysobéryl, les atomes d'aluminium occupent deux sites non équivalents. De plus, ce cristal est trichroïque (groupe d'espace  $Pmn$ ). L'étude comparée de la structure locale autour du chrome dans l'alexandrite, le rubis et l'émeraude sera une étape importante dans la corrélation de la couleur aux propriétés microscopiques : longueur, covalence de la liaison Cr-O.

---

<sup>61</sup>Les bandes d'absorption optique sont situées à des positions intermédiaires entre celles de l'émeraude ( $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ) et celles du rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ).

# Annexe A

## Notations des représentations irréductibles de quelques groupes

On donne ici les correspondances entre les notations de Schönflies, de Koster *et al.* et de Butler pour les représentations irréductibles des groupes  $O$ ,  $D_3$  et  $C_{3v}$ .

$A_1$	$\Gamma_1$	0
$E'$	$\Gamma_6$	$\frac{1}{2}$
$T_1$	$\Gamma_4$	1
$U'$	$\Gamma_8$	$\frac{3}{2}$
$E$	$\Gamma_3$	2
$T_2$	$\Gamma_5$	$\tilde{1}$
$E''$	$\Gamma_7$	$\tilde{\frac{1}{2}}$
$A_2$	$\Gamma_2$	0

TAB. A.1: Représentations irréductibles du groupe  $O$ .

$A_1$	$\Gamma_1$	0
$E'$	$\Gamma_4$	$\frac{1}{2}$
$A_2$	$\Gamma_2$	0
$E$	$\Gamma_3$	1
$E''$	$\Gamma_5$	$\frac{3}{2}$
	$\Gamma_6$	$-\frac{3}{2}$

TAB. A.2: Représentations irréductibles du groupe  $C_{3v}$  et  $D_3$ .

Dans le texte, la parité est indiquée par les indices  $u$  et  $g$  pour la notation de Schönflies et par les exposants  $+$  et  $-$  pour les notations de Koster *et al.* et de Butler.



# Annexe B

## Mots-clés utiles pour le calcul de la section efficace d'absorption avec le code PARATEC

Le code PARATEC a été initialement développé pour effectuer des calculs du type minimisation d'énergie, calcul de structure de bande... Il est fondé sur le code d'ondes planes développé par J.L. Martins (1990). B. Pfrommer a ensuite poursuivi le développement de ce code. Pour la partie *Total Energy*, les utilisateurs potentiellement intéressés doivent contacter D. Raczkowski ([dbraczkowski@lbl.gov](mailto:dbraczkowski@lbl.gov)) ou A. Canning ([canning@nersc.gov](mailto:canning@nersc.gov)). L'équipe de F. Mauri a ensuite développé le calcul de la RMN, du gradient de champ électrique et de la spectroscopie XANES. Les utilisateurs potentiellement intéressés par le calcul RMN doivent contacter F. Mauri ([mauri@lmcp.jussieu.fr](mailto:mauri@lmcp.jussieu.fr)) ou D. Cabaret ([cabaret@lmcp.jussieu.fr](mailto:cabaret@lmcp.jussieu.fr)) pour le calcul de spectres XANES.

Dans cette annexe, je présente les mots-clés à indiquer dans le fichier d'entrée du code PARATEC, pour effectuer un calcul de spectre XANES. Ce calcul se déroule en 2 étapes :

- Calcul de la densité de charge autocohérente de la supercellule en incluant un trou sur l'atome absorbeur. Les paramètres utilisés dans cette partie sont décrits sur la page

<http://www.nersc.gov/projects/paratec/>

- Calcul du spectre XANES.

**Je détaille ici uniquement les paramètres spécifiques au calcul de la section efficace d'absorption.**

Les fichiers d'entrée sont :

- le fichier d'entrée principal décrivant le type de calcul à effectuer. Ce fichier s'appelle simplement `input`.
- les fichiers binaires des *pseudopotentiels* de chaque atome de la supercellule. Ils



sont habituellement nommés `atom_POT.DAT`, où `atom` désigne le symbole chimique de l'atome correspondant. Le fichier binaire du *pseudopotentiel* de l'atome absorbeur (avec un trou sur la couche  $1s$  en général) est habituellement nommé `atom-abs_POT.DAT`, où `atom-abs` désigne le symbole chimique de l'atome  $Z-1$  correspondant (l'atome absorbeur a pour numéro atomique  $Z$ )<sup>62</sup>.

- le fichier binaire du *pseudopotentiel* de l'atome absorbeur (sans trou sur la couche  $1s$ ). Il est habituellement nommé `atom-abs_CORE.DAT`, où `atom-abs` désigne le symbole chimique de l'atome  $Z-1$  correspondant (l'atome absorbeur a pour numéro atomique  $Z$ ).
- le fichier des fonctions d'onde *all electron* pour l'atome absorbeur (`atom-abs_AEPS.DAT`), où `atom-abs` désigne le symbole chimique de l'atome  $Z-1$  correspondant (l'atome absorbeur a pour numéro atomique  $Z$ ).
- le fichier binaire `CD` contenant la densité de charge, résultat de la première étape du calcul.
- le fichier binaire `EIG` contenant le niveau de Fermi et les valeurs propres, résultat de la première étape du calcul.

En sortie, on a :

- le fichier de sortie contenant les détails sur le déroulement du calcul. Ce fichier s'appelle simplement `OUT`.
- le fichier `FRAC` contenant les coefficients  $a_i$  et  $b_i$  de la base de Lanczos (cf. équation 5.22, page 77) utiles pour calculer le spectre XANES (par la fraction continue, cf. équation 5.23 page 78).
- le fichier `xanes.dat` contenant le spectre XANES. Dans le cas d'un calcul dipolaire, ce fichier contient 5 colonnes (énergie, section efficace totale, section efficace selon  $x$ , section efficace selon  $y$ , section efficace selon  $z$ ). Dans le cas d'un calcul quadrupolaire électrique, ce fichier contient 2 colonnes (énergie, section efficace).

Pour un calcul de spectre XANES, il faut indiquer au début du fichier `input` :

```
begin pw_jobs
pw_job xanes
end pw_jobs
```

Les mots-clés du calcul sont regroupés en trois thèmes :

- **Mots-clés définissant le type de calcul XANES.**
  - L'atome absorbeur doit être précisé. Pour séparer l'atome absorbeur des autres atomes (mêmes éléments chimiques) de la supercellule<sup>63</sup>, on peut appeler l'atome absorbeur `V` (vanadium)<sup>64</sup>. On associera à l'atome absorbeur `V` le *pseudopotentiel* du titane généré avec un trou sur l'orbitale de cœur  $1s$  (`V_POT.DAT` et `V_AEPS.DAT`),

<sup>62</sup>Voir le paragraphe *Mots-clés définissant le type de calcul XANES* pour plus de détails sur la convention utilisée concernant l'atome absorbeur.

<sup>63</sup>Cela se produit si l'atome absorbeur n'est pas une impureté de la structure.

<sup>64</sup>Cet atome n'est évidemment pas du vanadium. C'est un atome de titane, il est désigné par le numéro atomique  $Z-1$ , où  $Z$  est le numéro atomique de l'atome absorbeur.

---

ainsi que le *pseudopotential* du titane généré sans trou sur l'orbitale de cœur 1s (V\_CORE.DAT). La maille unitaire TiO<sub>2</sub> est donc décrite comme suit dans le fichier input :

```
begin coordinates
newtype V
#absorbing Ti atom, named V
coord 0.0 0.0 0.0
newtype Ti
coord 0.5 0.5 0.5
#classical Ti atom
newtype O
coord 0.3053 0.3053 0.0
coord 0.6947 0.6947 0.0
coord 0.1947 0.8053 0.5
coord 0.8053 0.1947 0.5
end coordinates
```

- Le mot-clé `absorbing_atom_type` désigne le rang de l'atome absorbeur dans la description de la maille (numéro du `newtype` correspondant). Dans l'exemple ci-dessus, `absorbing_atom_type` vaut 1.
- Le mot-clé `Kedge_atom_type` indique le type d'élément chimique de l'atome absorbeur. Dans l'exemple ci-dessus, `Kedge_atom_type` vaut 2.
- Le choix de faire un calcul dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique ou quadrupolaire électrique est géré par le mot-clé `angular_momentum`. Si le paramètre `angular_momentum` vaut 1 (sa valeur par défaut), alors le calcul est effectué dans l'approximation dipolaire électrique. Le terme quadrupolaire électrique est calculé si le terme `angular_momentum` vaut 2. Dans ce cas, on doit préciser les directions du vecteur polarisation et du vecteur d'onde (à la suite) grâce au mot-clé `polar_k_vectors`. Par exemple, pour un calcul avec la polarisation des rayons X selon [100] et le vecteur propagation selon [010], on écrira :  
`polar_k_vectors 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0`
- **Mots-clés de convergence du XANES.**  
Les coefficients  $a_i$  et  $b_i$  de la fraction continue (équation 5.23, page 78) sont calculés jusqu'à atteindre la convergence de la fraction continue<sup>65</sup>. On vérifie la convergence sur le spectre, entre les bornes `xanes_min_energy` et `xanes_max_energy`, tous les `nb_of_iterations` pas, avec la précision `xanes_error`. On notera que la convergence dépend aussi de la valeur de  $\gamma$  intervenant dans l'expression de la fraction continue. Cette valeur est donnée par le mot-clé `broadening_parameter`.
  - `xanes_min_energy` est donné en rydberg. Sa valeur par défaut est -1.0d0.
  - `xanes_max_energy` est donné en rydberg. Sa valeur par défaut est 3.0d0.
  - `nb_of_iterations`. Sa valeur par défaut est 20.
  - `xanes_error`. Sa valeur par défaut est 1.0d-5.

---

<sup>65</sup>On admet que la fraction continue est convergée avec un nombre de vecteurs  $n_{vec}$  s'il n'y a pas de différences entre deux spectres XANES calculés avec  $n_{vec}$  et  $n'_{vec}$  où  $n'_{vec} > n_{vec}$ .

- `nb_of_energy_points` est le nombre de points calculés sur le spectre XANES, dans le domaine défini entre `xanes_min_energy` et `xanes_max_energy`. Sa valeur par défaut est 1000.
- **Mots-clés pour le calcul final du spectre XANES**, conditionnant les valeurs données dans `xanes.dat`
  - `final_broadening_parameter` : valeur de  $\gamma$  de la fraction continue (permettant de convoluer le spectre XANES). Sa valeur par défaut est `7.0d-2`.
  - Le spectre XANES est calculé dans le domaine entre 0 rydberg et `final_xanes_max_energy` rydberg, où le zéro correspond à l'énergie du niveau de Fermi. Sa valeur par défaut est `5.0d0`.
  - `final_nb_of_energy_points` est le nombre de points calculés sur le spectre XANES. Sa valeur par défaut est 1000.
  - Le mot-clé `only_xanes_plot` est très utile. Si sa valeur est zéro, le code construit la base de Lanczos et crée les fichiers `FRAC` et `xanes.dat` avec les paramètres finaux qu'on vient de décrire. Si on a déjà effectué une première fois un calcul XANES, et qu'on veut utiliser la même base de Lanczos pour un autre calcul avec une convolution différente ou avec un domaine en énergie différent, il n'est pas nécessaire de recalculer les coefficients  $a_i$  et  $b_i$  de la fraction continue. On donne simplement la valeur 1 au paramètre `only_xanes_plot`.

# Annexe C

## Expressions de $\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r}$ et $(\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r})(\hat{k} \cdot \mathbf{r})$ en fonction des harmoniques sphériques

### Expressions des harmoniques sphériques

Les expressions des harmoniques sphériques  $Y_{\ell=1}^m(\hat{r})$  sont rappelées dans un repère sphérique et cartésien (cf. figure C.1). Le vecteur  $\hat{u} = \overrightarrow{OM}$  de norme égale à un, a pour coordonnées  $(1, \theta, \phi)$  dans un repère sphérique, ou  $(u_x, u_y, u_z)$  dans un repère cartésien.

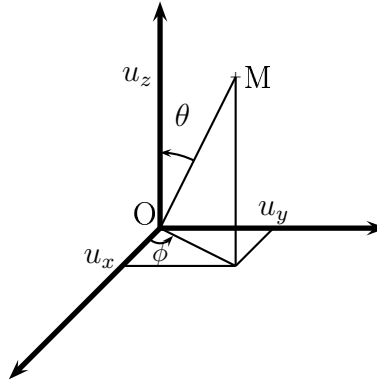


FIG. C.1: Correspondances entre un repère sphérique et un repère cartésien.

$$\begin{aligned}
 Y_1^1(\hat{u}) &= -\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{2}}\sin\theta e^{i\phi} = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{2}}(u_x + iu_y) \\
 Y_1^{-1}(\hat{u}) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{2}}\sin\theta e^{-i\phi} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{2}}(u_x - iu_y) \\
 Y_1^0(\hat{u}) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}u_z
 \end{aligned}$$

### Expression du produit scalaire $\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r}$

Le produit scalaire  $\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r}$  s'écrit :

$$\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} = \epsilon_x x + \epsilon_y y + \epsilon_z z \quad (\text{C.1})$$

où  $\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z$  (resp.  $x, y, z$ ) sont les coordonnées du vecteur unitaire  $\epsilon$  (resp. du vecteur  $\mathbf{r}$ ) dans un repère cartésien.

Or les composantes  $u_x, u_y$  et  $u_z$  d'un vecteur de norme un s'écrivent en fonction des harmoniques sphériques :

$$\begin{aligned} u_x &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sqrt{\frac{1}{2}} (-Y_1^1(\hat{u}) + Y_1^{-1}(\hat{u})) \\ u_y &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sqrt{\frac{1}{2}} i (Y_1^1(\hat{u}) + Y_1^{-1}(\hat{u})) \\ u_z &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0(\hat{u}) \end{aligned}$$

Le produit scalaire  $\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r}$  devient :

$$\begin{aligned} \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} &= \frac{4\pi}{3} r \left[ \frac{1}{2} (-Y_1^1(\hat{\epsilon}) + Y_1^{-1}(\hat{\epsilon})) (-Y_1^1(\hat{r}) + Y_1^{-1}(\hat{r})) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} (Y_1^1(\hat{\epsilon}) + Y_1^{-1}(\hat{\epsilon})) (Y_1^1(\hat{r}) + Y_1^{-1}(\hat{r})) \right. \\ &\quad \left. + Y_1^0(\hat{\epsilon}) Y_1^0(\hat{r}) \right], \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

soit

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

### Expression du produit $(\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r})(\hat{k} \cdot \mathbf{r})$

À partir des expressions des produits scalaires  $\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r}$  et  $\hat{k} \cdot \mathbf{r}$ , on peut écrire le produit  $(\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r})(\hat{k} \cdot \mathbf{r})$  :

$$(\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r})(\hat{k} \cdot \mathbf{r}) = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 r^2 \left[ \sum_{\lambda} (-1)^{\lambda} Y_1^{-\lambda}(\hat{\epsilon}) Y_1^{\lambda}(\hat{r}) \right] \left[ \sum_{\mu} (-1)^{\mu} Y_1^{-\mu}(\hat{k}) Y_1^{\mu}(\hat{r}) \right]. \quad (\text{C.4})$$

Le produit de deux harmoniques sphériques du type  $Y_1^{\lambda}(\hat{r}) Y_1^{\mu}(\hat{r})$  peut s'écrire sous la forme (cf. équation A21 de la référence [25]) :

$$Y_1^{\lambda}(\hat{r}) Y_1^{\mu}(\hat{r}) = \sum_{\nu} C_{1\lambda 1\mu}^{2\nu} Y_2^{\nu}(\hat{r}) + C_{1\lambda 1\mu}^{00} Y_0^0(\hat{r}) \quad (\text{C.5})$$

où les  $C_{1\lambda 1\mu}^{2\nu}$  et  $C_{1\lambda 1\mu}^{00}$  sont des coefficients de Gaunt. Ils s'expriment en fonction des coefficients de Clebsh Gordan selon :

$$C_{b\beta c\gamma}^{a\alpha} = \sqrt{\frac{(2b+1)(2c+1)}{4\pi(2a+1)}} (b0c0|a0)(b\beta c\gamma|a\alpha). \quad (\text{C.6})$$

En particulier, ces coefficients sont nuls si  $\beta + \gamma \neq \alpha$ . On peut alors développer l'équation C.4 selon :

$$\begin{aligned}
(\hat{\epsilon}.\mathbf{r})(\hat{k}.\mathbf{r}) = & \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 r^2 [ Y_1^1(\hat{\epsilon})Y_1^1(\hat{k})C_{1-11-1}^{2-2}Y_2^{-2}(\hat{r}) + Y_1^1(\hat{\epsilon})Y_1^{-1}(\hat{k})C_{1-111}^{20}Y_2^0(\hat{r}) \\
& - Y_1^1(\hat{\epsilon})Y_1^0(\hat{k})C_{1-110}^{2-1}Y_2^{-1}(\hat{r}) + Y_1^{-1}(\hat{\epsilon})Y_1^1(\hat{k})C_{111-1}^{20}Y_2^0(\hat{r}) \\
& + Y_1^{-1}(\hat{\epsilon})Y_1^{-1}(\hat{k})C_{1111}^{22}Y_2^2(\hat{r}) - Y_1^{-1}(\hat{\epsilon})Y_1^0(\hat{k})C_{1110}^{21}Y_2^1(\hat{r}) \\
& - Y_1^0(\hat{\epsilon})Y_1^1(\hat{k})C_{1-110}^{2-1}Y_2^{-1}(\hat{r}) - Y_1^0(\hat{\epsilon})Y_1^{-1}(\hat{k})C_{1110}^{21}Y_2^1(\hat{r}) \quad (\text{C.7}) \\
& + Y_1^0(\hat{\epsilon})Y_1^0(\hat{k})C_{1010}^{20}Y_2^0(\hat{r}) ] \\
& + \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 r^2 [ + Y_1^1(\hat{\epsilon})Y_1^{-1}(\hat{k})C_{1-111}^{00}Y_0^0(\hat{r}) + Y_1^{-1}(\hat{\epsilon})Y_1^1(\hat{k})C_{111-1}^{00}Y_0^0(\hat{r}) \\
& + Y_1^0(\hat{\epsilon})Y_1^0(\hat{k})C_{1010}^{00}Y_0^0(\hat{r}) ]
\end{aligned}$$

Les coefficients  $C_{1\lambda 1\mu}^{2\nu}$  s'écrivent  $\sqrt{\frac{3}{10\pi}}(1\lambda 1\mu|2\nu)$ . Le premier terme entre crochets de C.7 s'écrit :

$$\left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 r^2 \sqrt{\frac{3}{10\pi}} \sum_{\lambda,\mu,\nu} (-1)^\nu Y_1^{-\lambda}(\hat{\epsilon})Y_1^{-\mu}(\hat{k})(1\lambda 1\mu|2\nu)Y_2^\nu(\hat{r}). \quad (\text{C.8})$$

Le deuxième terme entre crochets de C.7 est nul. En effet, les vecteurs  $\hat{\epsilon}$  et  $\hat{k}$  sont orthogonaux. On a alors la relation :

$$\hat{\epsilon}.\hat{k} = 0 = \frac{4\pi}{3} \left[ -Y_1^{-1}(\hat{\epsilon})Y_1^1(\hat{k}) - Y_1^1(\hat{\epsilon})Y_1^{-1}(\hat{k}) + Y_1^0(\hat{\epsilon})Y_1^0(\hat{k}) \right]. \quad (\text{C.9})$$

Les coefficients  $C_{1-111}^{00}$  et  $C_{111-1}^{00}$  valent  $\frac{1}{\sqrt{3}}$ , le coefficient  $C_{1010}^{00}$  vaut  $-\frac{1}{\sqrt{3}}$ . On a alors

$$\left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 r^2 \left[ Y_1^1(\hat{\epsilon})Y_1^{-1}(\hat{k})C_{1-111}^{00}Y_0^0(\hat{r}) + Y_1^{-1}(\hat{\epsilon})Y_1^1(\hat{k})C_{111-1}^{00}Y_0^0(\hat{r}) + Y_1^0(\hat{\epsilon})Y_1^0(\hat{k})C_{1010}^{00}Y_0^0(\hat{r}) \right] = 0.$$

Le produit  $(\hat{\epsilon}.\mathbf{r})(\hat{k}.\mathbf{r})$  de l'équation C.7 s'écrit alors :

$$(\hat{\epsilon}.\mathbf{r})(\hat{k}.\mathbf{r}) = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 r^2 \sqrt{\frac{3}{10\pi}} \sum_{\lambda,\mu,\nu} (-1)^\nu Y_1^{-\lambda}(\hat{\epsilon})Y_1^{-\mu}(\hat{k})(1\lambda 1\mu|2\nu)Y_2^\nu(\hat{r}). \quad (\text{C.10})$$



# Annexe D

## Quelques précisions sur les paramètres de fit EXAFS $\Delta E$ et $\sigma$

**Paramètre  $\Delta E$**  On peut se demander pourquoi on utilise un paramètre  $\Delta E$  pour analyser les spectres EXAFS. Dans toute la suite, on prend l'exemple de la détermination des distances Cr-O dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Pour déterminer les distances des plus proches voisins du chrome par l'EXAFS, il est nécessaire d'avoir préalablement déterminé  $\Phi_j(k)$  (cf. équations 7.1 et 7.2, page 120). Le déphasage donné par le calcul FEFF8 évite les erreurs éventuellement commises lors de l'analyse de composés modèles, mais il est donné avec les approximations du calcul *muffin-tin*. De plus, le nombre d'onde  $k$  déterminé par  $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)}$  nécessite de connaître la valeur  $E_0$  du seuil d'absorption. Cette valeur  $E_0$  dépend beaucoup d'effets de liaison chimique à l'intérieur du cluster considéré (distribution de charge, covalence, ionicité) et est assez difficile à déterminer sur le spectre expérimental (il n'y a aucune caractéristique universelle sur le seuil expérimental enregistré qui permette une détermination univoque de  $E_0$ ). Pour contourner cette difficulté de la détermination de  $E_0$  et de  $\Phi_j(k)$ , on laisse à  $E_0$  la possibilité de varier via un paramètre ajustable  $\Delta E$ . Pour chaque couche  $j$ , on ajustera le paramètre  $\Delta E_j$ , ce qui permettra de tenir compte des effets ci-dessus pour chaque type de voisin. Changer  $E_0$  en  $E'_0$  modifie la valeur de  $k$  en  $k'$  et donc  $\Phi_j(k)$  en  $\Phi'_j(k')$  avec  $\Phi'_j(k') - \Phi_j(k) = 2kr_j - 2k'r'_j \approx 0.2625r_j \frac{\Delta E}{k} - 2k\Delta r$  ( $\Delta r = r'_j - r_j$ ). En faisant varier  $E_0$ , il n'est pas possible de trouver un fit correct, bon mais artificiel avec une valeur incorrecte de  $r_j$  : modifier  $E_0$  affecte  $\Phi_j(k)$  à faibles valeurs de  $k$ , alors que changer  $r_j$  affecte  $\Phi_j(k)$  à valeurs de  $k$  élevées. On obtient alors une valeur indépendante du choix de  $E_0$  pour  $r_j$  si  $\Phi'_j(k') - \Phi_j(k) = 0.2625 \times r_j \frac{\Delta E}{k}$ . Pour donner un ordre de grandeur, j'ai réalisé un fit en faisant varier les valeurs de  $\Delta E_j$  dans le cas de la détermination de la couche de coordination (voisins oxygène) du chrome dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Voilà les résultats pour les meilleurs fits obtenus, les paramètres  $\Delta E$  étant fixés :

	fit 1	fit 2	fit 3	fit 4	fit 5	fit 6	fit 7	fit 8
$\Delta E$ (eV)	0.80	-0.20	-1.20	-2.20	-3.20	-4.20	-5.20	-6.20
$r$ (Å)	1.97	1.97	1.97	1.98	1.98	1.98	1.98	1.99

Une variation de 7 eV pour  $\Delta E$  implique une variation de 0.02 Å des distances Cr-O. On peut aussi voir sur la figure D.1 la sensibilité du fit au paramètre  $\Delta E$  ( $R_{Cr-O}=1.98$  Å)



ou  $R_{Cr-O}$  ( $\Delta E = -1.0$  eV).

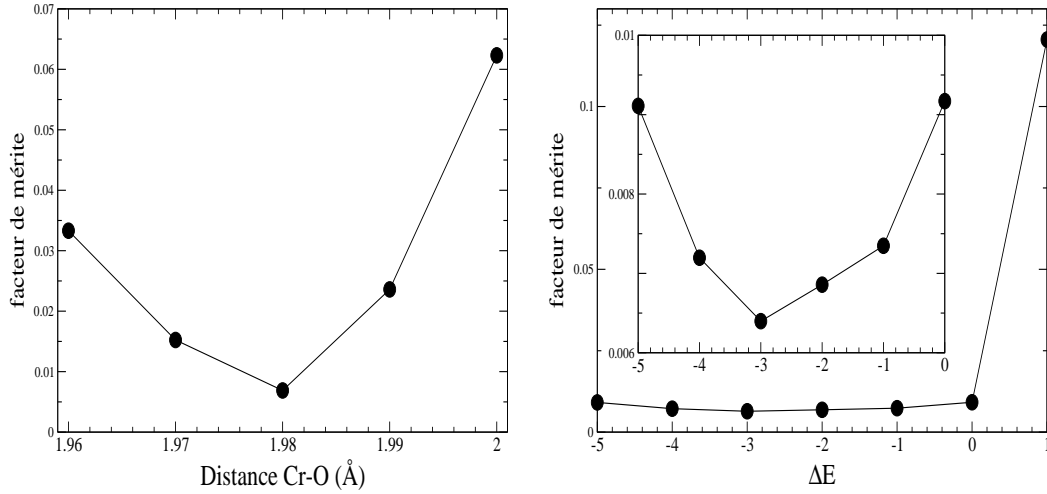


FIG. D.1: Variation du paramètre de mérite du fit en fonction de la distance Cr-O ( $\Delta E = -1.0$ ), ou du paramètre  $\Delta E$  ( $R_{Cr-O} = 1.98$  Å).

**Paramètre  $\sigma$ .** Dans un système comprenant  $m$  voisins à une distance  $r_m$  et  $n$  voisins à une distance  $r_n$ , le facteur de Debye Waller relatif au désordre est donné par  $\sigma = \sqrt{\sum_{j=1}^N \frac{(r_j - r_0)^2}{N}}$  avec  $N = n + m$ . Le terme  $m \sin(2kr_m + \Phi(k)) + n \sin(2kr_n + \Phi(k))$  peut s'écrire  $N e^{-2\sigma^2 k^2} \sin(2kr_0 + \Phi(k))$  avec  $r_0 = \frac{mr_m + nr_n}{m+n}$ , si  $2\sigma^2 k^2 \ll 1$ . Si on prend l'exemple de la couche de coordination composée de deux types de voisins oxygène ( $m = n = 3$ ), alors la condition précédente devient  $\frac{\Delta r^2 k^2}{2} \ll 1$  soit  $\Delta r \ll 0.07$  Å si  $k \leq 20 \text{Å}^{-1}$ . Si on prend l'exemple du fit de la couche de coordination (voisins oxygènes) du chrome dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , on s'aperçoit que le fait de fitter par une seule couche deux distances différentes rajoute une contribution de désordre statique  $\sigma = \sqrt{\sum_{j=1}^N \frac{(r_j - r_0)^2}{N}} = \frac{\sqrt{nm}}{N} \Delta r = 0.03$  Å pour  $\Delta r = 0.06$  Å. On vérifie sur le tableau D.1 que c'est ce qu'on observe pour les paramètres  $\sigma$  des fits :  $\sqrt{0.045^2 + 0.03^2} = 0.054 \simeq 0.055$  Å.

	fit 1	fit 2
Cr-O <sub>1</sub> (Å)	1.95	1.98
Cr-O <sub>2</sub> (Å)	2.01	1.98
$\sigma$ (Å)	0.045	0.055

TAB. D.1: Fit de la couche des premiers voisins du chrome dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (sphère de coordination du chrome).

# Bibliographie

- [1] La couleur dans les minéraux. <http://perso.club-internet.fr/aabreal/couleur/transitionddcoul.htm>.
- [2] A. Abragam and B. Bleaney. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition ions*. Clarendon press Oxford, 1970.
- [3] S. Albrecht, G. Onida, and L. Reining. *Ab initio* calculation of the quasiparticle spectrum and excitonic effects in  $\text{Li}_2\text{O}$ . *Phys. Rev. B*, 55(16) :10278, 1997.
- [4] S. Albrecht, L. Reining, R. DelSole, and G. Onida. *Ab initio* calculation of excitonic effects in the optical spectra of semiconductors. *Phys. Rev. Letters*, 80(20) :4510, 1998.
- [5] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson. Real space multiple scattering calculation and interpretation of X-ray absorption near edge structure. *Phys. Rev. B*, 58 :7565, 1998.
- [6] M.-A. Arrio. *Dichroïsme circulaire magnétique d'aimants à base moléculaire par absorption des rayons X*. PhD thesis, Université Paris Sud, mai 1995.
- [7] M.-A. Arrio. Théorie des multiplets appliquée au calcul des spectres d'absorption X. SESTE EA Ecole thématique du CNRS, 2001.
- [8] M.-A. Arrio, S. Rossano, Ch. Brouder, L. Galois, and G. Calas. Calculation of multipole transitions at the Fe K pre-edge through  $p-d$  hybridization in the ligand field multiplet model. *Europhys. Lett.*, 51(4) :454–460, 2000.
- [9] M.-A. Arrio, Ph. Saintavit, Ch. Cartier dit Moulin, T. Mallah, M. Verdager, E. Pellegrin, and C. T. Chen. Characterization of chemical bonds in bimetallic cyanides using X-ray absorption spectroscopy at  $L_{2,3}$  edges. *J. Am. Chem. Soc.*, 118 :6422–6427, 1996.
- [10] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [11] R. Bacewicz, A. Wolska, K. Lawniczak-Jablonska, and Ph. Saintavit. X-ray absorption near-edge structure of  $\text{CuInSe}_2$  crystals. *J. Phys. : Condens. Matter*, 12 :7371–7379, 2000.
- [12] C. Behmenburg, L. Conklin, G. Giuliani, M. Glas, P. Gray, M. Gray, G. Grundmann, R. Hochleitner, J. Kanis, L. Kiefer, K. Schmetzer, D. Schwarz, Z. Swartz, M. Wilson, M. Wise, and M. Zachovay. Emerald. *extraLapis English*, (2), 2002.
- [13] G. Benayoun. *Contribution à l'analyse des spectres de dichroïsme circulaire naturel des rayons X*. PhD thesis, Université de Grenoble I, décembre 2001.

- [14] L. X. Benedict, E. L. Shirley, and R. B. Bohn. Optical absorption of insulators and the electron-hole interaction : An *ab initio* calculation. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :4514–7, 1998.
- [15] M.J. Berggren, G.F. Imbusch, and P.L. Scott. Optical and electron-spin-resonance studies of fourth-nearest-neighbor chromium ion pairs in ruby. *Phys. Rev.*, 188(2) :675–683, 1969.
- [16] J.C. Bernier and P. Poix. La magnétochimie. *Actualité chimique*, pages 7–15, février 1978.
- [17] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50(24) :17953, 1994.
- [18] S. Bogle and H.F. Symmons. Paramagnetic resonance of  $\text{Fe}^{3+}$  in sapphire at low temperature. *Proc. Phys. Soc.*, 73(3) :531–532, 1959.
- [19] B. Boizot. *Cristallochimie des éléments de transition fer, chrome et manganèse dans les alumines techniques*. PhD thesis, Université Paris VI, 1996.
- [20] F. Bondioli, A. M. Ferrari, C. Leonelli, and T. Manfredini. Reaction mechanism in alumina/chromia ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ) solid solutions obtained by coprecipitation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83(8) :2036, 2000.
- [21] D. Bonnin, G. Calas, H. Suquet, and H. Pezerat. Sites occupancy of  $\text{Fe}^{3+}$  in Garfield nontronite : a spectroscopic study. *Phys. Chem. Minerals*, 12 :55, 1985.
- [22] C. H. Booth and F. Bridges. Improved self-absorption correction for fluorescence measurements of extended X-ray absorption fine structure. *Physica Scripta*, 2003. submitted.
- [23] F. Bridges, C. H. Booth, M. Anderson, G. H. Kwei, J. J. Neumeier, J. Snyder, J. Mitchell, J. S. Gardner, and E. Brosha. Mn K-edge XANES studies of  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  systems ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ). *Phys. Rev. B*, 63 :214405, 2001.
- [24] F. Bridges, C. H. Booth, G. H. Kwei, J. J. Neumeier, and G. A. Sawatzky. Temperature dependent changes of the Mn  $3d$  and  $4p$  bands near  $T_c$  in colossal magnetoresistance systems : a XANES study of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . *Phys. Rev. B*, 61 :R9237, 2000.
- [25] Ch. Brouder. Angular dependence of X-ray absorption spectra. *J. Phys. : Condens. Matter*, 2 :701–738, 1990.
- [26] Ch. Brouder. Multiple-scattering theory. In E. Beaurepaire, B. Carrière, and J.-P. Kappler, editors, *Magnetism and Synchrotron Radiation*, chapter 3, pages 33–54. Les éditions de physique, 1996.
- [27] Ch. Brouder, D. Cabaret, Ph. Sainctavit, A. Kiratisin, J. Goulon, and A. Rogalev. X-ray absorption spectroscopy of impurities in single crystals. *Radiation effects and defects in solids*, II :89, 2001. Proceedings of the 14<sup>th</sup> International Conference on defects in insulating materials (ICDIM), Johannesburg.
- [28] G. E. Brown, G. Calas, G. A. Waychunas, and J. Petiau. X-ray absorption spectroscopy and its applications in mineralogy and geochemistry. In F. C. Hawthorne, editor, *Spectroscopic methods in mineralogy and geology*, volume 18, chapter 11, pages 431–512. Mineralogical Society of America, 1988.

- 
- [29] P.J. Brown, J. B. Forsyth, E. Lelièvre Berna, and F. Tasset. Determination of the magnetization distribution in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  using spherical neutron polarimetry. *J. Phys. : Condens. Matter*, 14 :1957–1966, 2002.
- [30] R. G. Burns. *Mineralogical Applications of Cristal Field Theory*, volume 5 of *Cambridge topics in Mineral Physics and Chemistry*. Cambridge University Press, 2nd edition, 1993.
- [31] R. Büscher, K. P. Such, and G. Lehmann. Local relaxations around  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  in Al sites in minerals. *Phys. Chem. Minerals*, 14 :553–559, 1987.
- [32] P. H. Butler. *Point Group Symmetry, Applications, Methods and Tables*. Plenum, New York, 1981.
- [33] J.Y. Buzaré, G. Silly, J. Klein, G. Scholz, R. Stösser, and M. Nofz. Electron paramagnetic resonance investigations of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  powders doped with  $\text{Fe}^{3+}$  ions : experiments and simulations. *J. Phys. : Condens. Matter*, 14 :10331–10348, 2002.
- [34] D. Cabaret. *Théorie de la diffusion multiple comme modèle de l'absorption des rayons X. Applications aux seuils K de l'aluminium et du magnésium dans les géomatériaux*. PhD thesis, Université Paris 6, 1997.
- [35] D. Cabaret. Spectroscopie d'absorption des rayons X au voisinage des seuils. SETEA Ecole thématique du CNRS, 2001.
- [36] D. Cabaret, Ch. Brouder, M.-A. Arrio, Ph. Saintavit, Y. Joly, A. Rogalev, and J. Goulon. Natural linear dichroism in pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) : experiments and calculations. *J. Synchrotron Rad.*, 8 :460–462, 2001.
- [37] D. Cabaret, Ch. Brouder, and Ph. Saintavit. Free Green function for overlapping spheres. In Plenum Publishing Corporation (New-York), editor, *Properties of Complex Inorganic Solids*, pages 485–490, 1997.
- [38] D. Cabaret, E. Gaudry, M. Taillefumier, Ph. Saintavit, and F. Mauri. XANES calculation with the pseudopotentials : an efficient “non muffin-tin” method. *Physica Scripta*, 2003. to be published.
- [39] D. Cabaret, Y. Joly, H. Renevier, and C.R. Natoli. Pre-edge structure analysis of Ti K edge polarized X-ray absorption spectra in  $\text{TiO}_2$  by full potential XANES calculations. *J. Synchrotron Rad.*, 6 :258, 1999.
- [40] D. Cabaret, Ph. Saintavit, Ph. Ildefonse, and A.-M. Flank. Full multiple scattering calculations on silicates and oxides at the Al K edge. *J. Phys. : Condens. Matter*, 8 :3691, 1996.
- [41] R. Car and M. Parrinello. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 55 :2471–2473, 1985.
- [42] J. Cassedanne, J.-M. Le Cléac’h, and P. Lebrun. Béryls. *Minéraux et fossiles*, (5), 1997.
- [43] M. Catti, G. Sandrone, G. Valerio, and R. Dovesi. Electronic, magnetic and crystal structure of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  by theoretical methods. *J. Phys. Chem. Solids*, 57(11) :1735–1741, 1996.

- [44] E. Clementi and C. Roetti. Roothaan-Hartree-Fock atomic wave functions : basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms,  $Z \leq 54$ . *Data Nucl. Data Tables*, 14 :177, 478 1974.
- [45] R. D. Cowan. *The theory of atomic structure and spectra*. University of California Press, Berkeley, 1981.
- [46] L. Dagens. The pseudopotential approach to the interatomic interaction problem. In M. Meyer and V. Pontikis, editors, *Computer simulation in materials science*, volume 205 of *NATO ASI series E : Applied Sciences*, page 209232. Dordrecht Boston : Kluwer Academic Publishers, 1991.
- [47] F.M.F de Groot, M. Grioni, and J.C. Fuggle. Oxygen 1s X-ray absorption edges of transition-metal oxides. *Phys. Rev. B*, 40(8) :5715–5723, 1989.
- [48] F.M.F. de Groot and J. Vogel. Fundamentals of X-ray absorption and dichroism : the multiplet approach. Hercules Book (Oxford University Press, in press).
- [49] J.B.L. Romé de l'Isle, editor. *Cristallographie, ou description des formes... du règne minéral*, volume 4. L'imprimerie de Monsieur, Paris, 1783. 2<sup>e</sup> édition.
- [50] C. Cartier dit Moulin. Interaction of X-rays with matter : X-ray absorption spectroscopy. In E. Beaurepaire, B. Carrière, and J.-P. Kappler, editors, *Magnetism and Synchrotron Radiation*, chapter 1, pages 1–18. Les éditions de physique, 1996.
- [51] W. Duan, G. Paiva, R. M. Wentzcovitch, and A. Fazzio. Optical transitions in ruby across the corundum to  $\text{Rh}_2\text{O}_3(\text{II})$  phase transformation. *Phys. Rev. Lett.*, 81(15) :3267–3270, 1998.
- [52] S. J. Duclos, Y. K. Vohra, and A. L. Ruoff. Pressure dependence of the  $^4\text{T}_2$  and  $^4\text{T}_1$  absorption bands of ruby to 35 GPa. *Phys. Rev. B*, 41(8) :5372–5380, 1990.
- [53] T. Dunn, D. S. McClure, and R. G. Pearson. *Some Aspects of Crystal Field Theory*. Harper and Row, 1965.
- [54] G. Calas et Ph. Saintavit E. Balan, B. Boizot. Etude par microsonde et cathodoluminescence de la répartition du chrome et du manganèse dans des monocristaux de corindon et des céramiques d'alumine. Technical report, CEA, 1997.
- [55] A. R. Edmonds. *Angular momentum in quantum mechanics*. Princetown, New Jersey, 1957.
- [56] H. K. Eigenmann. *Hochtemperaturchemie und Valenzzustände von Eisen und Titan in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$* . PhD thesis, Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich, 1970.
- [57] S. Emura and H. Maeda. Simple removal method of diffraction peaks in X-ray absorption fine structure from a single crystal in the fluorescence mode. *Rev. Sci. Instrum.*, 65(1) :25, 1994.
- [58] S. Emura, H. Maeda, Y. Kuroda, and T. Murata. Coordination of  $\text{Cr}^{3+}$  ion in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32(suppl. 32-2) :734–36, 1993. in Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure, Kobe, Japan, 1992.
- [59] J. Ferguson and P. E. Fielding. The origins of the colours of yellow, green and blue sapphires. *Chemical Physics Letters*, 10(3) :262–265, 1971.

- 
- [60] Larry W. Finger and Robert M. Hazen. Crystal structure and isothermal compression of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  to 50 kbars. *J. Appl. Phys.*, 51(10) :5362–5367, October 1980.
- [61] D.L. Foulis. *The effects of the use of full potentials in the calculation of X-ray absorption near edge structure by the multiple scattered wave X-alpha method*. PhD thesis, University of WarWick, 1988.
- [62] D.L. Foulis, R. F. Pettifer, C.R. Natoli, and M. Benfatto. Full potential scattered-wave calculations for molecules and clusters : fundamental tests of the method. *Phys. Rev. A*, 41 :6922–6927, 1990.
- [63] R. H. French. Electronic band structure of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , with comparison to  $\text{AlON}$  and  $\text{AlN}$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(3) :477–489, 1990.
- [64] A.I. Frenkel, E.A. Stern, A. Voronel, and S.M. Heald. Lattice strain in disordered mixed salts. *Solid State Communications*, 99(2) :67–71, 1996.
- [65] E. Fritsch and G. Rossman. La couleur dans les gemmes. *Pour la science*, pages 36–41, avril 2000. dossier.
- [66] M. Fuchs and M. Scheffler. *Ab initio* pseudopotentials for electronic structure calculations of polyatomic systems using density-functional theory. *Computer Physics Communications*, 119 :67–98, 1999.
- [67] J.C. Fuggle and J.E. Inglesfield, editors. *Unoccupied electronic states*, volume 69 of *Topics in applied physics*. Springer Verlag, 1992.
- [68] G. Galli and M. Parrinello. *Ab initio* molecular dynamics : principles and practical implementation. In M. Meyer and V. Pontikis, editors, *Computer simulation in materials science*, volume 205 of *NATO ASI series E : Applied Sciences*, pages 284–304. Dordrecht Boston : Kluwer Academic Publishers, 1991.
- [69] E. Gaudry, D. Cabaret, Ph. Saintavit, Ch. Brouder, F. Mauri, A. Rogalev, and J. Goulon. *Ab initio* calculation of the Cr K edge in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  : $\text{Cr}^{3+}$ . *accepted (Physica Scripta)*, 2003.
- [70] E. Gaudry, A. Kiratisin, Ph. Saintavit, Ch. Brouder, F. Mauri, A. Ramos, J. Goulon, and A. Rogalev. X-ray natural linear dichroism applied to the determination of relaxations around transition metal impurities in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *accepted (Physica Scripta)*, 2003.
- [71] E. Gaudry, A. Kiratisin, Ph. Saintavit, Ch. Brouder, F. Mauri, A. Ramos, A. Rogalev, and J. Goulon. Structural and electronic relaxations around substitutional  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions in corundum. *Phys. Rev. B*, 67(9) :094108, 2003.
- [72] C. Gauthier. *Recherches sur de nouveaux modes de détection des spectres d'absorption X exploitant l'excitation de la fluorescence X, de la luminescence visible et la photoémission*. PhD thesis, Université de Nancy I, 1992.
- [73] G. V. Gibbs, D. W. Breck, and E. P. Meagher. Structural refinement of hydrous and anhydrous synthetic beryl,  $\text{Al}_2(\text{Be}_3\text{Si}_6)\text{-O}_{18}$  and emerald  $\text{Al}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}(\text{Be}_3\text{Si}_6)\text{-O}_{18}$ . *Lithos*, 1 :275–285, 1968.

- [74] M. J. Gillan. Calculating the properties of materials from scratch. In M. Meyer and V. Pontikis, editors, *Computer simulation in materials science*, volume 205 of *NATO ASI series E : Applied Sciences*, pages 257–282. Dordrecht Boston : Kluwer Academic Publishers, 1991.
- [75] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 54(3) :1703, 1996.
- [76] A. Gonis and W.H. Butler. *Multiple Scattering in Solids*. Springer, 2000.
- [77] J. Goulon, Ch. Goulon-Ginet, R. Cortes, and J. M. Dubois. On experimental attenuation factors of the amplitude of the EXAFS oscillations in absorption, reflectivity and luminescence measurements. *J. Physique*, 43 :539, 1982.
- [78] J. Goulon, Ch. Goulon-Ginet, A. Rogalev, G. Benayoun, C. Malgrange, and Ch. Brouder. X-ray optics design, performance, and applications. In Eds. A.M. Khou-sary, G. Srajer, and J. Lang, editors, *SPIE Proceedings*, 3773, pages 316–325, 1999.
- [79] J. Goulon, A. Rogalev, C. Gauthier, Ch. Goulon-Ginet, S. Paste, R. Signorato, C. Neumann, L. Varga, and C. Malgrange. Instrumentation developments for X-ray linear and circular dichroism at the ESRF beamline ID12A. *J. Synchrotron Rad.*, 5 :232–238, 1998.
- [80] A. Goursot. Théorie de la fonctionnelle de la densité. SESTEA Ecole thématique du CNRS, 2001.
- [81] J. Graham. Lattice spacings and colour in the system alumina-chromic oxide. *J. Phys. Chem. Solids*, 17 :18, 1960.
- [82] W.J.C. Grant and W.P. Stranberg. Line shapes of paramagnetic resonances of chromium in ruby. *Phys. Rev. A*, 135(3) :A727–A739, 1964.
- [83] L. A. Grünes. Study of the K edges of 3d transition metals in pure and oxide form by X-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 27(4) :2111, 1983.
- [84] B.L. Gyorffy and M.J. Stott. A one electron theory of soft X-ray emission from random alloys. In D.J. Fabian and L.M. Watson, editors, *Band structure spectroscopy of metals and alloys*, pages 385–403. Academic Press, New York and London, 1973.
- [85] T. Hahn, editor. *International tables for crystallography*, volume A. The International Union of Crystallography, 1995.
- [86] H. Harder. Farbgebende Spurenelemente in den natürlichen Korunden. *Neues Jahrbuch fur Mineralogie, Abhandlungen*, 110 :128–141, 1969.
- [87] R.-J. Haüy. *Traité de Cristallographie*. Bachelier et Huzard, Paris, 1822. 2 volumes.
- [88] R. Haydock. The recursive solution of the Schrödinger equation. *Computer Physics Communications*, 20 :11–16, 1980.
- [89] R. Haydock, V. Heine, and J. M. Kelly. Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands. *J. Phys. C*, 5 :2845, 1972.
- [90] R. Haydock, V. Heine, and J. M. Kelly. Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands (II). *J. Phys. C : Solid State Physics*, 8 :2591–2605, 1975.

- 
- [91] T. M. Hayes and J. B. Boyce. In H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull, editors, *Solid State Physics*, volume 37, page 173. Academic, New York, 1982.
- [92] S. M. Heald. Design of an EXAFS experiment. In D. C. Koningsberger and R. Prins, editors, *X-ray absorption. Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, chapter 3, pages 87–118. Wiley, 1988.
- [93] L. Hedin and B. I. Lundqvist. Explicit local exchange-correlation potential. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 4 :2064–2083, 1971.
- [94] B. Henderson and G.F. Imbusch. *Optical spectroscopy of inorganic solids*. Clarendon Press, 1989.
- [95] F. Herman and S. Skillman. *Atomic structure calculation*. Prentice-Hall, Englewoods Cliffs, New Jersey, 1963.
- [96] R. W. Hughes. *Ruby and Sapphire*. K. W. H. Publishing, Boulder Colorado USA, 1997. 2<sup>nd</sup> printing.
- [97] J. Hutter, P. Ballone, M. Bernasconi, P. Focher, E. Fois, St. Goedecker, M. Parrinello, and M. Tuckerman. CPMD version 3.0 mpi für Festkörperforschung. *Stuttgart and IBM research*, 1996.
- [98] Takugo Ishii, Kazuyoshi Ogasawara, Yukiko Ito, Isao Tanaka, and Hirihiko Adachi. First-principles calculation for multiplet structure of emerald. In *Advances in Quantum Chemistry*, volume 37, pages 85–96. Academic Press, 2001.
- [99] Yukiko Ito, Isao Tanaka, Takugo Ishii, Kazuyoshi Ogasawara, and Hirihiko Adachi. The effect of intrinsic trigonal distortion on the multiplet structure of ruby and emerald. In *Advances in Quantum Chemistry*, volume 37, pages 97–110. Academic Press, 2001.
- [100] Y Joly. Structures électronique et spectroscopies d’absorption X : les méthodes *ab initio* de l’espace réel (la diffusion multiple et les différences finies). SESTEA Ecole thématique du CNRS, 2001.
- [101] Y. Joly. X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation. *Phys. Rev. B*, 63 :125120, 2001.
- [102] Y. Joly, D Cabaret, H Renevier, and C.R. Natoli. Electron population analysis by full potential X-ray absorption simulations. *Phys. Rev Lett.*, 82 :2398, 1999.
- [103] A. Kiratisin. *L’environnement structural et électronique du chrome et du fer dans le corindon*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, décembre 2001.
- [104] P. Kisliuk, N.C. Chang, P.L. Scott, and M. H. L. Pryce. Energy levels of chromium pairs in ruby. *Phys. Rev.*, 184(2) :367–374, 1969.
- [105] P. Kizler, J. He, D. R. Clarke, and P. R. Kenway. Structural relaxation around substitutional Cr<sup>3+</sup>. *J. Am. Ceram. Soc.*, 79(1) :3–11, 1996.
- [106] L. Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Letters*, 48 :1425–1428, 1982.
- [107] D. C. Koningsberger and R. Prins, editors. *X-ray absorption. Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. Wiley, 1988.



- [108] G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler, and H. Statz. *Properties of the thirty-two point groups*. MIT Press, 1963.
- [109] M. O. Krause and J. H. Oliver. Natural widths of atomic K and L levels,  $K_{\alpha}$  X-ray lines and several KLL auger lines. *J. Phys. Chem. Ref. data*, 8(2) :329–338, 1979.
- [110] J. J. Krebs and W. G. Maisch. Exchange effects in the optical absorption spectrum of  $Fe^{3+}$  in  $Al_2O_3$ . *Phys. Rev. B*, 4(3) :757, 1971.
- [111] R. Kronig. Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren. II. *Zeitschrift für Physik*, 75 :191, 1932.
- [112] K. Langer. A note on mean distances,  $R_{[MO_6]}$ , in substituted polyedra,  $[(M_{1-x}M'_x)_6O_6]$ , in the crystal structures of oxygen based solid solutions : local versus crystal averaging methods. *Z. Kristallogr.*, 216 :87–91, 2001.
- [113] N. Laurance and J. Lambe. Quadrupole interactions of vanadium and manganese in corundum. *Phys. Rev. B*, 132(3) :1029–1036, 1963.
- [114] N. Laurance, E. C. McIrvine, and J. Lambe. Aluminium hyperfine interactions in ruby. *J. Phys. Chem. Solids.*, 23 :515–531, 1962.
- [115] Y.J. Lee, R.J. Reeder, R.W. Wenskus, and E.J. Elzinga. Structural relaxation in the  $MnCO_3$ - $CaCO_3$  solid solution : a Mn K-edge EXAFS study. *Phys. Chem. Minerals*, 29 :585–594, 2002.
- [116] G. Lehmann and H. Harder. Optical spectra of di- and trivalent iron in corindon. *Am. Min.*, 55 :98–105, 1970.
- [117] C. Levelut. Diffusion multiple : analyse structurale. SESTEA Ecole thématique du CNRS, 2001.
- [118] C. Levelut, A. Ramos, J. Petiau, and M. Robino. EXAFS study of the local structure in  $CdSe_xSe_{1-x}$  compounds. *Materials Science and Engineering*, pages 251–263, 1991.
- [119] A. B. P. Lever. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. Elsevier, 1984.
- [120] L. L. Lohr and W. H. Lipscomb. Molecular orbital theory of spectra of  $Cr^{3+}$  ions in crystals. *J. Chem. Phys.*, 38 :1607–12, 1963.
- [121] F. Lytle, D. Sayers, and E. Stern. The history and modern practice of EXAFS spectroscopy. In Bonnelle and Mande, editors, *Advances in X-ray Spectroscopy*, pages 267–286. Pergamon Press., 1982.
- [122] F.W. Lytle. *Application of synchrotron radiation*. Gordon and Breach, Hong Kong, 1988. Chap II.6.
- [123] F.W. Lytle. The EXAFS family tree : a personal history of the development of extended X-ray absorption fine structure. *J. Synchrotron Rad.*, 6 :123–134, 1999.
- [124] J. Rivas M. Banõbre López, C. Vásquez-Vásquez and M. A. López-Quintela. Magnetic properties of chromium (III) oxide nanoparticles. *Nanotechnology*, 14(16) :318–322, 2003.
- [125] R. M. MacFarlane, J. Y. Wong, and M. D. Sturge. Dynamic Jahn-Teller effect in octahedrally coordinated  $d^1$  impurity systems. *Phys. Rev.*, 166(2) :250, 1968.

- 
- [126] A. Manceau, A. I. Gorshkov, and V. A. Drits. Structural chemistry of Mn, Fe, Co, and Ni in manganese hydrous oxides : Part I. Information from XANES spectroscopy. *Am. Min.*, 77 :1133–1143, 1992.
- [127] A. S. Marfunin. *Physics of Minerals and Inorganic Materials*. Springer Verlag, 1979.
- [128] J. L. Martins and A. Zunger. Bond lengths around isovalent impurities and in semiconductor solid solutions. *Phys. Rev. B*, 30 :6217–6220, 1984.
- [129] L.F. Mattheiss. Energy bands for solid argon. *Phys. Rev. A*, 133 :1399–1403, 1964.
- [130] S. M. Mattson and G. R. Rossman. Identifying characteristics of charge transfer transitions in minerals. *Phys. Chem. Minerals*, 14 :97–99, 1987.
- [131] J. W. McCauley and G. V. Gibbs. Redetermination of the chromium position in ruby. *Zeitschr. f. Kristallographie*, 135 :453–455, 1972.
- [132] D. S. McClure. Optical spectra of transition metal ions in corundum. *J. Chem. Phys.*, 36 :2757–79, 1962.
- [133] A. R. Moon and M. R. Phillips. Titania precipitation in sapphire containing iron and titanium. *Phys. Chem. Minerals*, 18 :251–258, 1991.
- [134] B. Morosin. Structure and thermal expansion of beryl. *Acta Cryst. B*, 28 :1899, 1972.
- [135] S. C. Moss and R. E. Newnham. The chromium position in ruby. *Zeitschr. f. Kristallographie*, 120 :359–363, 1964.
- [136] K. Nassau. L'origine de la couleur. *Pour la Science*, pages 66–81, décembre 1980.
- [137] Kurt Nassau. *The Physics and Chemistry of Color*. Wiley Interscience, 1983.
- [138] C.R. Natoli and M. Benfatto. A unifying scheme of interpretation of X-ray absorption spectra based on the multiple scattering theory. *Journal de Physique*, 47 :C8–11C8–23, 1986. Colloque C8, supplément au numéro 12.
- [139] C.R. Natoli, M. Benfatto, and S. Doniach. Use of general potentials in multiple scattering theory. *Phys. Rev. A*, 34 :4682–4694, 1986.
- [140] C.R. Natoli, Ch. Brouder, Ph. Sainctavit, J. Goulon, Ch. Goulon-Ginet, and A. Rogalev. Calculation of X-ray natural linear dichroism. *Eur. Phys. J. B*, 4 :1–11, 1998.
- [141] R.E. Newnham and Y.M. De Haan. Refinement of the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structures. *Zeitschr. f. Kristallographie*, 117 :235–237, 1962.
- [142] J.G. Norman. Non-empirical versus experimental choices for overlapping sphere radii ratios in SCF-X $\alpha$ -SW calculations on ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> and SO<sub>2</sub>. *Mol. Phys.*, 31 :1191–1998, 1976.
- [143] J. F. Nye. *Physical properties of crystals*. Clarendon press Oxford, 1957.
- [144] Kazuyoshi Ogasawara, Takugo Ishii, Isao Tanaka, and Hirohiko Adachi. Calculation of multiplet structures of Cr<sup>3+</sup> and V<sup>3+</sup> in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based on a hybrid method of density-functional theory and the configuration interaction. *Phys. Rev. B*, 61(1) :143, 2000.

- [145] Kazuyoshi Ogasawara, Masateru Yamamoto, Takugo Ishii, and Isao Tanaka. Separation of the effects of charge transfer, covalency and electron correlations on the multiplet structure of ruby based on first-principles cluster calculations. In *Advances in Quantum Chemistry*, volume 37, pages 69–82. Academic Press, 2001.
- [146] K. Ohno, K. Esfarjani, and Y. Kawazoe. *Computational material science. From ab initio to Monte Carlo methods*. Springer, 1999.
- [147] G. Onida, L. Reining, R. W. Godby, R. Del Sole, and W. Andreoni. *Ab initio* calculations of the quasiparticle and absorption spectra of clusters : the sodium tetramer. *Phys. Rev. Letters*, 75(5) :818, 1995.
- [148] G. Onida, L. Reining, and A. Rubio. Electronic excitations : density-functional versus many-body Green’s-function approaches. *Rev. Mod. Phys.*, 74 :601, 2002.
- [149] L. Pauling. *The nature of the chemical bond*. Cornell University Press, Ithaca, 1967.
- [150] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64(4), 1992.
- [151] W. B. Pearson. *Structure Reports*, volume 27. International Union of Crystallography, 1962.
- [152] B. Pfrommer, D. Raczowski, A. Canning, and S.G. Louie. *PARAllel Total Energy Code*. Lawrence Berkeley National Laboratory (with contributions from F. Mauri, M. Cote, Y. Yoon, Ch. Pickard and P. Haynes)., [www.nersc.gov/projects/paratec](http://www.nersc.gov/projects/paratec).
- [153] C. J. Pickard and F. Mauri. All-electron magnetic response with pseudopotentials : NMR chemical shifts. *Phys. Rev. B*, 63 :245101, 2001.
- [154] C. P. Poole. The optical spectra and color of chromium containing solids. *J. Phys. Chem. Solids*, 25 :1169, 1964.
- [155] C. P. Poole and J. F. Itzel. Optical reflection spectra of chromia-alumina. *J. Chem. Phys.*, 39(12) :3445, 1963.
- [156] B. Poumellec, R. Cortes, G. Tourillon, and J. Berthon. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 164 :319–326, 1991.
- [157] R. C. Powell, J. L. Caslavsky, Z. Alshaiieb, and M. Bowen. Growth, characterization, and optical spectroscopy of  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}^{3+}$ . *J. Appl. Phys.*, 58(6) :2331, 1985.
- [158] M. Profeta. *Étude théorique des paramètres RMN  $^{17}\text{O}$  dans les solides cristallins et amorphes*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, décembre 2003.
- [159] R. J. Reeder, G. M. Lamble, and P.A. Northrup. XAFS study of the coordination and local relaxation around  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , and  $\text{Ba}^{2+}$  trace elements in calcite. *Am. Min.*, 84 :1049–1060, 1999.
- [160] J.J. Rehr. Excited state electronic structure and the theory of X-ray spectra. *J. Phys. Condens. Matter*, 15 :S647–S654, 2003.
- [161] J.J. Rehr and R.C. Albers. Theoretical approaches to X-ray absorption fine structure. *Reviews of Modern Physics*, 72(3) :621–654, 2000.
- [162] D. Reinen. Ligand-field spectroscopy and chemical bonding in  $\text{Cr}^{3+}$ -containing oxidic solids. *Structure and bonding*, 6 :30, 1969.

- 
- [163] A. Rogalev, J. Goulon, C. Goulon-Ginet, and C. Malgrange. Instrumentation developments for polarization dependent X-ray spectroscopies. In *Magnetism and synchrotron radiation*, pages 60–86. Springer, E. Beaurepaire and F. Scheurer and G. Krill and J.-K. Kappler edition, 2001.
- [164] S. Rossano, Ch. Brouder, M. Alouani, and M.-A. Arrio. Calculated optical absorption spectra of Ni<sup>2+</sup>-bearing compounds. *Phys. Chem. Minerals*, 27 :170, 2000.
- [165] L. R. Rossi and W. G. Lawrence. Elastic properties of oxide solid solutions : the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, 53(11) :604, 1970.
- [166] Ph. Sainctavit, J. Petiau, M. Benfatto, and C. R. Natoli. Comparison between XAFS experiments and multiple-scattering calculations in silicon and zincblende. *Physica B*, 158 :347–350, 1989.
- [167] K. Schmetzer. Zur Deutung der Farbensache blauer Saphire. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 8 :337–343, 1987.
- [168] K. Schmetzer and H. Bank. Explanations of the absorption spectra of natural and synthetic Fe- and Ti-containing corundums. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, 139(2) :216–225, 1980.
- [169] K. Schmetzer and H. Bank. The colour of natural corundum. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 2 :59–68, 1981.
- [170] K. Schmetzer, W. Berdesinski, and H. Bank. Über die Mineralart Beryll und Absorption Spektren. *Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft*, 23(1) :5–39, 1974.
- [171] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta. Cryst.*, A32 :751–767, 1976.
- [172] A.M. Shegeda and V. N. Lisin. Time-resolved photo-phonon spectroscopy of exchange coupled Cr<sup>3+</sup> pairs in ruby. arXiv :cond-mat/0309180v1, 2003.
- [173] D. M. Sherman. Molecular orbital (SCF-X $\alpha$ -SW) theory of metal-metal charge transfer processes in minerals. *Phys. Chem. Minerals*, 14 :355–363, 1987.
- [174] D. M. Sherman and T. D. Waite. Electronic spectra of Fe<sup>3+</sup> oxide hydroxides in the near IR to near UV. *Am. min.*, 70 :1262–1269, 1985.
- [175] J. Sinkankas. *Emerald and other beryls*. Prescott, Ariz., 1989.
- [176] O. Sipr, P. Machek, A. Simunek, J. Vackár, and J. Horák. X-ray-absorption near-edge structure of CuGaSe<sub>2</sub> and ZnSe : Experiment and theory. *Phys. Rev. B*, 56 :13151–13161, 1997.
- [177] G. Smith. Low-temperature optical studies of metal-metal charge-transfer transition in various minerals. *Canadian Mineralogist*, 15 :500–507, 1977.
- [178] J.A. Soininen and E.L. Shirley. Scheme to calculate core hole-electron interactions in solids. *Phys. Rev B*, 64 :165112–1, 2001.
- [179] M. Springborg. *Methods of electronic structure calculations*. Wiley, 2000.
- [180] J. Stöhr. *NEXAFS Spectroscopy*. Springer, 2 edition, 1996.
- [181] S. Sugano and M. Peter. Effect of configuration mixing and covalency on the energy spectrum of ruby. *Phys. Rev.*, 122(2) :381, 1961.

- [182] S. Sugano and Y. Tanabe. Absorption spectra of  $\text{Cr}^{3+}$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Journal of the Physical Society of Japan*, 13 :880, 1958.
- [183] M. Taillefumier, D. Cabaret, A.-M. Flank, and F. Mauri. X-ray absorption near-edge structure calculations with pseudopotentials. Application to K-edge in diamond and  $\alpha$ -quartz. *Phys. Rev. B*, 66 :195107, 2002.
- [184] Y. Tanabe and S. Sugano. On the absorption spectra of complex ions II. *Journal of the Physical Society of Japan*, 9 :766, 1954.
- [185] M. N. Taran, K. Langer, A.N. Platonov, and V. V. Indutny. Optical absorption investigation of  $\text{Cr}^{3+}$  ion-bearing minerals in the temperature range 77-797 K. *Phys. Chem. Minerals*, 21 :360–372, 1994.
- [186] Boon K. Teo. *EXAFS : basic principles and data analysis*. Springer Verlag, 1985.
- [187] C. Theil, J. van Elp, and F. Folkman. Ligand field parameters obtained from and chemical shifts observed at the Cr  $L_{2,3}$  edges. *Phys. Rev. B*, 59(12) :7931, 1999.
- [188] T. Thole, G. van der Laan, J. C. Fuggle, G. Sawatzky, R. C. Karnatak, and J.-M. Estava.  $3d$  X-ray absorption lines and the  $3d^9 4f^{n+1}$  multiplets of the lanthanides. *Phys. Rev. B*, 32(8) :5107–5118, 1985.
- [189] R. Tilley. *Colour and the optical properties of materials*. Wiley, 2000.
- [190] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane waves calculations. *Phys. Rev. B*, 43 :1993–2006, 1991.
- [191] J. P. van der Ziel. Spectrum of first nearest neighbor  $\text{Cr}^{3+}$  pairs in ruby. *Phys. Rev. B*, 9(7) :2846, 1974.
- [192] R.V. Vedrinskii, V.L. Kraizman, A.A. Novakovich, Ph.V. Demekhin, and S.V. Urazhin. Pre-edge fine structure of the  $3d$  atom K X-ray absorption spectra and quantitative atomic structure determinations for ferroelectric perovskite structure crystals. *J. Phys. :Condens. Matter*, 10 :9561–9580, 1998.
- [193] J.-L. Vignes, G. André, and F. Kapala. *Données sur les principaux produits chimiques métaux et matériaux*. Centre de Ressources Pédagogiques en Chimie, 7 edition, 1997.
- [194] F. Villain. *Techniques expérimentales en absorption X*. SESTEA Ecole thématique du CNRS, 2001.
- [195] M. Watanabe, T. Hirayama, M. Yoshinaka, K. Hirota, and O. Yamaguchi. Formation of the continuous series of solid solutions from powders prepared by hydrazine method : The system  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Materials research bulletin*, 31(7) :861–868, 1996.
- [196] G. A. Waychunas. Synchrotron radiation XANES spectroscopy of Ti in minerals : effects of Ti bonding distances, Ti valence, and site geometry on absorption edge structure. *Am. Min.*, 72 :89–101, 1987.
- [197] G. A. Waychunas, M.J. Apter, and G.E. Brown. X-ray K edge absorption spectra of Fe minerals and model compounds : near edge structure. *Phys. Chem. Minerals*, 10 :1–9, 1983.

- 
- [198] G. A. Waychunas, W. A. Dollase, and C. R. Ross. Short-range order measurements in MgO-FeO and MgO-LiFeO<sub>2</sub> solid solutions by DLS simulation-assisted EXAFS analysis. *Am. Min.*, 79 :274–288, 1994.
- [199] Zheng Wen-Chen. Explanation of the pressure-induced red shifts of <sup>2</sup>E-<sup>4</sup>A<sub>2</sub> transition line ions in the two sites of chrysoberyl. *Solid State Communications*, 98(2) :167–169, 1995.
- [200] Zheng Wen-Chen. Impurity displacement of Fe<sup>3+</sup> ion in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal. *Physica B*, 245 :119–122, 1998.
- [201] T. E. Westre, P. Kennepohl, J. G. DeWitt, B. Hedman, K. O. Hogson, and E. I. Solomon. A multiplet analysis of Fe K edges 1s → 3d pre-edge features of iron complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 119 :6297–6314, 1997.
- [202] L.T. Wille, P.J. Durham, and P.A. Sterne. X-ray absorption in ionic materials. *J. Physique C*, 47(8) :43, 1986.
- [203] M. Winterer. A data analysis program for material science. *J. Physique IV (Paris)*, 7(2) :243, 1997.
- [204] Z. Wu, D.C. Xian, C.R. Natoli, A. Marcelli, E. Paris, and A. Mottana. Symmetry dependence of X-ray absorption near edge structure at the metal K edge of 3d transition metal compounds. *Applied Physics letters*, 79(12) :1918, 2001.
- [205] R. W. G. Wyckoff. *Crystal Structures*, volume 2. Wiley, New York, 2<sup>nd</sup> edition, 1964.



## Résumé

Le résumé.

**Mots-clés:** chat, chien, puces.

## Abstract

In computational geometry many search problems and range queries can be solved by performing an iterative search for the same key in separate ordered lists. In Part I of this report we show that, if these ordered lists can be put in a one-to-one correspondence with the nodes of a graph of degree  $d$  so that the iterative search always proceeds along edges of that graph, then we can do much better than the obvious sequence of binary searches. Without expanding the storage by more than a constant factor, we can build a data-structure, called a fractional cascading structure, in which all original searches after the first can be carried out at only  $\log d$  extra cost per search. Several results related to the dynamization of this structure are also presented. Part II gives numerous applications of this technique to geometric problems.

Examples include intersecting a polygonal path with a line, slanted range search, orthogonal range search, computing locus functions, and others. Some results on the optimality of fractional cascading, and certain extensions of the technique for retrieving additional information are also included.

**Keywords:** cat, dog, flees.



